



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**TESE DE DOUTORADO Nº 98**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
HÍBRIDOS (PCHs E ORGANOARGILAS) COM  
APLICABILIDADE NA ADSORÇÃO DE FENOL,  
BENZENO E TOLUENO**

**Tese apresentada por:**

**SHEILA SILVA DOS SANTOS**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Vanda Porpino Lemos**

---

**BELÉM-PA  
2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

---

Santos, Sheila Silva dos, 1981-  
Síntese e caracterização de materiais  
híbridos (PCHs e Organoargilas) com  
aplicabilidade na adsorção de fenol, benzeno e  
tolueno / Sheila Silva dos Santos. - 2013.

Orientadora: Vanda Porpino Lemos.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do  
Pará, Instituto de Geociências, Programa de  
Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém,  
2013.

1. Esmeclita. 2. Geoquímica. I. Título.

CDD 22. ed. 549.6

---



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

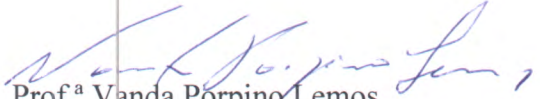
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS  
(PCHs E ORGANOARGILAS) COM APLICABILIDADE NA  
ADSORÇÃO DE FENOL, BENZENO E TOLUENO**

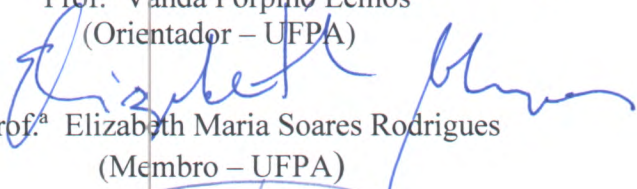
TESE APRESENTADA POR  
**SHEILA SILVA DOS SANTOS**


Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de  
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA


Data da Aprovação: 18 / 12 / 2013

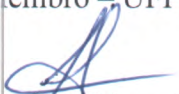
**Banca Examinadora:**

  
Prof.ª Vanda Porpino Lemos  
(Orientador – UFPA)

  
Prof.ª Elizabeth Maria Soares Rodrigues  
(Membro – UFPA)

  
Prof. José Augusto Martins Corrêa  
(Membro – UFPA)

  
Prof. Roberto de Freitas Neves  
(Membro – UFPA)

  
Prof. Luis Adriano Santos  
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho a minha Família, que é a base da minha vida e a minha querida amiga e orientadora Vanda Lemos, pela experiência e ensinamentos durante a realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por sua eterna bondade.

A meus queridos e amados pais Nilo Duarte e Natalina Santos, por serem meus guardiões e por terem me guiado pelo caminho certo, me ensinando os verdadeiros valores da vida.

A meu esposo Flávio e minha filha Yasmin, pelo incentivo, paciência, companheirismo amor e alegria.

A meus irmãos: Keyla, Soraya e Evandro pela amizade e carinho que têm comigo hoje e sempre.

A meus sobrinhos Alexandros, Allan e Kaleb pelos momentos de alegria.

A minha cunhada Socorro, por ter cuidado e ter dado carinho a minha filha enquanto eu estudava.

Um agradecimento em especial a minha orientadora, amiga e companheira Vanda Porpino, pelos ensinamentos, experiência, dedicação, confiança, paciência, incentivo, amizade durante a realização deste trabalho.

Ao CNPQ pelo incentivo financeiro.

Aos professores: Thomas Scheller, Marcondes Lima, Rômulo Angélica e José Augusto, em especial ao Seu Natalino e ao Laboratório de análises químicas onde a parte prática foi realizada.

A minhas amigas: Silvana Veloso, Leila, Milena, Cleida e Luciana, pela companhia, amizade e experiência.

E a todos aqueles que de alguma maneira participaram deste trabalho.

## RESUMO

Este estudo avalia o uso de argila do Estado do Acre de natureza esmectítica (argila original) como precursora na síntese de PCHs (Porous Clay Heterostructure) e na organofuncionalização com mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS-Arg) e aplicabilidade desses materiais como adsorventes de fenol, benzeno e tolueno em fase líquida. A síntese de PCHs envolve as seguintes etapas: preparação de organoargila com hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Argila); aumento do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) da organoargila usando o co-surfactante octilamina e adição concomitante de uma fonte de Si, como o tetraetilortosilicato (TEOS); lavagens com etanol em HCl, secagem a 60 ° C (PCH-60 A e B); calcinação a 500 ° C e 700 ° C (PCH 500 A/B e PCH 700), com a remoção do surfatante/co-surfactante e consequente substituição destas substâncias orgânicas por prótons que permanecem nas paredes das galerias de pilares de SiO<sub>2</sub> até novo tratamento porventura realizado no PCH. O material MPTS-Arg foi obtido a partir da intercalação de mercaptopropiltrimetoxisilano na argila original sob agitação durante 1 h (Arg-MPTS 1) e na argila original previamente tratada com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e sob agitação durante 2 h (Arg-MPOS 2). Os materiais (argila original, HDTMA-Argila, PCH-60, PCH-500/700 e MPTS-Arg) foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV/ EDS), espectroscopia de absorção molecular IV com transformada de Fourier (FTIR), técnicas de análises térmicas (DTA-TG) e análises texturais, como as medidas de área superficial específica (ASE<sub>BET</sub>, ASE<sub>Langmuir</sub>), volume total de poros (VTP) e diâmetro médio de poros (DMP). Caracterização complementar por ressonância nuclear magnética no estado sólido acoplada a espectrometria de massa (RMN-M AS) foi realizada para o PCH-500 A. Nos experimentos de adsorção de fenol, benzeno e tolueno foram utilizadas suspensões aquosas dos adsorventes contendo separadamente os adsorvatos. As concentrações de equilíbrio de fenol, tolueno e benzeno foram medidas por espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta, conforme método aceito e aplicado em outros estudos de adsorção. Foram obtidos os seguintes resultados: identificação do argilomineral esmectita na argila natural com espaçamento basal de 1,25nm; intercalação do HDTMA e do MPTS com expansão do  $d_{(001)}$  para 1,95nm (HDTMA-Arg 5) e 2,1nm (MPTS-Argila 1h). Após a modificação observou-se através da análise de EDS um decréscimo das concentrações dos elementos Na, Si e Al (%) nas posições interlamelares e aumento na concentração de C. O espectro <sup>29</sup>Si MAS NMR do PCH-500 A apresentou sinais químicos dos centro Q<sub>3</sub> Si(OSi)<sub>3</sub>OH e Q<sub>4</sub> Si(OSi)<sub>4</sub> que indicam a formação de sílica em sua estrutura. Os PCHs (60 e

500 A) foram classificados como mesoporosos, apresentando  $ASE_{BET}$  entre 417 a 446  $m^2 g^{-1}$  e volume total de poros ( $cm^3 g^{-1}$ ) = 0,367 - 0,369. O aumento da temperatura de calcinação do PCH 500 para 700 ° C (PCH 700) propiciou decréscimos em  $S_{BET}$  (305  $m^2 g^{-1}$ ) e diâmetro médio de poros (0.976 nm). Foi verificado a partir da avaliação das medidas dos diâmetro de poros em PCH 700 que 46% das medidas correspondem a microporos. No estudo do equilíbrio de adsorção foram obtidos os valores de  $K_L$  ( $L mg^{-1}$ ),  $K_F$  ( $L mg^{-1}$ ) e  $q_{max}$  ( $mg g^{-1}$ ) nos seguintes processos: (i) adsorção de fenol (1.40; 2.26 e 3.80) e tolueno (145, 7.18 e 135) em PCH-500 A; (ii) adsorção de benzeno (0.33, 41.49 e 69.81) em PCH 500 B; (iii) na adsorção de tolueno em argila-MPOS 1 (1.06, 118.9 e 146) e argila-MPOS 2 (2.1, 92 e 97); (iv) na adsorção de fenol (0.07, 0.48 e 4.44) e benzeno (0.11, 4.95 e 35.8) em HDTA-Arg 5, respectivamente. Os dados obtidos sobre a caracterização dos materiais indicaram que a formação dos PCHs propiciou grande aumento nas concentrações de Si e decréscimo nas concentrações de Al, Fe e outros elementos, devido à delaminação- exfoliação da esmectita original. Foi verificado que os materiais são mais adequados para adsorção de tolueno e benzeno do que fenol.

Palavras-chave: esmectita, PCHs, organoargilas, adsorção, benzeno, tolueno, fenol.

## ABSTRACT

This study evaluates the use of smectite from Acre/Brazil as a precursor in the synthesis of Porous Clay heterostructure and organofunctionalization with mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS-Arg) and applicability of these materials as adsorbents for phenol, benzene and toluene in the liquid phase. The synthesis of PCH involves the following steps: preparation of organoclay with hexadecyltrimethylammonium (HDTMA-clay); it increases the basal spacing ( $d_{001}$ ) of organoclay using the co-surfactant octylamine and concomitant addition of a source of Si, such as tetraethylorthosilicate (TEOS), washing with HCl in ethanol and drying at 60 ° C (PCH-60 A and B); calcination at 500 ° C and 700 ° C (PCH 500 A /B and PCH 700) by removing the surfactant / co-surfactant and subsequent replacement of these organic substances by protons that remain on the walls of galleries SiO<sub>2</sub> pillars to new treatment perhaps held at PCH. The material MPTS-Arg was obtained from the intercalation of the original clay with mercaptopropyltrimetoxisilano stirring for 1 h (MPTS Arg-1) and the original clay pre-treated with HCl 1 mol L<sup>-1</sup> and stirred for 2 h (Arg-MPOS 2). The materials (clay original HDTMA-Clay, PCH-60, Arg-PCH-500/700 and MPTS) were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled to X-ray spectroscopy and energy dispersive (SEM / EDS), molecular absorption spectroscopy with Fourier transform IR (FTIR), thermal analysis techniques (DTA\_TG) and textural analyzes, such as specific surface area measurements (ASE BET, ASE<sub>Langmuir</sub>), total pore volume (TPV) and average pore diameter (APD). Additional characterization by nuclear magnetic resonance in solid coupled to mass spectrometry (NMR-MAS) was conducted for the PCH-500 A. In the experiments adsorption of phenol, benzene and toluene were used aqueous suspensions containing adsorbents of the separately adsorbates. The equilibrium concentrations of phenol, toluene and benzene were measured by molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet region, as accepted method is applied in other adsorption studies. We obtained the following results: identification of smectite clay minerals in natural clay with basal spacing of 1.25 nm; intercalation of HDTMA and MPTS with expansion of  $d_{001}$  to 1.95 nm (HDTMA-Arg 5) and 2.1 nm (MPTS Clay-1h). After modification was observed by EDS analysis a decrease of the concentrations of elements Na, Si and Al (%) and the increase in interlayer positions concentration C. The <sup>29</sup>Si MAS NMR spectrum of the PCH A-500 showed signs of chemical center Q3 Si (OSi)<sub>3</sub>OH and Q4 Si(OSi)<sub>4</sub> indicate that the formation of silica in its structure. The PCHs (60 and 500 A) were classified as mesoporous,



with ASE BET between 417-446 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and total pore volume (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) = 0.367 to 0.369. Increasing calcination temperature of 500 to 700° C PCH (PCH 700) provided decrease in S<sub>BET</sub> (305 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) and average pore diameter (0976 nm). It was found from the evaluation of the measures of pore diameter at 700 PCH that 46 % of the measurements correspond to micropores. The adsorption process obtained values for K<sub>L</sub> (mg L<sup>-1</sup>), K<sub>F</sub> (mg L<sup>-1</sup>) and q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>) in the following cases : (i) adsorption of phenol (1.40, 2.26 and 3.80) and toluene (145, 18.7 and 135) in the PCH- 500 , (ii) adsorption of benzene (0.33 , 41.49 and 69.81) in PCH 500 B (iii) in toluene adsorption MPTS-Argila 1h (1.06 , 118.9 and 146) and MPTS-Argila 2h (2.1 , 92 and 97) , (iv) adsorption of phenol (0.07, 4.44 and 12.48 ) and benzene (12.11, 4.95 and 35.8) in HDTMA-Arg 5, respectively. The data on the characterization of the materials indicated that the formation of PCH caused a large increase in the concentrations of Si and decrease in the concentrations of Al, Fe and other elements due to delamination - exfoliation of smectite original. It was verified that the materials are most suitable for the adsorption of toluene and benzene to phenol.

Keywords: smectite, PCH, organoclays, adsorption, benzene, toluene, phenol.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

## PARECER


### Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de SHEILA SILVA DOS SANTOS

A banca examinadora da Tese de Doutorado de SHEILA SILVA DOS SANTOS, intitulada "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS (PCHs E ORGANOARGILAS) COM APLICABILIDADE NA ADSORÇÃO DE FENOL, BENZENO E TOLUENO", composta pelos Professores Doutores **Vanda Porpino Lemos** (Orientadora-UFPA), **Elizabeth Maria Soares Rodrigues** (UFPA), **José Augusto Martins Corrêa** (UFPA), **Roberto de Freitas Neves** (UFPA) e **Luis Adriano Santos do Nascimento** (UFPA), após a apresentação oral e arguição do candidato, emite o seguinte parecer:

A candidata apresentou uma contribuição importante ao conhecimento sobre a síntese de materiais híbridos (PCHs e Organoargilas), mostrou bastante segurança durante a exposição de seu trabalho, com uma apresentação clara e bem estruturada, demonstrando conhecimento sobre o tema abordado. Na arguição, a candidata defendeu bem a sua Tese, respondendo as questões a contento. O documento apresenta três artigos submetidos e revistas científicas, e por isso apresentam pontos passíveis de sofrerem alterações até a sua aprovação final.


Com base no exposto, a banca examinadora decidiu, por unanimidade, aprovar a Tese de Doutorado.


Belém, 18 de dezembro de 2013.

  
Prof. Dr. Vanda Porpino Lemos  
(Orientador-UFPA)

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elizabeth Maria Soares Rodrigues  
(Membro-UFPA)

  
Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa  
(Membro-UFPA)

  
Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves  
(Membro-UFPA)

  
Prof. Dr. Luis Adriano Santos do Nascimento  
(Membro-UFPA)