



**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

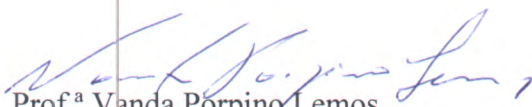
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS  
(PCHs E ORGANOARGILAS) COM APLICABILIDADE NA  
ADSORÇÃO DE FENOL, BENZENO E TOLUENO**

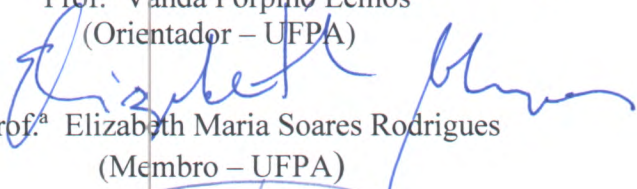
TESE APRESENTADA POR  
**SHEILA SILVA DOS SANTOS**


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


Data da Aprovação: 18 / 12 / 2013

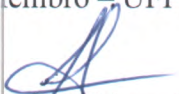
**Banca Examinadora:**

  
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.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Esquema de uma argila 2:1 pilarizada .....	07
Figura 3.4.1- Formação de PCHs .....	08
Figura 3.4.2- Estrutura do PCH .....	09
Figure 4.1- XRD patterns of original clay, organoclay (original clay after treatment with HDTMA <sup>+</sup> ) and PCH at T= 500 ° C (PCH 500) .....	20
Figure 4.2. Scanning electron micrographs of PCH 60 and PCH 500 .....	21
Figure 4.3- <sup>29</sup> Si MAS NMR spectra for PCH 500 .....	22
Figure 4.4 FTIR spectra for original clay and PCH 500 .....	23
Figure 4.5-TG and DTG curves for original clay, PCH 60 and PCH 500 .....	24
Figure 4. 6. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distributions for clay original and PCH 500 .....	26
Figure 4.7. Adsorption isotherms of phenol and toluene onto PCH 500 .....	28
Figura 5.1. DRX das amostras: Argila natural, Arg-HDTMA 1, Arg-HDTMA 4 e Arg-HDTMA 5 .....	40
Figura 5. 2. Microscopia eletrônica de varredura das amostras (MEV): argila natural (a) e HDTMA-arg 5 (b) .....	42
Figura 5.3. Espectros de infravermelho das amostras: Argila natural (a) e HDTMA-arg 5 (b). .....	43
Figura 5. 4: Isotermas de adsorção do fenol e benzeno em HDTMA-arg 5. ....	44
Figura 6.1. DRX da argila original em espécies orientadas secas ao ar (AD), em atmosfera de etileno glicol (Gly) e aquecida a 500 ° C .....	55
Figura 6.2. DRX obtidos a partir da microanálise das amostras de argila natural, MPTS-Argila 1h e MPTS-Argila 2h .....	56
Figura 6.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: argila natural (A) e argila modificada com MPTS-Argila 1h .....	58
Figura 6.4. Isotermas de adsorção do tolueno em MPTS-Argila 1h e MPTS-Argila 2h .....	59

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 4.1. Análise elementar (%) das amostras de argila original, organoargilas e PCHs .....	22
Tabela 4. 2.Características texturais da argila original e PCH .....	25
Tabela 4.3.Parametro de adsorção do fenol e tolueno em PCH 500 a partir da descrição dos equilíbrios pelos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich.....	27
Tabela 5.1 Análise elementar (%) das amostras: Argila-natural (a) e HDTMA-arg 5 (b) .....	41
Tabela 5.2. Parametros de adsorção do fenol e benzeno em HDTMA-arg 5 a partir do ajuste dos dados experimentais de adsorção pelos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich .....	44
Tabela 6.1. Análise elementar (%) das amostras: Argila-natural, MPTS-Argila 1h e MPTS-Argila 2h .....	57
Tabela 6.2. Parametro de adsorção do tolueno em MPTS-Argila 1h e MPTS-Argila 2h em relação aos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich .....	59

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iv
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
<b>RESUMO</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	viii
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	x
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	02
2.1 OBJETIVO GERAL.....	02
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	03
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	03
3.1 ARGILOMINERAIS .....	03
3.2 ORGANOARGILAS .....	05
3.3 ARGILAS PILARIZADAS.....	06
3.4 PCHS .....	08
3.5 CONTAMINANTES ORGÂNICOS .....	09
3.5.1 Fenol .....	10
3.5.2 Benzeno.....	10
3.5.3 Tolueno .....	11
<b>4. SYNTHESIS OF POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES AND APPLICABILITY IN PHENOL AND TOLUENE ADSORPTION</b> .....	12
<b>5. ADSORÇÃO DE FENOL E BENZENO EM MONTMORILONITA MODIFICADA COM BROMETO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO</b> .....	32
<b>6. ADSORÇÃO DE TOLUENO EM ESMECTITA MODIFICADA COM 3-MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO</b> .....	47
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	62
<b>8. REFERENCIAS</b> .....	64

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas vem sendo sintetizados vários materiais híbridos com capacidade de interagir com diversas espécies como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas, metaloporfirinas ou ftalocianinas (Airoldi, e Fonseca 2003). Entre os materiais híbridos sintetizados destacam-se os PCHs (Chmielarz et al., 2009; Benjelloun et al., 2001; Galarneau et al., 2001; Pálkova et al., 2009), argilas modificadas com surfatantes iônicos, como o cátion hexadeciltrimetilamônio (HDTMA<sup>+</sup>) e não iônicos, como o tritom e com agentes silanos, como o mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS) (Moraes et al., 2011).

PCHs são novos materiais obtidos a partir de minerais argilosos com diferentes composições químicas, possuem muitas características favoráveis, como sua elevada área superficial (400 – 900m<sup>2</sup>), elevada capacidade de adsorção e elevada taxa de transferência de massa. Este material foi obtido primeiramente por Galarneau et al, a partir de fluohectorita, com elevada densidade nas camadas da argila mineral, utilizando um processo in situ de automontagem para gerar sílica mesoporosa dentro das galerias da argila.

A síntese de PCH ocorre com a expansão da intercamada da argila através da introdução de uma longa cadeia do surfactante catiônico quaternário de amônio por uma reação de troca iônica, seguido da adição de um cosurfactante neutro de amina, intercalado nos sítios da argila de partida, formando uma estrutura micelar. Subsequentemente os pilares de sílica são formados in situ pela adição do tetraetilortosilicato (TEOS), que é a fonte de silício polimerizada. A modificação da fonte polimerizada permite o controle da acidez dentro das galerias. Através da calcinação de 450° a 700°C, os surfactantes são removidos do sólido e substituídos por prótons. Estes prótons permanecem anexados no PCH para neutralizar as cargas negativas nas folhas das argilas. A presença dos prótons no PCH proporciona modificação com cátions diferentes, a fim de otimizar a capacidade de adsorção e aumentar a capacidade global do catalisador (Benjelloun et al., 2001).

Organoargilas como a HDTMA-Argila podem ser obtidas a partir de tratamentos da argila precursora com quantidade do surfactante compreendida entre 0,05 a 4 vezes a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila e a do tipo MPTS-Arg foi obtida pela primeira vez por Mercier & Detellier 1995, a partir de lixiviação dos cátions interlamelares da argila original, seguida da intercalação com MPTS por condensação.

Neste estudo foi testado o uso de uma argila do estado do Acre, como material de partida na preparação de PCHs, HDTMA-Argila e MPTS-Arg que foram caracterizados por difração de raios- X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada

de Fourier e microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva (MEV/EDS).  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, curvas TG-DTG e propriedades texturais (BET área superficial, Langmuir área superficial, volume de poros e tamanho de poros). Os PCHs e organoargilas foram avaliados como adsorventes de contaminantes orgânicos, como o fenol, benzeno e tolueno. Os experimentos de adsorção foram realizados a partir da fase líquida aquosa, conforme procedimentos adotados em estudo anterior (Koh e Dixon, 2001; Dabowski et al., 2005; Yan et al., 2009). A viabilidade, eficiência e espontaneidade dos processos de adsorção foram investigadas a partir dos parâmetros de adsorção obtidos na descrição do equilíbrio nas interfaces sólidas/soluções, com base nos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

Fenol foi escolhido devido a seus efeitos tóxicos na saúde em concentrações muito baixas. Fenóis em solo e água subterrânea são derivados de processos bio-geoquímicos naturais ou têm suas origens em materiais antropogênicos, como misturas de pesticidas. A ingestão dessa água contaminada causa no corpo humano a degeneração da proteína, a erosão do tecido, e a paralisia do sistema nervoso central e também danos do rim, fígado e pâncreas (Vidic et al., 1993).

O benzeno e o tolueno foram usados como adsorbatos, pois pertencem à classe de compostos orgânicos voláteis (COVs), que são aplicados em muitos campos diferentes, tais como a indústria de plásticos e solventes de limpeza a seco, são frequentemente encontrados em resíduos municipais e industriais, pode facilmente contaminar o solo e as águas subterrâneas, são poluentes atmosféricos, 9-10 participam de reações na atmosfera com outros poluentes, contribuindo para a formação de ozônio troposférico chamando-os de ozônio precursor (Izquierdo et al., 2013; Rodenas et al., 2005).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

✓ Utilizar a argila do Estado do Acre de natureza esmectítica como precursora na síntese de materiais híbridos mesoporosos, como PCHs (Porous Clay Heterostructures) e organoargilas a partir de tratamento da argila esmectita com o cátion orgânico hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Arg) e com um agente sililante, como mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS-Argila); Avaliar os materiais mesoporosos produzidos

como adsorventes de contaminantes orgânicos, como benzeno, tolueno e fenol em fases líquidas.

## 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Efetuar a síntese de PCHs a partir da sequência: intercalação de esmectita sódica com HDTMA; aumento do espaço interlamelar via adição de um cosurfactante e formação concomitante de pilares de sílica a partir de uma fonte de silício; obtenção de PCHs em baixa temperatura (PCH 60) e calcinado em  $T= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (PCH 500 e PCH 700).
- Caracterizar o PCH 500 especialmente com base em suas propriedades texturais (BET área superficial, Lagmuir área superficial, volume de poros e tamanho de poros) e sinais químicos do espectro  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR.
- Avaliar o uso do PCH 500 na adsorção de fenol e tolueno em fase líquida.
- Caracterizar as organoargilas HDTMA-arg formadas como produtos intermediários na síntese de PCHs e avaliar os seus usos como adsorventes de fenol e benzeno em fase líquida.
- Efetuar intercalação da argila original com o mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS-Argila) a partir de simplificação do método original indicado na literatura.
- Avaliação o uso de organoargilas MPTS-Argila com tempos de reação de 1h e 2 h na adsorção de tolueno em fase líquida.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

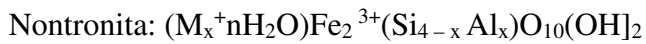
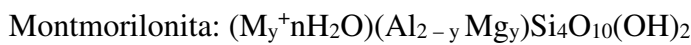
### 3.1. ARGILOMINERAIS

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e são constituídos quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídos por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros materiais residuais e minerais amorfos (Souza, 1989).

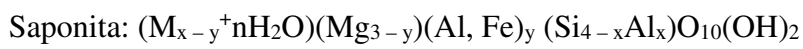
Estes argilominerais apresentam estruturas favoráveis à expansão, sendo formadas por duas folhas de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedro  $\text{AlO}_6$  central. Essas folhas são unidas entre si através dos oxigênios comuns formando camadas.

As esmectitas podem sofrer substituições isomórficas nas posições tetraédricas e octaédricas. Substituições de íons de mesma valência são comuns na posição octaédrica, de acordo com tais substituições as esmectitas classificam-se segundo Brindley, 1980 em:

a) **Dioctaédricas:** quando somente dois terços das posições são preenchidas, sendo neste caso as mais importantes:



b) **Trioctaédricas:** quando todas as posições octaédricas encontram-se preenchidas, onde estão incluídas:



A montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela  $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . Possui uma carga negativa na superfície que pode ser substituída isomorficamente. Ela é naturalmente balanceada pelos cátions inorgânicos trocáveis, tais como o  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , que são geralmente hidratados na presença de água, podendo expandir ou não (Luna e Schuchardt 1999). As que expandem em presença da água, possuem o sódio como cátion preponderante e têm a propriedade específica de aumentar até vinte vezes o volume da argila seca.

Elas adsorvem água na forma de esferas de hidratação dos cátions  $\text{Na}^+$  intercalados e são altamente hidrofílicas, enquanto que, as que não incham na presença de água são geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas (Luna e Schuchardt 1999).

Possuem partículas com formato de placas ou lâminas, tendo tamanhos que podem variar de  $2\mu\text{m}$  tamanhos bastante pequenos como  $0,1\mu\text{m}$  em diâmetro, apresentando tamanho médio de  $0,5\mu\text{m}$ .

Atualmente as argilas esmectíticas têm sido usadas em inúmeras aplicações como, por exemplo: fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes,



agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. Esta vasta variedade de aplicações se dá em decorrência das propriedades importantes que estes compostos apresentam, como: inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais, etc (Paiva et al., 2008).

### 3.2. ORGANOARGILAS

De acordo com Coelho et al. 2007, uma área de pesquisa extremamente ativa atualmente na Química das Argilas é a que trata de aspectos fundamentais relacionados às interações entre argilominerais, especialmente com basais expansivos (hospedeiro) e compostos orgânicos intercalados entre as camadas 2:1 expansíveis (hóspede).

Esta intercalação dá origem as organoargilas, que são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913. A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (Paiva et al. 2008).

A síntese de organoargilas pode ser feita por vários métodos como: i) adsorção de espécies orgânicas nos poros de um suporte, ii) construção de moléculas orgânicas em várias etapas dentro dos poros de um suporte, iii) imobilização do grupo com a funcionalidade desejada no suporte pela formação de ligação covalente e iv) síntese direta formando um produto final (Airoidi e Fonseca, 2003).

Dentre os métodos mais utilizados para os silicatos estão a síntese de silicatos híbridos inorgânico-orgânicos por reações que partem de uma matriz precursora, na qual um agente orgânico modificador é incorporado à superfície do material e/ou no espaço interlamelar, ou ainda, através do método sol-gel, no qual a fase inorgânica, quando formada, passa a incorporar simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura (Airoidi e Fonseca, 2003).

A inserção de grupos orgânicos faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas.

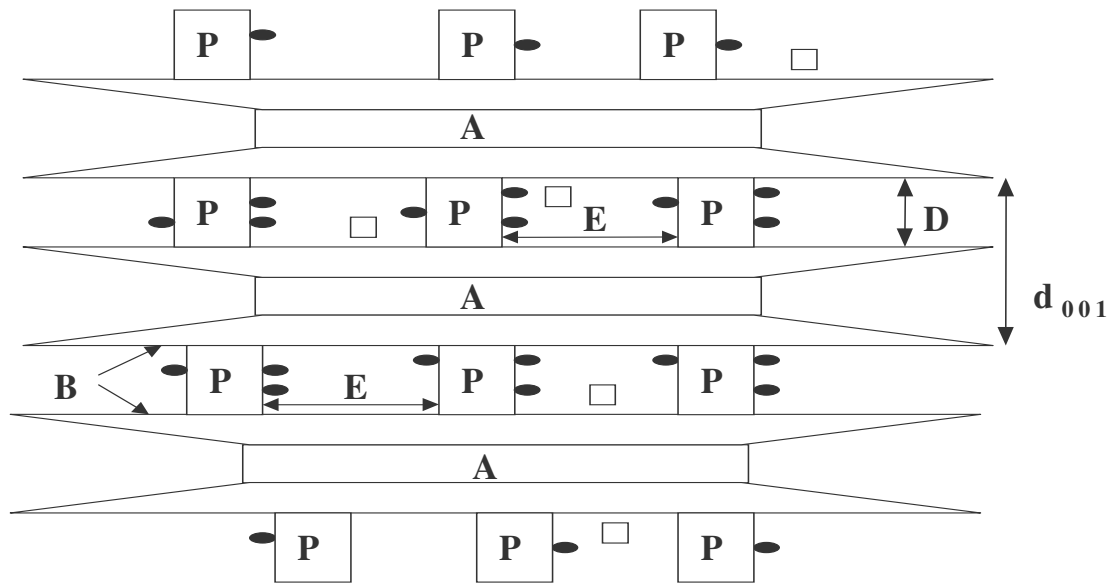
Dentre essas aplicações têm-se: adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes de solos, remoção de vários contaminantes orgânicos, utilização no tratamento de águas contaminadas, no tratamento de efluentes industriais etc (Valenzuela, 2001).

Ultimamente, muitos trabalhos vindo sendo desenvolvidos com o uso das organoargilas, como por exemplo: Silva (2007) preparou argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio, Cabral (2009) sintetizou e caracterizou argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção do cromo, Airoidi (2009), utilizou esmectitas modificadas com mercaptopropiltrimetoxisilano e aminopropiltriethoxisilano na adsorção de mercúrio, entre outros.

### 3.3. ARGILAS PILARIZADAS

Se as posições interlamelares das organoargilas forem intercaladas com polihidroxicações de Al, Si, Ti, Zr, etc. e em seguida efetuada calcinação em temperaturas na faixa de 400 a 650°C obtêm-se pilares constituídos pelos respectivos óxidos desses elementos, sendo os materiais produzidos denominados de argilas pilarizadas aplicadas em catálise e em processos de adsorção (Pinnavaia et al., 1986; Pergher *et al.*, 1999; Kloprogge, 1998; Guerra, 2006)

A figura 3.1 mostra esquematicamente uma argila do tipo 2:1 pilarizada. Entre as camadas elementares 2:1 (A) aparecem os pilares (P) que mantém estas camadas separadas a uma distância D. O espaçamento basal ( $d_{001}$ ) é a distância entre as bases de duas camadas contínuas separadas pelos pilares. Estes pilares são grandes cátions que foram introduzidos na argila por troca catiônica com os cátions interlamelares naturais da argila. Os cátions interlamelares da argila que não são trocados continuam no espaço interlamelar (B) e estão representados na figura como cátions de troca residual. Os pilares possuem grupos funcionais (●) que lhes dão certas propriedades catalíticas e estão separados por uma distância interplanar (E).



**A** – Lâmina elementar 2:1

**B** – Espaço interlamelar

**P** – Unidade pilarizante

**D** – Distância entre as lâminas

**d<sub>001</sub>** – Espaçamento basal

**E** – Distância entre os pilares–

• Grupo funcional

– Cations trocáveis residuais

Figura 3.1- Esquema de uma argila 2:1 pilarizada (Pergher *et al*, 1999).

O processo de pilarização consiste basicamente, na intercalação de complexos catiônicos, seguida de calcinação. Complexos catiônicos inorgânicos podem ser obtidos pela hidrólise de metais do grupo 13 ou de metais de transição. Vários cátions são relatados na literatura como agentes pilarizantes, como por exemplo, Al, Ti, Zr, Si e Fe (Leite,1999).

A partir dos resultados obtidos por Barrer e MacLoed em 1955, onde utilizaram moléculas orgânicas na pilarização com argilas esmectitas, muitos estudos foram desenvolvidos utilizando uma variedade de óxidos inorgânicos – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brindley e Sempels, 1977), ZrO<sub>2</sub> (Yamanaka e Brindley, 1979), TiO<sub>2</sub> (Yamanaka et al., 1987, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pinnavaia, 1985), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bellaloui et al., 1990), SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> (Yamanaka e Hattori., 1988), e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> (Occelli, 1985, Sterte e Shabtai, 1987). Tais estudos mostraram a eficiência na produção de sólidos pilarizados com elevada área específica, os quais poderiam ser utilizados como catalisadores, suporte para catalisadores, peneiras moleculares, adsorventes e sensores.

Entretanto a estrutura das argilas pilarizadas não apresenta elevada estabilidade térmica e com isso sua aplicação se limita apenas a processos em média e baixas temperaturas (Chmielarz et al., 2009).

### 3.4. PCHs

As argilas pilarizadas podem ser organofuncionalizadas com 3-mercaptopropyl-trimethoxysilan ( $\text{SH-C}_3\text{H}_6\text{-Si (OCH}_3)_3$ ) e os grupos SH são ligados aos pilares interlamelares de Si - O - Si, Ti - O - Ti, etc., obtendo-se heteroestruturas de materiais porosos conhecidas como PCHs (porous Clay heterostructures) (Diaz et al., 2007; Mercier et al., 1997; Benjelloun et al., 2001).

A primeira síntese de PCHs foi feita em 1995, por Galarneau et al, o qual propôs uma maneira diferente de obter materiais com elevada estabilidade térmica a partir de argilas catiônicas (Chmielarz et al, 2009).

A metodologia proposta por Galarneau et al, segue os passos: a) surfactantes catiônicos e co-surfactantes são intercalados no espaço interlamelar da argila, formando estruturas micelares; b) em seguida pilares de silício são criados por polimerização in-situ a partir de uma fonte de silício em torno das estruturas micelares, c) os agentes orgânicos são removidos do material através de calcinação, produzindo materiais com alta área superficial e formando estruturas micro e mesoporosas. Esta nova classe de materiais foi denominada de heteroestruturas de materiais porosos (Porous Clay Heterostructures - PCHs). A Figura 3.4.1 mostra o processo de formação das heteroestruturas (Chmielarz et al., 2009) e a Figura 3.4.2 mostra a estrutura do PCH (Nunes et.al., 2011).

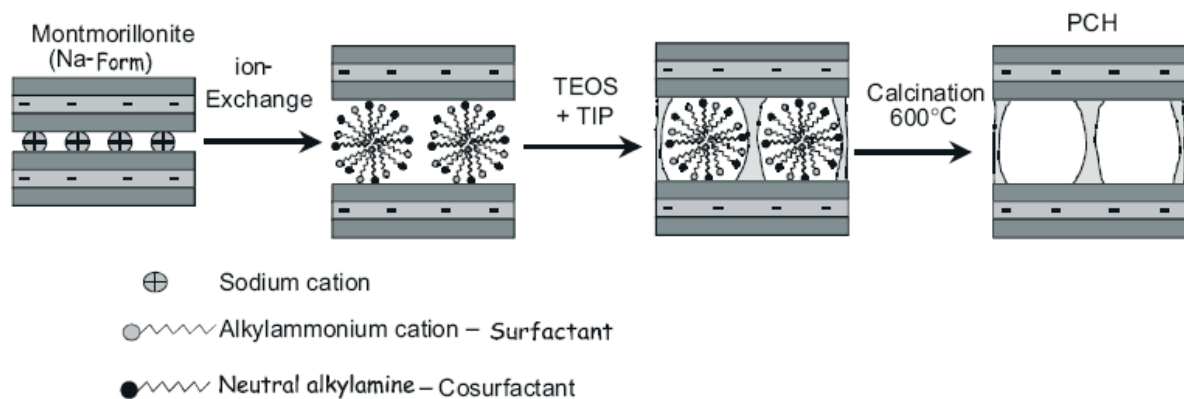


Figura 3. 4. 1 Formação de PCHs

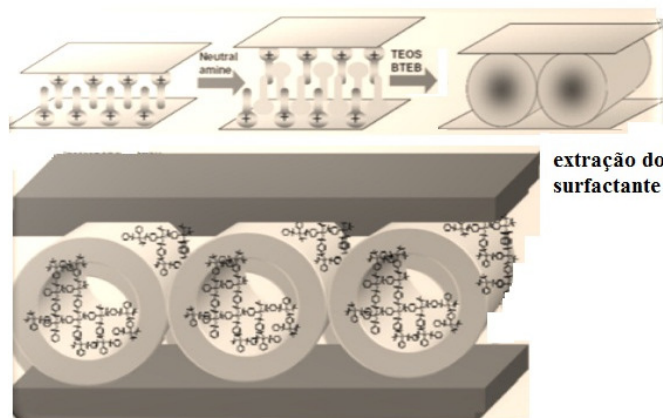


Figura 3.4.2- Estrutura do PCH (Nunes et. al., 2011).

Por apresentarem tais características e poderem ser sintetizados a partir de uma variedade de minerais de argila com diferentes composições químicas, estes compostos tem recebido atenção especial para o uso como catalisadores potenciais e adsorventes (Pálková et al., 2009).

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos a respeito desses materiais como, por exemplo: Chmielarz et al., 2009 sintetizou e caracterizou PCHs a partir da montmorilonita intercalados com pilares de silício e titânio; Zhu, 2009 utilizou PCHs na adsorção de compostos orgânicos voláteis; Velázquez, 2007 utilizou os PCHs na adsorção de soluções contendo fenol e diclorofenóis; entre outros.

O método mais utilizado para obtenção dos PCHs é o chamado método direto, onde no final da síntese o cátion orgânico é removido do sistema de poros através de uma calcinação. Existe outro método, no entanto significativamente menos popular, onde a extração do cátion orgânico é feita através da preparação de solventes adequados. Este mecanismo de degradação térmica dos surfactantes orgânicos é muito complexo e ainda não é totalmente reconhecido (Chmielarz, 2009).

Dentro do grupo dos minerais de argila, as esmectitas têm sido as mais utilizadas na preparação de organo-argilas, argilas pilarizadas, PCHs (Porous Clays Heterostructures) e outros materiais porosos.

### 3.5 CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Os maiores problemas relacionados aos contaminantes orgânicos são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes mais solúveis e móveis da fração

da gasolina, dentre os quais se destacam o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). O benzeno é o mais tóxico, podendo provocar câncer quando em condições de exposição crônica, principalmente devido à exposição por via respiratória (Baird, 2002).

### 3.5.1 Fenol

O fenol é um composto sólido de cor branca e aparência cristalina, fórmula molecular  $C_6H_5OH$ , massa molar  $94,11 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade  $1,07 \text{ g mL}^{-1}$ , ponto de fusão  $40,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , ponto de ebulição  $181,7 \text{ }^\circ\text{C}$  e solubilidade em água a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  igual a  $8,3 \text{ g}$  para  $100 \text{ g}$  de água. Apresenta momento dipolar igual a  $1,7 \text{ D}$  e constante ácida ( $\text{pK}_a$ )  $9,95$ . É uma molécula com diâmetro igual a  $0,62 \text{ nm}$ , quando considerada esférica. A presença de grupos hidroxilas confere aos fenóis a capacidade de formar ligações de hidrogênio, o que dá aos mesmos pontos de ebulição acima de compostos orgânicos de massas moleculares próximas (CONAMA, 2005; Solomons, 2002).

O fenol é liberado ao ar por sistemas de ventilação em tanques de armazenamento, durante o carregamento para transporte, por motores de veículos e combustão de madeira e carvão. Estima-se que no Brasil cerca de  $64 \text{ kg}$  de fenol são lançados na atmosfera nas proximidades de termelétricas movidas a carvão. O lançamento de efluentes por indústrias que usam a substância pode contaminar a água. Efluentes domésticos e hospitalares também podem conter o composto devido ao seu uso como agente desinfetante (CETESB, 2013).

### 3.5.2 Benzeno

Nas condições normais de temperatura e pressão, o benzeno ( $C_6H_6$ ) é um líquido incolor. Possui odor característico, ponto de ebulição relativamente baixo ( $80,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e uma elevada pressão de vapor, o que provoca a sua rápida evaporação à temperatura ambiente. É altamente inflamável e pouco solúvel em água, mas miscível com a maioria dos outros solventes orgânicos (Solomons, 2002).

A exposição humana ao benzeno deve-se principalmente à poluição atmosférica. Em ambientes externos, a principal fonte é o uso da gasolina como combustível e, em ambientes internos, a fumaça do cigarro. A ingestão pela água contribui apenas com quantidades muito pequenas (Fernandes et al., 2002).

Com relação aos efeitos sobre os seres humanos, pode ser dito que o benzeno provoca diversos efeitos nocivos à saúde. O efeito mais comumente descrito é a depressão da medula levando à anemia, ocorrendo aumento da incidência dessas doenças com o aumento dos níveis de exposição. O benzeno é também reconhecido como carcinogênico para os seres humanos (Fernandes et al., 2002). Os estudos epidemiológicos demonstram relação causal entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de leucemia. Existe também a possibilidade de relação entre a exposição ao benzeno e a produção de linfoma e mieloma, mas os estudos não são ainda definitivamente conclusivos (Zamora e Tiburtius, 2004).

### 3.5.3 Tolueno

Tolueno é o nome usual do metil-benzeno ( $C_7H_8$ ). É um líquido incolor, volátil, com pressão de vapor de 3,82 kPa, inflamável e explosivo no ar. O produto comercial possui pequenas quantidades de benzeno. Não reage com soluções diluídas de ácidos e bases e não é corrosivo. O tolueno é derivado de frações do petróleo contendo metil-ciclo hexano desidrogenadas cataliticamente. A purificação do tolueno pode ser feita por destilação azeotrópica com hidrocarbonetos parafínicos, hidrocarbonetos naftênicos ou álcool. Devido à existência de vários métodos de produção, a faixa de variação do grau de impurezas é ampla (Solomons, 2002).

As principais fontes de liberação de tolueno para o ambiente são as emissões pelos veículos automotores e sistemas de exaustão de aeronaves, manipulação de gasolina, derramamentos e a fumaça do cigarro. A proporção entre essas fontes varia de país a país, contaminando a biosfera, mais especificamente a troposfera. A vida média do tolueno varia desde alguns dias até diversos meses. É tipicamente um problema de poluição atmosférico (CETESB, 2013).

Com relação aos efeitos observados diretamente sobre os seres humanos, a ação primária do tolueno é sobre o sistema nervoso central. Pode causar excitação ou depressão, com euforia na fase de indução, seguida de desorientação, tremores, desânimo, alucinações, convulsões e coma. Pode também causar anomalias transitórias nas atividades enzimáticas no fígado e problemas renais (Unesp, 2013).

## **CAPÍTULO 4**

# **SYNTHESIS OF POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES AND APPLICABILITY IN PHENOL AND TOLUENE ADSORPTION.**

Autores:

Sheila Silva dos Santos

Vanda Porpino Lemos

Ozeias Vieira Monteiro Júnior

Kelly Silva Oliveira

Ryan Maurício A. Rodrigues

Marta Helena Tavares



## Submission

Authors	Sheila Silva dos Santos
Title	SYNTHESIS OF POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES AND APPLICABILITY IN PHENOL AND TOLUENE ADSORPTION
Original file	<a href="#">BJCE-3119-126493-632317-1-SM.DOCX</a> 2013-11-13
Supp. files	<a href="#">BJCE-3119-126493-632650-1-SP.DOCX</a> 2013-11-14 <a href="#">ADD A SUPPLEMENTARY FILE</a>
Date submitted	November 13, 2013 - 10:28 AM
Section	Articles

## Status

Status	In Review
Initiated	2013-11-13
Last modified	2013-11-14

## SYNTHESIS OF POROUS CLAY HETEROSTRUCTURES AND APPLICABILITY IN PHENOL AND TOLUENE ADSORPTION

S. S. dos Santos\*, V. P. Lemos, O. V. M. Junior, K. S. Oliveira, R. M. A. Rodrigues, M.  
H. T. Pinheiro.

*Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa,  
Campus Guamá. CEP 66075-110, Belém-PA, Phone: (31) (91) 3201 8737.*

*E-mail: sheilasantos\_ufpa@yahoo.com.br*

### 4.1 ABSTRACT

This study evaluates the use of clay soil, from Acre Brazil, as parent clay for synthesis of porous clay heterostructures (PCH) and its applicability in the adsorption of phenol and toluene in aqueous medium. PCH at 500 °C (PCH 500) was characterized by XRD, <sup>29</sup>Si MAS NMR, FTIR, SEM-EDS, TG-DTG and textural properties. PCH 500 presents:  $d(001) = 25$  nm, resonance maxima, with chemical shift between -100 to -110 ppm, decomposition of organic compounds at 700 °C;  $S_{BET} = 446 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $TPV_{BJH} = 0.367 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $APZ_{BJH} = 9.89\text{--}12.75$  nm. The following parameters were obtained for the adsorption of phenol and toluene:  $K_L = 1.40$  and  $2.26 \text{ L mg}^{-1}$ ,  $q_{max} = 7.18$  and  $135 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $R_L = 0.04\text{--}0.22$  and  $0.03\text{--}0.15$ , and  $\Delta G^\circ = -20.2$  and  $-30.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively. Physicochemical adsorption processes of phenol and toluene on mesoporous PCH were very favorable and spontaneous.

**Keywords:** smectite, mesoporous clay, adsorption, phenol, toluene

### 4.2 INTRODUCTION

Porous clay heterostructures (PCHs) are new materials obtained from a number of clay minerals with different chemical composition and various layer charges (Palková et al., 2009; Chmielarz et al., 2009), having many favorable characteristics, such as large surface area ( $400\text{--}900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), high adsorption capacities and high mass transfer rates. This material were first obtained by Galarneau et al. from fluorohectorite, a high charge density layered clay mineral, by using an in situ self-assembly process to generate mesoporous silica framework within the clay galleries (Galarneau et al., 1995).

Synthesis of PCHs involves opening of the interlayer by introduction of long chain quaternary ammonium surfactant cation via an ion exchange reaction, followed by addition of the neutral amine cosurfactant, intercalated between the sheets of the clay host, forming micelle structures. Subsequently the silica pillars were formed in situ from the addition of tetraethylorthosilicate (TEOS), a silicon source that is polymerized. The modification of the polymerization source allows the control of acidity of the intra-gallery (Diaz et al., 2007; Nunes et al., 2008) through calcination between 450 to 700 °C, the surfactants are removed from the solid and are replaced by protons. These protons remain attached to the PCHs, since they neutralize the negative charge on the clay sheets. The presence of protons in PCH provides modifications with different cations in order to optimize the ability for adsorption and to increase the overall activity of the catalyst (Benjelloun et al., 2001).

In this study was tested the use of clay from the Acre (Brazil), as starting material in the preparation of PCH, that was characterized by X-ray diffraction (XRD), <sup>29</sup>Si MAS NMR, Fourier transformed IR (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM EDS), thermal analysis techniques (TG-DTG) and textural properties (BET surface area, Langmuir surface area, pore volume and average pore size). The performance of the PCH as adsorbent in two nonionic organic contaminants (NOCs), as phenol and toluene in liquid phase, was examined and related to its physical chemical properties.

Phenol was chosen due to its toxic health effects at very low concentrations. Phenols in soil and groundwater are derivatives of natural bio-geochemical processes or have their origins in anthropogenic materials, such as pesticide mixtures. The ingestion of such contaminated water in the human body causes protein degeneration, tissue erosion, and paralysis of the central nervous system and also damages of the kidney, liver and pancreas (Vidic et al., 1993).

Toluene was used as an adsorbate because it belongs to the class of volatile organic compounds (VOCs), they are applied in many different fields, such as industry of plastics and solvents e dry cleaning solvents, are frequently found in municipal and industrial wastes, can easily contaminate soil and groundwater, are atmospheric pollutants (Koh and Dixon, 2001; Asenjo et al., 2011) participate in reactions in the atmosphere with other pollutants, contributing to the formation of tropospheric ozone calling them ozone precursors (Lillo et al., 1758; Izquierdo et al., 2013).

Different adsorbents have been evaluated in the removal of organic compounds, as phenol and volatile organic compounds (VOCs). The most widely used adsorbents are activated carbons (ACs) (Lesage et al., 2010; Choi et al., 2007), organoclays (Koh and Dixon, 2001), and PCHs (Nunes et al., 2008).<sup>6</sup> The adsorption of these pollutants through porous materials can be evaluated both in liquid phase and in gas phase as was demonstrated similarities between the adsorption data obtained from the two phases (Jaroniec et al., 1991).

In this study the adsorption experiments are conducted from aqueous liquid phase, as in previous for adsorption of phenol and toluene (Koh and Dixon, 2001; Dabrowski et al., 2005; Yan et al., 2009).

### 4.3 MATERIALS AND METHODS

#### 4.3.1 Preparation of PCHs

The clay sample used as starting materials an example of the varieties of dioctahedral smectite found in clay soils from various cities from the Acre (Brazil). The sample was ground and sieved through 63  $\mu\text{m}$  and characterized as Na-montmorillonite and their cation exchange capacity (CEC) was 60  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  (Santos et al., 2013).

All chemicals reagents, as tetraethylorthosilicate (TEOS) and octylamine used were obtained from Sigma Aldrich.

The preparation of functionalized porous clay heterostructures (PCHs) involve the following steps, according to Galarneau et al., Diaz et al., Qu et al.:

(i) Preparation of organo smectite, adding amounts of surfactants hexadecyltrimethylammonium chloride (HDTMA) equivalent to 4.0 times the CEC of the original clay. The clay (2.0 g) was added to 40  $\text{cm}^3$  of HDTMA 0.1  $\text{mol dm}^{-3}$ . The suspension was stirred during 72 h at 30 ° C and then washed with de-ionized water. The clay was collected by centrifugation and dried at 60 ° C. The expanding was named organoclay.

(ii) The organoclay (m=0.5 g) was stirred at room temperature during 4 h, in a mixture of neutral octylamine (m= 0.28g),  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , and tetraethylorthosilicate (m=3.77 g),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Wash with 50  $\text{cm}^3$  of ethanol more 50  $\text{cm}^3$  of HCl 0.1  $\text{mol dm}^{-3}$ , pursued with ethanol and deionized water by shaking and centrifugations.

(iii) PCH before calcination was collected by centrifugation, dry air and at 60 ° C (PCH 60).

(iv) Calcination was performed at 500 °C and 700 °C for 6 h, under a flow of air, in order to remove the surfactant and co-surfactant and to produce the PCH 500 and PCH 700.

### 4.3.2 Characterization of PCH

X-ray diffraction (XRD) microanalysis were performed on a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer, using Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.1540598$  nm). The  $2\theta$  range was varied from 2 ° to 14 ° with a step size 0.0330 °. Morphology and chemical composition of the materials investigated by scanning electron microscopy (LEO-1430) and an energy dispersive spectrometry (EDS Gresham). In the experiments the materials powders were deposited on the sample holder of Pt into ultrathin sections (15 nm). The nuclear magnetic resonance spectra ( $^{29}$  Si MAS NMR) of PCH 500 was obtained on an AC 300/P Bruker spectrometer at room temperature. The measurements were obtained at spectral width of 25000 Hz, lowest frequency of - 20990 Hz, spectrometer Frequency of 79.49 MHz, with a magic angle spinning of 4 kHz. Thermal studies of samples (TG-DTG) were performed using a thermal science thermoanalyzer, model PL-STA. Samples were tested in a N $_2$  atmosphere (50 mL min $^{-1}$ ). Fourier transformed infrared (FTIR) spectra were acquired on a Perkin Elmer 1760 x FTIR spectrometer in the 4000–400 cm $^{-1}$  region. The surface area ( $S_{\text{BET}}$  and  $S_{\text{Langmuir}}$ ), total pore volume ( $TPV_{\text{BJH}}$ ) and average pore size (APZ) of the samples were determined by nitrogen adsorption/desorption analysis at 77 K using a Quantachrome analyser, model NOVA 1200. The results were plotted by BET (Brunauer–Emmett–Teller), De Boer and BJH (Barret–Joyner–Halenda) methods, respectively.

### 4.3.3 Adsorption experiments

Batch adsorption tests of phenol and toluene on PCH 500 were made by weighing 0.1 g samples into 15 mL glass centrifuge tubes and by adding of phenol and toluene solutions ( $C = 100$  mg L $^{-1}$ ). Blank control suspensions were included to check evaporative loss. The suspensions were agitated for 1 h on a reciprocating shaker, centrifuged at 3000 rpm for 1 h and addition of 2 ml of CaCl $_2$  solution (0.5 mol L $^{-1}$ ) to the supernatants for complete flocculation.

#### 4.3.4 Equilibrium concentrations of phenol and toluene

In aqueous measurements of the concentrations of phenol can be carried out by UV spectrophotometric techniques (Koh and Dixon, 2001; Ncibi et al., 2008; Yan et al., 2009). The analysis of toluene in simple system can also be performed by spectrophotometric technique. However, when is mixed with other components their concentrations can be measured by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Izquierdo et al., 2013). In this study the concentrations of phenol and toluene from simple systems were measured in spectrophotometer UV-Visible, VARIAN 50 PROBE, in the wavelengths 270 nm and 215 nm for phenol and toluene, respectively.

#### 4.3.5 The sorption capacity

The sorption capacity ( $q_e$ ) was evaluated by adsorbed amount of phenol and toluene:  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) =  $(C_i - C_e) \times V/m$  (1)

Where,  $C_i$  and  $C_e$  are initial and the equilibrium concentration of phenol and toluene in solutions ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and  $V$  is volume (L) of aqueous suspension and  $m$  is mass of adsorbent (g).

#### 4.3.6 Adsorption isotherms

In the present study were used the isotherm models of Langmuir and Freundlich (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906). Non-linear analysis of isotherm data was used as in mathematical approach for describing adsorption isotherms and to predict the overall sorption behavior under different operating conditions (Ho and Wang, 2004; Kumar and Sivanesan, 2005). The non linear analysis was carried out using Origin 7.0 mathematical software.

#### 4.3.7 Average relative error

In the present research, the average relative error deviation test is used to estimate the goodness of the fit of the studied models from the Equation (Kapoor and Yang, 1989):

$$ARE = 100 \times \sqrt{\sum_i^P \left( \frac{q_{i\text{ model}} - q_{i\text{ experimental}}}{q_{i\text{ experimental}}} \right)^2} \times \left( \frac{1}{P-1} \right) \quad (2)$$

Where,  $P$  is the number of experimental data points,  $q_{i\text{ model}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the theoretically calculated adsorption capacity,  $q_{i\text{ experimental}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the experimental adsorption capacity at equilibrium. In order to confirm the best fitting isotherm for each adsorption system, it is necessary to analyze the data using  $R^2$  (determined from the non linear analysis) and *error*.

#### 4.3.8 Spontaneity of adsorption processes

The spontaneity of the adsorption were evaluated from these factor  $K_R$  (Equation 3) (Singh and Pant, 2004) and free energy change  $\Delta G^\circ$  (Equation4) (Angove et al., 1997; Soares et al., 2005):

$$K_R = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (3)$$

In Equation 3,  $C_i$  ( $\text{molL}^{-1}$ ) is the initial concentration and  $K_L$  is the affinity constant estimated by Langmuir equation. Adsorption is considered favorable if  $0 < K_R < 1$ , unfavorable if  $K_R > 1$ , linear  $K_R = 1$  and irreversible if  $K_R = 0$ .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4)$$

Where,  $R$  is the universal gas constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  is the absolute temperature (K) and the constant  $K$  is apparent adsorption reaction.  $\Delta G^\circ$  signal indicates whether the reaction is spontaneous or not, in a closed system at a given temperature (Brown et al., 2007).

## 4.4 RESULTS AND DISCUSSION

### 4.4.1 XRD microanalysis

The microanalysis of XRD (Figure 4.1) indicate that there is a progressive increase in the  $d(001)$  from original clay ( $d=1.256$  nm) to organoclay ( $1.827$  nm) and PCH ( $2.5$  nm). As can be deduced from the diffractograms, the PCH retains its crystallinity after calcination at  $500$  °C. The deposition of surfactant and cosurfactant, as well as the formation of the silica pillars in the interlayer space of the clay, resulted in a shift of the  $d(001)$  peak direction of the lower values of the  $2\theta$  degree. This effect was related to an increase of the interlayer distance in the clay. It was verified that  $d(001)$  value of PCH in this study is higher than to the obtained for PCH derived of montmorillonite treated with  $\text{NH}_3$  ( $d=2.2$  nm) (Benjelloun et al., 2007) and lower than PCH-smectite non calcined ( $d=3.6$  nm) (Palková et al., 2009). After calcination the intensity of the main  $d(001)$  peaks of this PCH decrease or disappear (Chmielarz et al., 2009). This effect no is observed in the PCH-500 from smectite Acre. The disappearance of the of the main  $d(001)$  peaks of PCH calcined is related to the formation of the delaminated structure, which is characterized by non-parallel ordering of the clay layers.

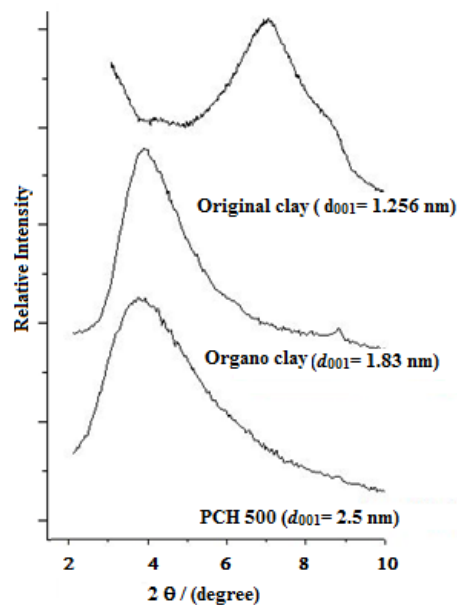


Figure 4.1. XRD patterns of original clay, organoclay (original clay after treatment with  $\text{HDTMA}^+$ ) and PCH at  $T=500$  °C (PCH 500).



#### 4.4.2 SEM-EDS Analysis

In elemental analysis performed from scans elected areas of parent clay was verified that the Al concentration are compatible with the variety smectite montmorillonite but having higher concentrations of Fe, Mg, K and Na (Table 4.1). The concentraçõs these elements, except K, decrease in organoclay, due to intercalation of HDTMA which provides large increase in the concentration of C. The increased in K can be attributed to mica concentrated from the parent clay.

In PCH 60 and PCH 500 with granular morphology shown (Figure 4.2) was verified increase in the concentrations of Si, strong decrease in the concentrations of Al and the absence of the other elements being detected only low concentrations of Na, K and Fe in an area the granular material from PCH 60 and PCH 500 (Figure 4.2).

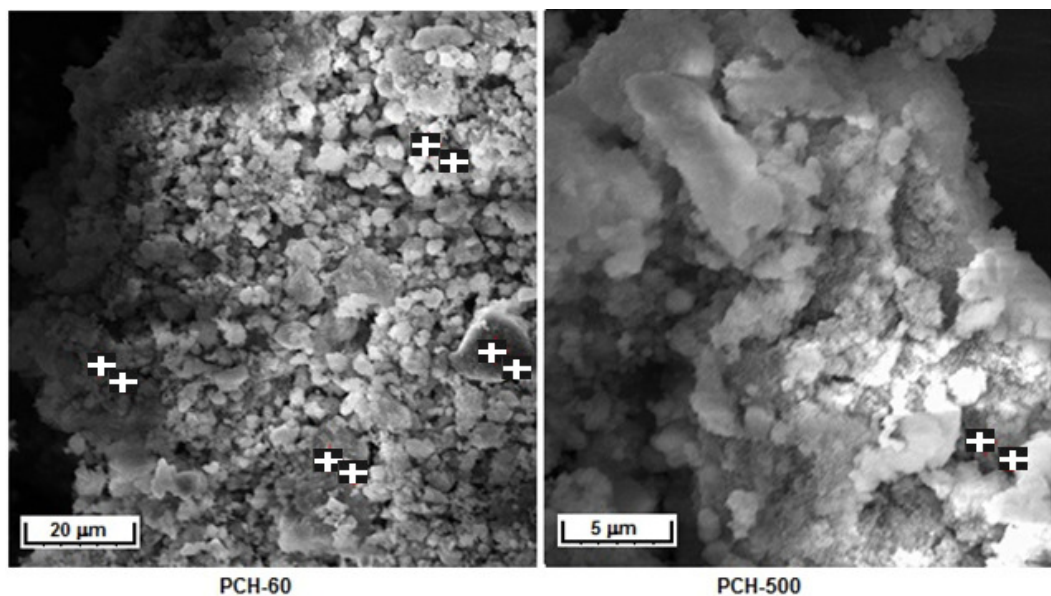


Figure 4. 2- Scanning electron micrographs of PCH 60 and PCH 500

The strong decrease of the Al concentration in the samples of PCHs is due to delamination and exfoliation from original clay.

Table 4.1. Elementar analysis (%) from the samples original clay, organoclay and PCHs

<b>Samples</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Fe</b>
<b>Original Clay</b>	2.06	44.24	0.88	1.00	13.23	30.70	1.97	6.00
<b>Original Clay</b>	2.3	44.43	0.84	0.93	12.58	32.58	1.70	4.63
<b>Organoclay</b>	16.72	39.93	0.08	0.59	10.41	25.32	2.28	4.68
<b>PCH 60</b>	16.6	54.39	0.0	0.0	1.03	27.99	0.0	0.0
<b>PCH 60</b>	13.13	52.83	0.0	0.0	1.43	32.61	0.0	0.0
<b>PCH 500</b>	11.62	49.84	0.046	0.0	0	36.92	0.19	0.70
<b>PCH 500</b>	6.42	46.15	0.0	0.0	2.34	45.08	0.0	0.0
<b>PCH 500</b>	6.07	48.3	0.0	0.0	2.13	43.51	0.0	0.0

#### 4.4.3 <sup>29</sup>Si MAS NMR

The spectra <sup>29</sup>Si MAS NMR for PCH - 500 for (Figure 4.3) shows resonance maxima, with chemical shift between -100 to -110 ppm. This peak is originated from the mixture HDTMA, neutral amine and TEOS that presents Q<sub>3</sub> Si(OSi)<sub>3</sub>OH sites and Q<sub>4</sub> Si(OSi)<sub>4</sub> centers in the developing silica framework. After calcination of PCH 60 there is increase from the Q<sub>4</sub> peak, which is consistent with the occurrence of dehydration/polycondensation processes accompanying thermal treatment and resulting in the formation of Si(OSi)<sub>4</sub> units (Palková et al., 2009). An additional small signal, with chemical shift at -88 ppm, can be assigned to Q<sub>2</sub> tetrahedral silicon nuclei connected via oxygen bridges to two other Si centers from the smectite parent framework.

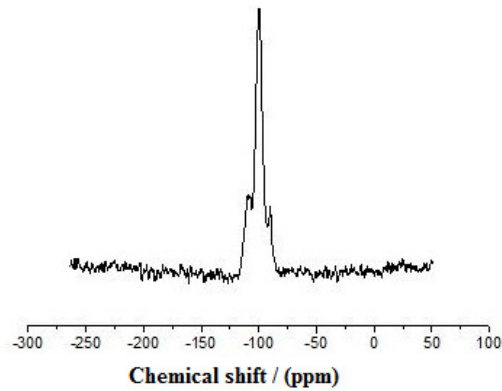


Figure 4.3  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra for PCH 500

#### 4.4.4 FTIR Spectra

The spectrum FTIR of materials (Figure 4.4) shows that the original clay presents typical bands of smectite (Madejová, 2003), around of  $1630\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  and  $3408\text{--}3468\text{ cm}^{-1}$ , assigned to H–O–H and O–H vibrations confirming the presence of water molecules;  $1030\text{ cm}^{-1}$  attributed to the Si–O stretching vibrations;  $520\text{ cm}^{-1}$  and  $470\text{ cm}^{-1}$  assigned to Si–O–Al (octahedral Al remain) and Si–O–Si bending vibrations, respectively; band at  $1036\text{ cm}^{-1}$  attributed to the Si–O vibrations of the tetrahedral sheet; band at  $817\text{ cm}^{-1}$  attributed to the Al–O–Al.

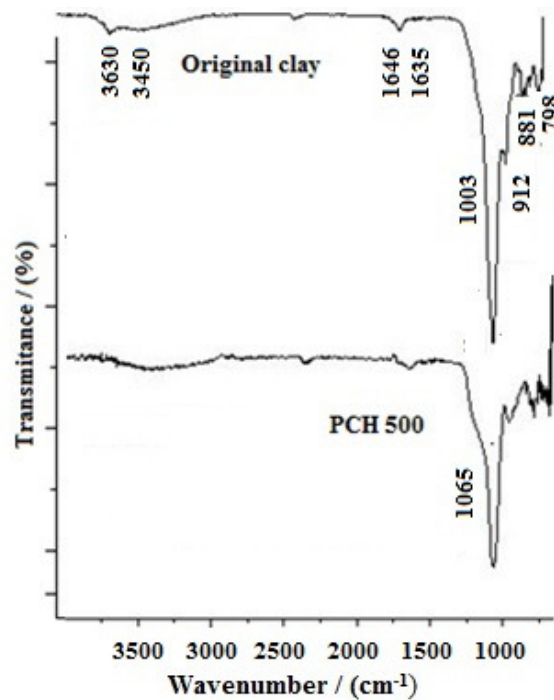


Figure 4.4 FTIR spectra for original clay and PCH 500.

In the spectrum of the PCH 500 are observed that the intensity of the band near 817  $\text{cm}^{-1}$  assigned to Al-O-Al diminishes and is verified widening of the bands of the Si-O and water molecules.

#### 4.4.5 Thermal analysis techniques

The following steps can be seen in the TG / DTG curves from original clay and PCH samples (Figure 4.5). These steps are in agreement with previous studies (Palková et al., 2009). The first one occurs in the temperature range 50 to 200 ° C and was verified by TG/DTG curves from the mass loss of 4.0, 13.0 and 20.0 % for smectite, PCH 60 and PCH 500, associated of endothermic peaks. Its shape reflects a gradual loss of physisorbed and hydration water for original clay. In the way PCHs the first step, associated with the departure of weakly bonded water. The mass loss results from several effects associated with the transformations occurring within the part of the composite derived from the HDTMA/octylamine/TEOS system. The DTG minimum at 130 ° C is dominated by the decomposition of TEOS. It is followed by an endothermic effect, associated with degradation of octylamine.

The second step, extending between 200 and 800 ° C. In the smectite parent the decomposition is related to the loss of structural water through dehydroxylation. In PCH 60 the exothermic effect, at 390 to 420 ° C, is due to the decomposition and partial combustion of molecular HDTMA.

The completion of dehydroxylation and decomposition organic compounds were verified by total mass loss of 11.0, 19.0 and 21.0 % for original clay, PCH 60 and PCH 500, respectively.

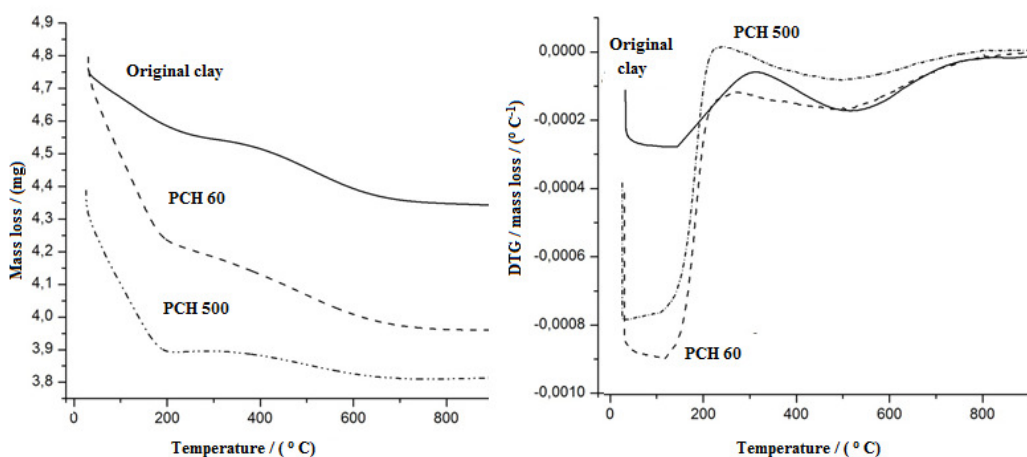


Figure 4.5-TG and DTG curves for original clay, PCH 60 and PCH 500.

#### 4.4.6 Textural data

The data analysis showed (Table 4.2 and Figure 4.6) that the textural original clay without any previous treatment has average pore diameter higher and specific surface area lower than the values published Na-montmorillonite (Tertre et al., 2006).

The transformation of the original clay into PCH 60 and PCH 500 resulted in a strong increase of their specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ). The values increased about 52.12 to 55.75 times.  $S_{\text{BET}}$  values for PCHs in this study are close to the obtained with similar reasons organoclay/octylamine/TEOS (1/10/75) and lower than the value obtained with increase of TEOS used as source of Si (Palková et al., 2009).

The  $\text{N}_2$  adsorption isotherms and pore size distributions are shown in Figure 6 for the original clay and PCH 500. According to the IUPAC classification (Sing et al., 1985) and (Rouquerol et al., 1999), the original smectite exhibit a type IVb isotherm with H2 hysteresis, typical of materials with different pore diameters. The PCH 500 exhibit a type IIb isotherm with H3 hysteresis. According to the pore diameter, distribution can be deduced that the original smectite and PCH 500 presents mesopores (2 to 50 nm) volume greater than macropores (> 50 nm) volume and micropores (< 2 nm) volume is negligible. It was found a strong decrease of  $S_{\text{BET}}$  and average pore width from PCH 500 to PCH 700 C. Based on measurements of the pore width was found that PCH 700 shows 54% of mesopores (pore volume: 0:02 to 0:14  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) and 46% of micropores (pore volume: 0.0024 to 0.017  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ).

Table 4. 2. Textural characteristics of original clay and PCH<sub>s</sub>

Property	Original Clay	PCH 60	PCH 500	PCH 700
Surface area (BET)/(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	8.00	417.00	446.00	305.00
Surface area (Langmuir)/(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	11.00	559.00	598.00	
Total pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.026	0.369	0.367	0.235
Adsorption average pore width (BJH)/nm	17.7	14.3	12.75	0.976
Desorption average pore width (BJH)/ nm		11.14	9.89	1.276

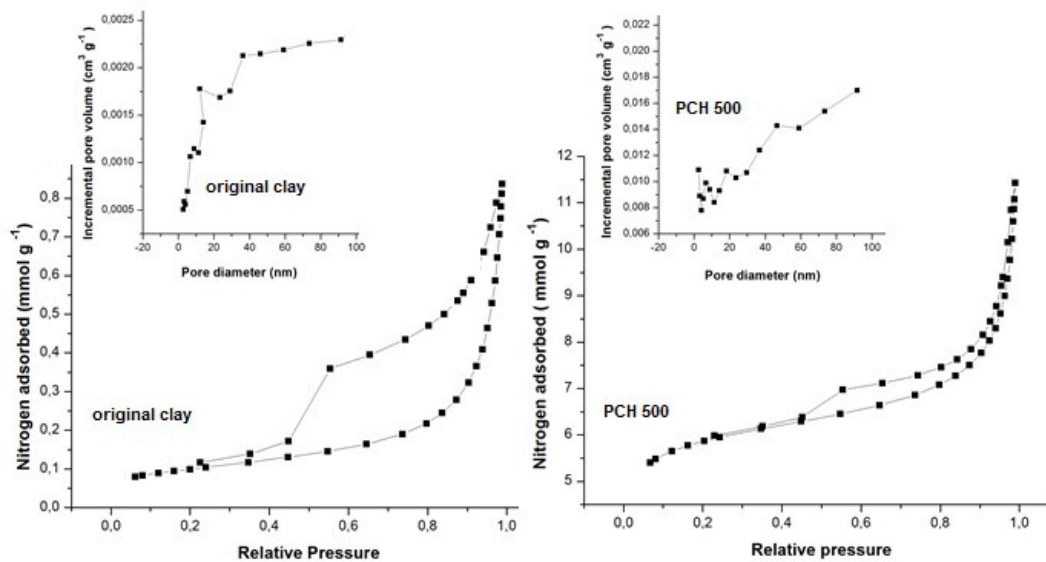


Figure 4. 6. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distributions for clay original and PCH 500.

#### 4.4.7 Adsorption of phenol and toluene on PCH 500

The equilibrium data of phenol and toluene adsorption onto PCH 500 from the non-linear modeling, using Freundlich and Langmuir equations, in addition to the error calculations, are mentioned in Table 4.3 and Figure 4.7. The low error values indicate that the Isotherm models are suitable to fit the isotherm curves for such adsorption systems. The Langmuir and Freundlich are other models providing the highest R<sup>2</sup> for phenol adsorption

than for toluene. The high affinity verified by  $K_L$  values from toluene and phenol adsorption is in accordance with the shape of the isotherms adsorption (Figure 4.7), which correspond to type L2 in the Gilles classification system for sorption of a solute from its solution (Gilles et al., 1974).

From the values of the parameters  $K_L$ ,  $q_{max}$  and  $K_F$  was deduced highest affinity and efficiency of adsorption of toluene on PCH than those observed in the adsorption of phenol.

The data of free energy ( $\Delta G^\circ$ ) and constant separation ( $K_R$ ) indicate that the adsorption processes are favorable and spontaneous and the values of  $\Delta G^\circ$  are typical of physicochemical adsorption ( $>20$  and  $<80$  kJ mol<sup>-1</sup>) (Sölener et al., 2008).

When the maximum capacity ( $q_{max}$ ) from phenol adsorption on PCH 500 is compared with those obtained in other adsorbents is found that the  $q_{max}$  on PCH 500 is between values cited for adsorption on organominerals ( 2.5 to 7.5 mg g<sup>-1</sup>) and lower than for adsorption on activated carbon (15 to 25 mg g<sup>-1</sup>) (Koh and Dixon, 2001).

Adsorption capacity of toluene on PCH500 is lower than on several types of activated carbon (AC), such as AC studied by Izquierdo et al. (2.53 to 6.89 mg g<sup>-1</sup>), Rodenas et al. (640 mg g<sup>-1</sup>), Asenjo et al. (700 mg g<sup>-1</sup>), and other microporous materials (Gilles et al., 1974). However, adsorption capacity of toluene on PCH500 is higher than some mesoporous materials, as mesoporous silica (Ravikovitch et al., 2006; Kubo et al., 2007). Mesoporous materials do not seem to be very effective as adsorbents adsorption of toluene (Asenjo et al., 2011), but PCH 500 is mesoporous and has adsorption capacity values lying between those obtained from adsorption of toluene on large variety of AC (120 to 385 mg g<sup>-1</sup>) (Ródenas et al., 2005).

Table 4.3. Parameters of adsorption from isotherm models of Langmuir and Freundlich

Langmuir isotherm parameter			Freundlich isotherm parameter		
Parameter	Phenol	Toluene	Parameter	Phenol	Toluene
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	1.40	2.26	$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	3.80	145
$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	7.18	135	$n_F$	3.16	3.72
$R^2$	0.993	0.7142	$R^2$	0.937	0.7127
Error (%)	4.39	2.21	Error	6.09	2.23
$K_R$	0.04-0.22	0.03-0.15			
$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	-29.22	-30.33			

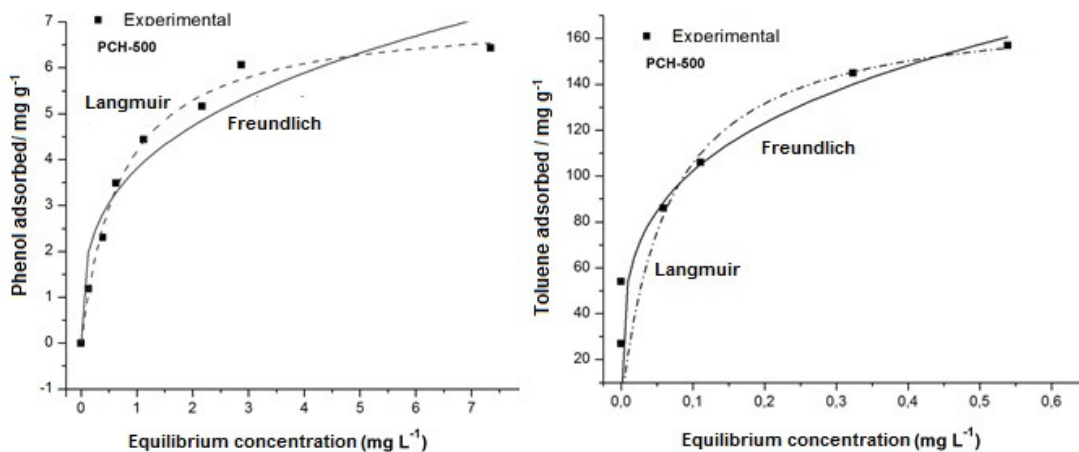


Figure 4.7. Adsorption isotherms of phenol and toluene onto PCH 500

#### 4.5 CONCLUSIONS

In the synthesis of PCH and adsorption of phenol and toluene were obtained the following conclusions:

The data of XRD and EDS analysis indicated that the original clay has  $d(001)$  and the concentrations of Al, Fe, Na and K compatible with dioctahedral smectite.

During the synthesis of PCHs was verified a progressive increase in  $d(001)$ , from original clay ( $d=1.25$  nm) to organoclay (1.827 nm) and PCH (2.5 nm); increase in the concentrations of Si and strong decrease in the concentrations of Al, Fe and other elements, due to delamination and exfoliation from original clay; increase in  $S_{BET}$ , from PCH 60 (417  $m^2 g^{-1}$ ) to PCH 500 (446  $m^2 g^{-1}$ ).

The chemical shift between -100 to -110 ppm from  $^{29}Si$  MAS NMR for PCH-500 is originated from the mixture HDTMA, neutral amine and TEOS that presents  $Q_3 Si(OSi)_3OH$  sites and  $Q_4 Si(OSi)_4$  centers in the developing silica framework.

The equilibrium data of phenol and toluene adsorption onto PCH 500 showed high affinity from  $K_L$  values and isotherms forms, which correspond to the system for sorption of a solute from its solution.



The values obtained for the adsorption parameters  $K_L$ ,  $q_{max}$  and  $K_F$  indicates that the affinity and efficiency of adsorption of toluene on PCH are higher than those observed in the adsorption of phenol.

The data free energy ( $\Delta G^\circ$ ) are typical of adsorption physicochemical spontaneous.

#### 4.6 ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to CNPq and VALE for financial support (2271FAPESPA (PRONEX)/UFPA/FADESP/SEDECT;001-2010FAPESP/FAPESPA/FAPEMIG/VALE S.A) and Dr Marcondes Lima da Costa for providing samples of clays from Acre state. Santos, S.S. and Lemos, V.P. acknowledges also to CNPq by fellowships doctoral and research.

#### 4.7 NOMENCLATURE

<i>ARE</i>	Average relative error	%
$C_e$	Equilibrium concentration in the liquid phase	$\text{mg L}^{-1}$
$C_i$	Initial concentration in the liquid phase	$\text{mg L}^{-1}$
$K_F$	Freundlich constant	$((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n})$
$K_L$	Langmuir constant	$\text{L mg}^{-1}$
$m$	Mass of adsorbent	g
$q_e$	Sorption capacity at equilibrium	$\text{mg g}^{-1}$
$R$	Universal gas constant	$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$R_L$	Separation factor	dimensionless
$R^2$	Coefficient of determination	dimensionless
$T$	Temperature	K
$V$	Volume of suspension	L
<i>Greek Letters</i>		
$\Delta G$	Gibbs free energy change	$\text{KJ mol}^{-1}$

#### 4.8 REFERENCES

Angove, M. J.; Johson, B. B.; Wells, J. D.; *Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects* **1997**, 126, 137, 147.

- Asenjo, N. G.; Álvarez, P.; Granda, M.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Menéndez, R.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1525.
- Benjelloun, M.; Cool, P.; Linssen, T.; Vansant, E. F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *49*, 83.
- Brown, T. L.; LeMay Jr. H. E.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R.; *Química A Ciência Central*. 9<sup>a</sup> ed., Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2007.
- Chmielarz, L.; Kustrowski, P.; Piwowarska, Z.; Dudek, B.; Gil, B.; Michalik, M.; *Appl. Catal., B: Environmental* **2009**, *88*, 331.
- Choi, J.W.; Choi, N.C.; Lee, S. J.; Kim, D. J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 367.
- Dabowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M.; *Chemosphere* **2005**, *58*, 1049.
- Diaz, M.; Cambier, P.; Brendlé, J., R.; Prost, R.; *Appl. Clay Sci.* **2007**, *37*, 12.
- Freundlich, H.; *J. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385.
- Galarneau, A.; Barodawalla, A.; Pinnavaia, T. J.; *Nature* **1995**, *374*, 529.
- Gilles, G.; Smith, D.; Huitson, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 755.
- Ho, Y.S.; Wang, C. C.; *Process Biochem.* **2004**, *39*, 759.
- Izquierdo, M. T.; Yuso, A. M.; Valenciano, R.; Rubio, B.; Pino, M.R.; *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *264*, 335.
- Jaroniec, M. M.; Choma, J.; Burakiewicz, M. W.; *Carbon* **1991**, *29*, 1294.
- Kapoor, A.; Yang, R. T.; *Gas Sep. Purif.* **1989**, *3*, 187.
- Kingsley, M.L.; Davidson, J.H.; *Carbon* **2006**, *44*, 560.
- Koh, S.M.; Dixon, J.B.; *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 111.
- Kubo, S.; Kosuge, K.; *Langmuir* **2007**, *23*, 11761.
- Kumar, K.V.; Sivanesan, S.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *126*, 198.
- Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- Lesage, G.; Sperandio, M.; Tiruta-Barna, L.; *Chem. Eng. J.* **2010**, *160*, 457.
- Liang, C.; Chen, Y.J.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 544.
- Madejová, J.; *Vib. Spectrosc.* **2003**, *31*, 1.
- Michot, L. J.; Pinnavaia, T.J.; *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 634.
- Ncibi, M.C.; Altenor, S.; Mahjoub, B.; Seffen, M.; Gaspard, S.; *Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 2008, Alexandria, Egypt.*
- Nunes, C.D.; Pires, J.; Carvalho, A.P.; Calhorda, M.J.; Ferreira, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *111*, 612.

- Palková, H.; Madejová, J.; Zimowska, M.; Bielanska, E.; Zbigniew Olejniczak, Z.; Litýnska-Dobrzynska, L.; Serwicka, E. M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *127*, 228.
- Qu, F.; Zhu, L.; Yang, K.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 7.
- Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A.; Neimark, A. V.; Carrott, M. M. L. R.; Russo, P. A.; Carrot, P. J.; *Langmuir* **2006**, *22*, 513.
- Rodenas, L. M. A.; Amorós, C. D.; Solano, L. A.; *Carbon* **2005**, *43*, 1758.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, **1999**.
- Santos, S. S.; Lemos, V. P.; Costa, M. L.; Rodrigues, R. M. A.; Monteiro Junior, O. V.; Oliveira, K. S.; *XV Int. Clay Conf., Rio de Janeiro, Brazil*, **2013**.
- Sari, A.; Tuzen, M.; Citak, D.; Soylak, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 283.
- Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- Singh, T. S.; Pant, K. K.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *36*, 139.
- Soares, M. R.; Ferracciú, L. R.; Alleoni, J. C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 1014.
- Sölener, M.; Tunali, S.; Özcan, A. S.; Özcan, A.; Gedikbey, T.; *Desalination* **2008**, *223*, 308.
- Tertre, E.; Castet, S.; Berger, G.; Loubet, M.; Giffaut, E.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 4579.
- Vidic, R.D.; Suidan, M.T.; Brenner, R.C.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2079.
- Yan, J.; Quan, G.; *J. Chil. Chem. Soc.* **2009**, *54*, 73.

## **CAPÍTULO 5**

# **ADSORÇÃO DE FENOL E BENZENO EM MONTMORILONITA MODIFICADA COM BROMETO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO**

Autores:

Sheila Silva dos Santos

Vanda Porpino Lemos

André Luiz Vilaça do Carmo

Lais Conceição Tavares

Leandro Santos Queiróz

## **Cerâmica**

Recebimento de artigo para publicação na revista Cerâmica.

Número de referência: **1803 (citar sempre este número)**

### **O artigo**

**Título: Adsorção de fenol e benzeno em montmorilonita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio.**

**(Adsorption of phenol and benzene in montmorillonitemodified with hexadecyltrimethylammonium bromide)**

**Autores: S. S. dos Santos, V. P. Lemos, A. L. C. Vilaça, L. Tavares, L. S. Queiróz**

foi recebido em 13/11/2013

Uma decisão com respeito à publicação na revista Cerâmica será comunicada assim que recebermos a(s) resposta(s) do(s) relator(es).

Agradecemos a colaboração.

R. Muccillo

Editor

## **Adsorção de fenol e benzeno em montmorilonita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio**

S. S. dos Santos\*, V. P. Lemos, A. L. C. Vilaça, L. Tavares, L. S. Queiróz

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará – PA

Av. Augusto Corrêa, S/N, CEP 66075-110, Belém-PA.

*E-mail: sheilasantos\_ufpa@yahoo.com.br*

### 5.1 RESUMO

Este estudo avalia a intercalação de esmectita dioctahédrica do Estado Acre com o sal quaternário de amônio brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) em concentrações compreendidas entre 1 a 5 vezes ao valor de CTC da argila original e sua aplicabilidade na adsorção de fenol e benzeno em fase líquida. Os materiais foram caracterizados por microanálises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia com dispersão de energia e espectroscopia na região do infravermelho. Os processos de adsorção foram realizados em sistemas simples e as medidas das concentrações do fenol e benzeno foram efetuadas por espectrofotometria na região ultravioleta. Os resultados indicaram que a intercalação da esmectita com HDTMA propiciou cerca de 78,8 % de expansão (variação de  $d_{001}$ : 1,47 nm para 1,91 nm) e decréscimo acentuado dos elementos das posições interlamelares, como Na, Ca, Mg e K, acompanhado pela delaminação/esfoliação da argila original. Nos processos de adsorção do fenol e benzeno em HDTMA-arg 5 foram obtidos os seguintes resultados:  $q_{\max} = 4,44$  e  $35,8 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $K_L = 0,076$  e  $0,115 \text{ L g}^{-1}$ ;  $\Delta G^\circ = -16,85$  e  $-18,38 \text{ KJ mol}^{-1}$ , respectivamente. Estes dados indicaram que os processos de adsorção do benzeno e fenol em fase líquida na organoargila HDTMA-arg 5 foram favoráveis, espontâneos e com interações físicas.

**Palavras-chave:** esmectita, organoargila, adsorção, fenol, benzeno.

## **Adsorption of phenol and benzene in montmorillonite modified with hexadecyltrimethylammonium bromide**

### 5.2 ABSTRACT

This study evaluates the intercalation of the smectite dioctahedric state of Acre, Brazil, with the quaternary ammonium salt bromide, hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) at concentrations ranging from 1 to 5 times the value of the original clay CEC and its application in the adsorption of phenol and benzene in the liquid phase. The materials were characterized by microanalysis X-ray diffraction, scanning electron microscopy /energy dispersive spectroscopy and infrared spectroscopy. The adsorption processes were carried out in simple systems and measurements of the concentrations of phenol and benzene were performed by spectrophotometry in the ultraviolet region. The results indicated that the intercalation of smectite with HDTMA provided approximately 78.8 expansion (range  $d_{001}$ : 1,47 nm to 1.91 nm) and sharp decrease of the interlayer positions of elements such as Na, Ca, Mg and K, together by delamination / exfoliation of the clay original. In adsorption processes of phenol and benzene at HDTMA-arg 5 the following results were obtained:  $q_{max} = 4,44$  e  $35,8$  mg  $g^{-1}$ ;  $K_L = 0,076$  e  $0,115$  L  $g^{-1}$ ;  $\Delta G^\circ = -16,85$  e  $-18,38$  KJ  $mol^{-1}$ , respectively. These data indicated that the adsorption of benzene and phenol in liquid phase in the organophilic HDTMA-arg 5 were favorable, spontaneous and physical interactions.

**Keywords:** Smectite, organoclay, adsorption, phenol, benzene.

### 5.3 INTRODUÇÃO

Os minerais de argila, como esmectitas são muito utilizadas nas suas formas naturais como adsorventes de íons metálicos pois apresentam cristais com pequenas dimensões, elevada capacidade de troca catiônica (CTC) e facilidade em aumentar a distância interplanar basal  $d_{001}$  fazendo com que as reações de intercalação sejam mais rápidas [1]. Na sua forma natural, a montmorilonita possui carga negativa na superfície que pode ser substituída

isomorficamente. Ela é, naturalmente, balanceada pelos cátions inorgânicos trocáveis, tais como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ , que são geralmente hidratados. Quando as posições interlamelares da montmorilonita são intercaladas com cátions de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia), sua natureza hidrofílica transforma-se em hidrofóbica, obtendo-se neste processo organoargilas [2,3].

Os surfactantes catiônicos em suspensões aquosas de minerais de argila expansíveis, como os do grupo da esmectita, deslocam os cátions trocáveis dos espaços interlamelares da argila e o arranjo dos cátions dos surfactantes nesses espaços depende da carga e tamanho da cadeia carbônica e quantidades adsorvidas dos surfactantes [3]. Se o surfactante é adicionado em quantidade superior a CTC da argila, então o excesso é adsorvido via interação Van der Waals [4, 5, 6].

Entre as várias aplicações industriais e tecnológicas das organoargilas constam o uso em polímeros, materiais elétricos, nanocompositos [7], como barreira de adsorção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos [8, 9]. Atenção especial tem sido dada nas últimas décadas sobre adsorção de compostos orgânicos, como fenóis que são potenciais contaminantes do lençol freático [10, 11, 12].

Outros poluentes de grande preocupação global são os compostos orgânicos voláteis, como benzeno [13, 14, 15]. Esses compostos provocam danos à saúde, principalmente devido à toxicidade e/ou mutagenicidade ou carcinogenicidade. Dentre os cânceres, as leucemias são as mais frequentes e, e dentre elas, as mais comuns, são as agudas. No Brasil, a ação cancerígena do benzeno foi reconhecida oficialmente a partir de 1994, pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no trabalho (SSST nº3), de 10 de março de 1994. A sua capacidade em provocar danos cromossômicos e à medula óssea já foram amplamente demonstrados em seres humanos e animais [16].

Experimentos de adsorção anteriores demonstraram eficiência satisfatória das organoargilas em relação ao carvão ativado nos tratamentos de águas contaminadas com os compostos orgânicos que evaporam em temperatura ambiente [17]. Esta característica indica que é viável utilizar em alguns processos de adsorção as organoargilas que são de baixo custo, comparados com o carvão ativado, que é um adsorvente de alta eficiência para compostos orgânicos voláteis

Neste estudo foi avaliado o uso de uma amostra de solo argiloso do Estado do Acre como material precursor na obtenção de organoargila a partir de tratamentos com hexadeciltrimetilamônio e sua aplicabilidade na adsorção de fenol e benzeno em fase líquida.



## 5.4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.4.1 *Materiais*

Utilizou-se uma argila natural de natureza esmectítica, proveniente do estado do Acre, na sua forma bruta, peneirada em peneira ABNT 200 mesh, sem modificação das propriedades químicas e com CTC de  $60 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  [18]. O reagente utilizado na modificação foi o brometo de hexadeciltrimetilamonio 99% da Sigma Aldrich.

### 5.4.2 *Métodos*

A organoargila foi obtida conforme os procedimentos iniciais empregados em estudo anterior, que consiste na preparação de uma suspensão aquosa da argila natural e adição de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) em concentrações equivalentes 0,05 a 5 vezes a capacidade de troca catiônica da argila precursora e agitação das suspensões por 7 dias em temperatura ambiente [4].

Neste estudo foram adicionadas quantidades de HDTMA equivalentes a 1, 4 e 5 ao valor de CTC da argila precursora. Em seguida o material obtido foi submetido a várias lavagens com água deionizada até obtenção de soluções sobrenadantes transparentes, livres de espumas e com resultados negativos para cloreto, para posterior secagem em temperatura ambiente durante 24 horas. Após a modificação, os sólidos obtidos foram nomeados HDTMA–arg 1, HDTMA–arg 4 e HDTMA–arg 5.

### 5.4.3 *Caracterização*

Os materiais (argila natural e organoargilas) foram submetidos às seguintes técnicas de caracterização:

i) Difração de raios-X (DRX): utilizando um difratômetro Panalytical X'PERT PRO MPD com radiação  $K_\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ), passo de 0.03 em  $2\theta$ . As análises foram

realizadas pelo método do pó e os DRX foram registrados a partir de programa adequado para análises preliminares visando estimativa das posições de picos em baixos ângulos e programa com indicação mais precisa das posições que é específico para microanálises, a fim de comprovar as expansões esperadas para as argilas modificadas.

ii) Microscopia eletrônica de Varredura (MEV): foram obtidas em um MEV modelo LEO-1430 equipado com o sistema de energia dispersiva de raios-x (EDS). As condições de análises para imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons de 90  $\mu\text{A}$ , voltagem de aceleração constante de 10 KV e distancia de trabalho de 12-15mm. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro e platina. Estas técnicas têm a finalidade de verificar se a HDTMA-arg 5 preservou em parte a estrutura da esmectita original e identificar a composição química das amostras.

iii) A espectroscopia na região vibracional do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi feita em um espectrofotômetro Perkin Elmer 1760 x FTIR na região de 4000 – 400 $\text{cm}^{-1}$  em atmosfera autogerada, a fim de indicar as vibrações características dos materiais obtidos em cada etapa do processo de síntese e após tratamentos dos materiais, e com isso caracterizar a natureza química dos sítios ácidos superficiais.

#### ***5.4.4 Experimentos de adsorção***

Para os testes de adsorção foram utilizadas duas séries de 8 porções de aproximadamente 20 mg da organoargila (HDTMA-arg 5) contidas em tubos de ensaio. Soluções de fenol e benzeno com concentrações iniciais no intervalo 2.5 a 15  $\text{mg L}^{-1}$  foram adicionadas em cada série de tubos de ensaios contendo a organoargila. As suspensões aquosas foram: agitadas por 1 hora, colocadas em repouso por 24 horas e centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm.

#### ***5.4.5 Medidas das concentrações de equilíbrio e cálculo das quantidades adsorvidas***

As concentrações do fenol e do benzeno foram medidas em espectrofotômetro modelo 50 Probe Varian, com comprimento de onda 270 nm e 209 nm para fenol e benzeno

respectivamente. A capacidade de sorção ( $q_e$ ) do fenol e benzeno foi calculada pela aplicação da Equação A :

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = (C_i - C_e) \times V/m \text{ (A)}$$

Onde,  $C_i$  e  $C_e$  são as concentrações de equilíbrio iniciais do fenol e do benzeno nas soluções ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $V$  é o volume (L) das suspensões aquosas e  $m$  é a massa do adsorvente em gramas (g).

#### **5.4.6 Isotermas de adsorção**

Na descrição dos processos de adsorção foram testados os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. A análise dos dados experimentais foi efetuada a partir de ajuste não linear usando o software matemático Origin 7.0.

#### **5.4.7 Espontaneidade dos processos de adsorção**

A espontaneidade dos processos de adsorção foi avaliada com base na energia livre de Gibbs calculada pela equação B;

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{(B)}$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta ( $^\circ\text{K}$ ) e  $K$  é a constante aparente da reação de adsorção. O sinal do  $\Delta G^\circ$  indica se a reação é espontânea ou não, num sistema fechado a uma dada temperatura

### **5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.5.1 Dados de DRX**

A partir dos resultados de DRX obtidos nas análises preliminares (a) e microanálises (b) da argila natural e organoargila (Figura 5.1) foram feitas as seguintes observações: a amostra natural é classificada como argilomineral, com a presença da esmectita caracterizada

pela distância interplanar de 1,25nm; a amostra tratada com menor quantidade do sal quaternário de amônio (HDTMA-arg 1) não atingiu as características esperadas de intercalação mínima com o surfactante utilizado; enquanto que, as amostras tratadas com quantidades superiores do surfactante (HDTMA-arg 4 e HDTMA-arg 5) apresentaram uma mudança nos padrões de difração com expansões muito próximas entre si.

A microanálise (b) mostra de forma mais detalhada as mudanças nos valores de  $2\theta$  e os respectivos valores de  $d_{001}$  da argila natural e após tratamento com HDTMA em quantidade cinco vezes ao valor de CTC da argila. Observa-se que a reflexão da argila sem tratamento está situada entre  $4,425^\circ$  e  $8,8^\circ$  ( $2\theta$ ) e que a intensidade máxima da reflexão corresponde ao valor de  $d_{(001)} = 1,25$  nm. Após a intercalação o pico em 1,25 nm da esmectita expandiu para 1,91nm e foi deslocado em direção à ângulos mais baixos, ficando entre  $4,61^\circ$  e  $4,1^\circ$ , esta mudança corresponde a uma expansão 78,81 % no valor de  $d_{001}$ .

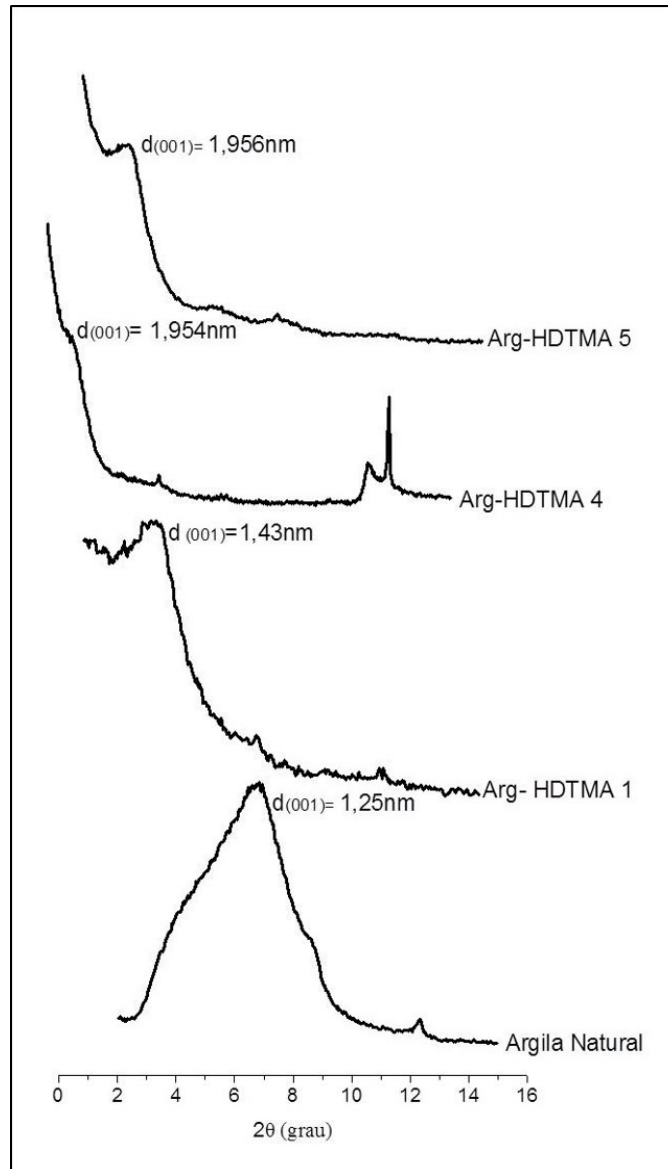


Figura 5.1. DRX das amostras: Argila natural, Arg-HDTMA 1, Arg-HDTMA 4 e Arg-HDTMA 5.

[Figure 5.1. XRD of samples: natural clay, Arg-HDTMA 1, Arg-HDTMA 4 e Arg-HDTMA 5].

### 5.5.2 Dados de MEV/EDS

Os resultados da análise de espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são mostrados respectivamente na Tabela 5.1 e Figura 5.2.

Nas análises de EDS realizadas a partir varreduras nas áreas A e B indicadas na Figura 2, observou-se que a amostra natural sem tratamento é composta basicamente de Si e Al

(Tabela 5.1), o que é característico de argilas esmectíticas, além da presença de C, Na, Mg, K e Fe. Na amostra HDTMA-arg 5 foi possível identificar os mesmos elementos da argila natural, entretanto observou-se um aumento considerável na concentração do carbono e decréscimo na concentração de Na e Al. Esta característica indica que a organofuncionalização propiciou ataque tanto das folhas tetraédricas como octaédricas da argila original.

As micrografias de MEV (Figura 5.2) não mostram mudanças muito significativas entre os aspectos morfológicos das amostras de argila sem tratamento com HDTMA. Pois ambas apresentam uma distribuição não homogênea dos grãos, os quais possuem tamanhos diferentes, formando aglomerados de forma compactada e irregular.

Tabela 5.1 Análise elementar (%) das amostras: Argila-natural (a) e HDTMA-arg 5 (b).

Table 5.1 Elemental analysis (%) of samples: natural clay and HDTMA-arg 5.

Elementos	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Fe
<b>Argila natural</b>	0.30	46.07	0.77	0.97	12.35	30.33	1.68	4.78
<b>HDTMA-Arg 5</b>	19.70	40.71	0.15	0.73	3.31	26.90	1.21	3.73

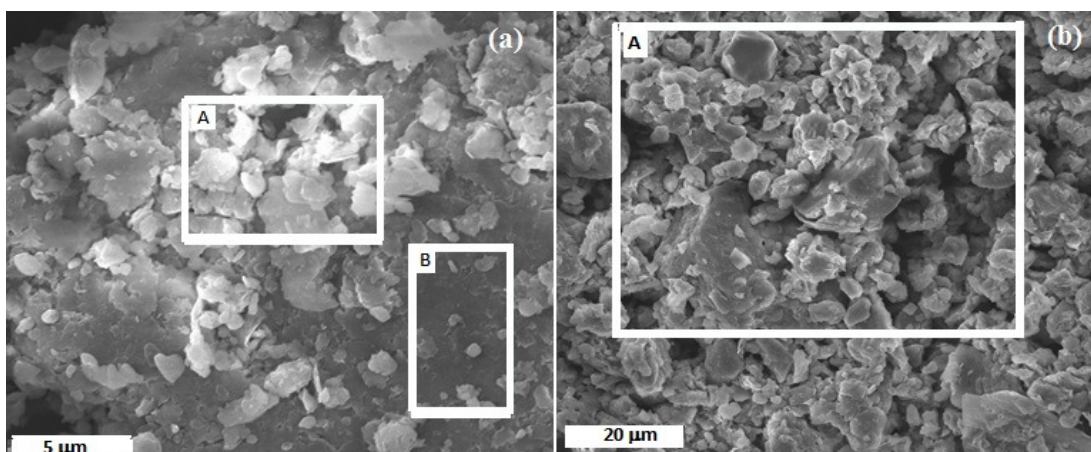


Figura 5. 2. Microscopia eletrônica de varredura das amostras (MEV): argila natural (a) e HDTMA-arg 5 (b).

[Figure 5.2. Scanning electron microscopy (SEM) of samples: natural clay (a) and HDTMA-arg 5 (b).]

### 5.5.3 Espectros FTIR

A intercalação do cátion HDTMA foi avaliada pela comparação dos espectros FT-IR da amostra original e da amostra modificada quimicamente (Figura 5.3). A argila natural foi caracterizada como montmorilonita, apresentando bandas na região de:  $3630\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento da ligação O-H, em  $3450$  e  $1646\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao grupo ( $-\text{OH}$ ) hidratado, uma banda larga em  $1003\text{cm}^{-1}$  referente a vibração de alongamento do Si-O, e em  $798\text{cm}^{-1}$  que é referente ao grupo OH ligado ao Al/Mg.

Nos espectros da argila modificada (HDTMA-arg 5), ocorreu o aparecimento de bandas que caracterizam o estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  na região de  $2919$  e  $2850\text{cm}^{-1}$ , na região de  $1496$  e  $1394\text{cm}^{-1}$ , também foram encontradas bandas de absorção que correspondem ao estiramento da ligação N-H proveniente do cátion hexadeciltrimetilamônio, indicando que este cátion foi intercalado nos espaços interlamelares da argila natural.

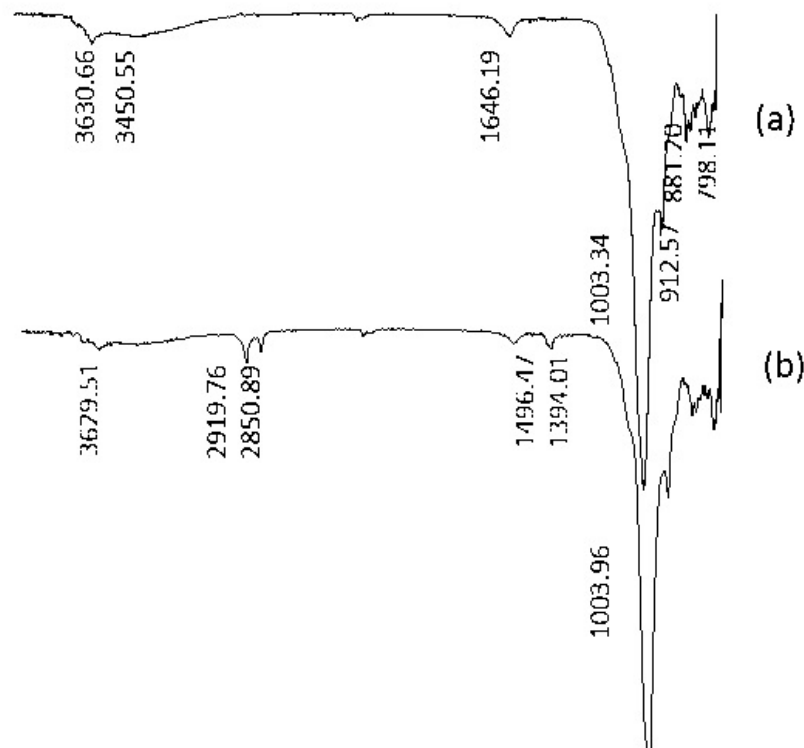


Figura 5.3. Espectros de infravermelho das amostras: Argila natural (a) e HDTMA-arg 5 (b).  
[Figure 5.3. Infrared spectra of the samples: natural clay (a) and HDTMA-arg 5 (b).]

#### **5.5.4 Dados de Adsorção**

A partir dos modelos de isothermas selecionados na descrição do equilíbrio nas interfaces sólidos/soluções, representadas por HDTMA- arg 5 e soluções de fenol e benzeno (Figura 5.4 e Tabela 5.2) foi verificado com base no coeficiente  $R^2$  e  $n_F$  que os dois modelos de isothermas ajustaram de forma satisfatória os dados experimentais de adsorção e que esses processos são favoráveis e heterogêneos ( $n_F > 1$ ). Foram observados nos dois processos de adsorção: valores das constantes  $K_L$  bem inferiores a unidade, indicando baixa afinidade química entre os adsorvatos e adsorvente; valores significativos para os parâmetros indicadores de quantidades adsorvidas ( $q_{max}$  e  $K_F$ ) que sugerem eficiência de adsorção em fase líquida muito maior para o benzeno do que para o fenol; baixos valores absolutos de  $\Delta G^\circ$  que são indicativos de predomínio de interação física do adsorvato com o adsorvente.

A quantidade máxima adsorvida de benzeno obtida na organoargila neste estudo encontra-se no intervalo citado para organominerais, situado entre aproximadamente 20 a 40  $mg\ g^{-1}$  [16] mas inferior as obtidas em carvão ativado que é considerado um dos adsorventes mais eficientes na remoção de benzeno em fase líquida e apresentando  $q_{max}$  de benzeno= 110 a 270  $mg\ g^{-1}$  [13]. No caso da adsorção do fenol o valor da quantidade adsorvida encontra-se tanto no intervalo publicado para organoargila [9] como em carvão ativado [10].



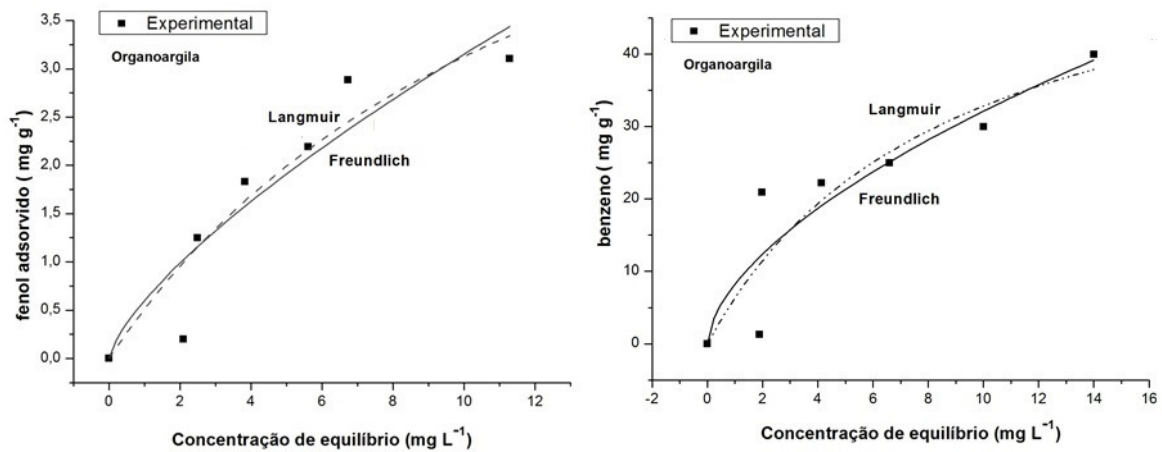


Figura 5. 4: Isotermas de adsorção do fenol e benzeno em HDTMA-arg 5.

[Figure 5. 4: Adsorption isotherms of phenol and benzene at HDTMA-arg 5.]

Tabela 5.2. Parâmetros das isotermas ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

[Table 5.2. Isotherm parameters fitted to Langmuir and Freundlich.]

Amostra							
HDTMA-Arg 5	Langmuir			Freundlich			
Parâmetros	$q_{\max}$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$n_F$	$R^2$	$\Delta G^\circ$
	( $\text{mg g}^{-1}$ )	( $\text{L mg}^{-1}$ )		( $\text{L mg}^{-1}$ )			( $\text{KJ mol}^{-1}$ )
<b>Fenol</b>	4.44	0.07	0.89	0.48	1.01	0.87	-16.85
<b>Benzeno</b>	35.8	0.11	0.83	4.95	1.18	0.84	-18.38

## 5.6 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram obtidas no estudo sobre a intercalação de esmectita do Estado Acre com o cátion orgânico HDTMA em concentrações compreendidas entre 1 a 5 vezes ao valor de CTC da argila original e a aplicabilidade da organoargila HDTMA-arg 5 como adsorvente de fenol e benzeno em fase líquida:

- Os processos de intercalações em concentrações 4 e 5 vezes ao valor de CTC da argila original resultaram na formação de organoargilas com valores de  $d(001)$  próximos de 1,91 nm.
- A formação da organoargila HDTMA-arg 5 propiciou alterações morfológicas e químicas em relação à argila precursora. Esta característica foi enfatizada pelo grande decréscimo nas concentrações dos elementos das posições interlamelares, como Na, K, Ca e Mg, além das concentrações de Al e Fe das folhas octaédricas.
- Os processos de adsorção do benzeno e fenol em fase líquida na organoargila HDTMA-arg 5 foram considerados favoráveis, espontâneos e com interações físicas.

## 5.7 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelas bolsas de doutorado a primeira autora e de pesquisa a segunda autora. Os autores agradecem ainda: ao Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa pela coleta e concessão da amostra (argila do Estado do Acre); ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica pelo grande apoio dado durante as análises de difração de raios X e pela grande dedicação como coordenador do PPGG/UFPA.

## 5.8 REFERÊNCIAS

- [1]. L. Zampori, P. G. Stampino, G. Dotelli, D. Botta, I. N. Sora, M. Setti. *Applied Clay Science* **41**, (2008) 149.
- [2]. A. C. V. Coelho, P. S. Santos, H. S. Santos. *Química Nova* **30**, (2007) 1282.
- [3]. M. Janek, G. Lagaly. *Colloid Polym. Sci.* **281**, (2003) 293.
- [4]. S. Y. Lee, W. J. Cho, P. S. Hahn, M. Lee, Y. B. Lee,; K. J. Kim. *Applied Clay Science* **30**, (2005) 174.
- [5]. V. N. Moraru. *Applied Clay Science* **19**, (2001) 11.
- [6]. E. J. Sullivan, J. W. Carey, R. S. Bowman. *Journal of Colloid and Interface Science* **206**, (1998) 369.
- [7]. S. Yariv and H. Cross, *Organo-clay complexes and interactions*, Ed. Marcel Dekker, New York, (2002) 688.
- [8]. F. R. V. Díaz. *Key Engineering Materials* **189-191**, (2001) 203.

- [9]. A. A. Silva, F. R.V. Diaz, G. S. V. Martins, M. G. F. Rodrigues, *Cerâmica* **53**, (2007) 417.
- [10]. R. D. Vidic, M.T. Suidan, R.C. Brenner, *Environmental Science &Technology* **27**, (1993) 2079.
- [11]. M. C. Ncibi, S. Altenor, B. Mahjoub, M. Seffen, S. Gaspard, *Twelfth International Water Technology Conference*, Alexandria, Egypt, (2008) IWTC12.
- [12]. G. Rytwo, Y. Kohavi, I. Botnick, Y. Gonen, *Applied Clay Science* **36**, (2007) 182.
- [13]. M. A. L. Ródenas, D. C. Amorós, A. L. Solano, *Carbon* **43**, (2005) 1758.
- [14]. J. W. Choi, N. C. Choi, S. J. Lee, D. J. Kim, *Journal of Colloid and Interface Science* **314**, (2007) 367.
- [15]. C. Liang, Y. J. Chen, *Journal of Hazardous Materials* **182**, (2010) 544.
- [16]. E. R. L. Tiburtius, P. P. Zamora, *Química Nova* **27**, (2004) 441.
- [17]. S. M. Kho, J. B. Dixon, *Applied Clay Science* **18**, (2001) 111.
- [18]. S. S. Santos, V. P. Lemos, M. L. Costa, R. M. A. Rodrigues, O. V. Monteiro Junior, K. S. Oliveira. *XV International Clay Conference*. Rio de Janeiro, Brasil, (2013) 611.

## CAPÍTULO 6

# **ADSORÇÃO DE TOLUENO EM ESMECTITA MODIFICADA COM 3-MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO**

**Autores:**

**Sheila Silva dos Santos**

**Vanda Porpino Lemos**

**Lais Conceição Tavares**

**André Luiz Vilaça do Carmo**

**Marta Helena Tavares Pinheiro**

REF.: 883/13

Prof. DOS SANTOS, SHEILA,

Obrigado por submeter seu manuscrito "ADSORÇÃO DE TOLUENO EM ESMECTITA MODIFICADA COM 3-MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO" para publicação na Química Nova (QN).

O NÚMERO DE REFERÊNCIA é: 883/13.

Por favor, guarde e use sempre este número para tratar de qualquer assunto sobre seu manuscrito. Seu trabalho será apreciado o mais breve possível e entraremos em contato tão logo tenhamos o resultado da análise.

Em qualquer momento você pode checar o status de seu manuscrito no site da QN ([quimicanova.s bq.org.br](http://quimicanova.s bq.org.br)). Em caso de dúvidas, entre em contato com a Gerente Editorial no e-mail [s bqedit@s bq.org.br](mailto:s bqedit@s bq.org.br).

Agradecemos o seu interesse pela QN.

Atenciosamente,

Ursula Brocksom  
SBQ - gerente editorial  
Caixa Postal: 26037  
05513-970 São Paulo - SP

Tel.: +55.11.30322299  
Fax.: +55.11.38143602  
web: <http://quimicanova.s bq.org.br>  
e-mail : [s bqedit@s bq.org.br](mailto:s bqedit@s bq.org.br)

**ADSORÇÃO DE TOLUENO EM ESMECTITA MODIFICADA COM 3-  
MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO**

**TOLUENE SORPTION ON 3-MERCAPTOPROPYLTRIMETHOXY-SILANE-SMECTITE**

Sheila S. dos Santos\*, Vanda P. Lemos, Laís C. Tavares, André L. V. do Carmo, Marta H. T. Pinheiro

*Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém-PA, Brasil*

## 6.1 ABSTRACT

This study used clay sample of Acre, Brazil in organofunctionalization with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and the efficiencies of the modified samples on the adsorption of toluene in the liquid phase. The intercalation process resulted in an increase basal spacing of smectite structure from the original clay ( $d_{001}=1.28$  nm), MPTS-Argila 1h ( $d_{001}= 1.43$  nm, 2.1 nm) and MPTS-Argila 2h ( $d_{001}= 1.43$  nm). The results of EDS analysis indicated: increase in concentrations of C and decrease in Na, Fe and Al. The results of toluene adsorption in the modified samples suggest affinities between the adsorbate and adsorbent, efficiency and spontaneity of the adsorption.

Keywords: smectite; adsorption; toluene.

## 6.2 INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos voláteis (COV), tais como benzeno, tolueno e xileno (BTX), são muito prejudiciais para a saúde humana e ao ambiente, mesmo em concentrações muito baixas<sup>1-6</sup>. Pode-se observar que eles são: os agentes que destroem a camada de ozônio estratosférico, precursores de oxidantes fotoquímicos, agentes da chuva ácida, elementos da mudança climática<sup>4</sup>, agentes que afetam o sistema nervoso e agentes carcinogênicos e mutagênicos<sup>6,7</sup>. Estes compostos, no entanto, são frequentemente utilizados em processos químicos como matérias-primas, ou mesmo como solventes<sup>8</sup>.

Durante muitos anos, estes compostos têm atraído a atenção generalizada dos pesquisadores, pois a contaminação da água subterrânea é um problema muito sério e muitas comunidades em todo o mundo dependem de águas subterrâneas como fonte única ou principal de água potável.

A adsorção dos poluentes orgânicos por meio de materiais porosos é um processo que tem sido analisado na purificação de correntes de gás diluído<sup>7</sup> e no tratamento de soluções aquosas<sup>9,10</sup>. A adsorção destes poluentes pode ser feita empregando diferentes adsorventes. Entre eles, o carvão ativado é uma das melhores opções, devido às suas propriedades

hidrofóbicas e sua elevada área superficial, sendo úteis para a adsorção de moléculas com pesos moleculares entre 45 e 130<sup>1,2,5</sup>. Outros adsorventes muito utilizados provêm da organofuncionalização de minerais de argila que são potencialmente úteis na obtenção de materiais conhecidos como organoargilas e com aplicabilidade na retenção de contaminantes orgânicos voláteis, como o tolueno.

A organofuncionalização de minerais de argila resulta na formação de silicatos híbridos inorgânico-orgânicos que podem ser obtidos a partir da silanização de filossilicatos com a entrada de agente sililante modificador, como aminopropiltrimetoxissilano (APTS) e o mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) diretamente no espaço interlamelar, ou mesmo na superfície do filossilicato. Os silicatos híbridos formados apresentam propriedades (estabilidade térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos) superiores à matriz inorgânica precursora e podem interagir com diversas espécies, como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas, metaloporfirinas ou ftalocianinas<sup>11</sup>.

Neste contexto o presente estudo avalia o uso de um solo argiloso do estado do Acre, como material de partida na organofuncionalização com o agente sililantes 3 mercaptopropiltrimetoxissilano e aplicabilidade da organoargila produzida como adsorvente de tolueno em fase líquida. O tolueno foi escolhido como adsorvato na presente investigação devido ao fato de que este composto é muito utilizado como solvente em tintas, revestimentos, óleos e resinas, matéria-prima na produção de solventes orgânicos, e na fabricação de polímeros e borracha. É liberado para o ar principalmente por volatilização de solventes à base de tolueno e emissão veicular. A concentração média de tolueno no ar de áreas urbanas varia de 2 a 200  $\mu\text{g} / \text{m}^3$ , com valores mais elevados em locais com tráfego intenso<sup>12</sup>, provocando assim danos à saúde humana, como irritação das vias superiores, dores de cabeça, vertigem, sonolência e pneumonia química, que pode ser fatal<sup>13</sup>.

## 6.3 EXPERIMENTAL

### 6.3.1 Síntese da argila com mercaptopropiltrimetoxissilano

A organofuncionalização da argila original com MPTS foi efetuada em dois experimentos: no primeiro a argila sem tratamento prévio foi submetida a uma leve agitação

por 1 hora, centrifugação a 3000 rpm e lavagens sucessivas com álcool etílico. O segundo experimento de intercalação foi efetuado com base nas etapas iniciais do método de Mercier e Detellier (1995)<sup>14</sup> que consiste no tratamento prévio da argila com solução de HCl, centrifugação, lavagens sucessivas com água deionizada e depois a intercalação sob refluxo. Neste estudo a intercalação não foi efetuada sob refluxo e sim sob leve agitação. O tempo de agitação neste experimento foi de 2 h. A última etapa dos dois experimentos foi a secagem em temperatura de 60 ° C durante 12 h. Os materiais obtidos foram nomeados como MPTS-Argila 1 h e MPTS-Argila 2 h.

As análises mineralógicas para a argila natural foram feitas por difração de raios X nas condições de lâminas orientadas, secas ao ar, em seguida passou pelo tratamento de glicolagem com etileno-glicol e por fim aquecimento a 500 ° C para obter a identificação dos principais argilominerais, de acordo com as instruções propostas por Brown & Brindley<sup>15</sup> e Moore & Reynolds<sup>16</sup>.

As demais análises de DRX realizadas pelo método do pó foram registradas a partir de um programa específico para microanálises, que dá a indicação precisa das posições dos picos. Todas as análises foram efetuadas em difratômetro Panalytical X'PERT PRO MPD com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ), passo de 0.03 em  $2\theta$ .

As análises de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um instrumento LEO-1430 equipado com o sistema de dispersão energia de raios-X (EDS). As condições de análises para imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons de 90  $\mu\text{A}$ , voltagem de aceleração constante de 10 KV e distancia de trabalho de 12-15mm. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro e platina.

### **6.3.2 Testes de adsorção**

Os testes de adsorção foram efetuados em frascos de vidro escuros, empregando-se, aproximadamente 9 porções de 0.1g das amostras (MPTS-argila 1 h e MPTS-argila 2 h), em 25 mL da solução de tolueno ( $C = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ), a fim de cobrir o intervalo de concentração de 0  $\text{mg L}^{-1}$  a 15  $\text{mg L}^{-1}$ . As amostras e a solução de tolueno foram colocadas em contato, durante 1 hora, em agitador horizontal a 3000 rpm, com adição de 2 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  para completa floculação. Na adsorção foi incluído o teste em branco para verificar a perda por evaporação.



### 6.3.3 Medidas das concentrações de equilíbrio do tolueno

As concentrações do tolueno foram medidas em espectrofotômetro modelo 50 Probe Varian, com comprimento de onda 215 nm. A capacidade de sorção ( $q_e$ ) do tolueno foi calculada pela aplicação da Equação 1:

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = (C_i - C_e) \times V/m \quad (1)$$

Onde,  $C_i$  e  $C_e$  são as concentrações de equilíbrio iniciais do tolueno nas soluções ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $V$  é o volume (L) das suspensões aquosas e  $m$  é a massa do adsorvente em gramas (g).

### 6.3.4 Isotermas de adsorção

Os equilíbrios dos processos de adsorção foram descritos com base nos modelos de isotermas de Langmuir<sup>17</sup> e Freundlich<sup>18</sup>. Na descrição do equilíbrio dos experimentos de adsorção foram selecionados os modelos de isotermas de adsorção: de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir é adequado para sistemas homogêneos e é o modelo mais utilizado porque a partir de sua constante de afinidade  $K_L$  é possível determinar parâmetros indicativos da viabilidade e espontaneidade de reações de adsorção. O modelo de isoterma de Langmuir é representado pela forma não linear, representada pela Equação 2: A análise dos dados experimentais foi efetuada a partir de ajuste não linear usando o software matemático Origin 7.0.

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Onde,  $q_{\max}$  é a quantidade máxima adsorvida,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de afinidade e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio.

O modelo de Freundlich é aplicado para descrever o equilíbrio de sistemas heterogêneos. A forma não-linearizada é expressa pela Equação 3:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n$  (adimensional) é o fator de heterogeneidade e  $K_F$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) pode sugerir a adsorção dos adsorvatos nos adsorventes.

A fim de confirmar o melhor ajuste para a isoterma de adsorção, é necessário analisar o valor do  $R^2$  (determinado a partir da análise não linear) e do erro estimado.

### **6.3.5 Espontaneidades dos processos de adsorção**

A espontaneidade dos processos de adsorção foi avaliada com base na energia livre de Gibbs calculada pela equação (4);

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4)$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta ( $^\circ \text{K}$ ) e  $K$  é a constante aparente da reação de adsorção. O sinal do  $\Delta G^\circ$  indica se a reação é espontânea ou não, num sistema fechado a uma dada temperatura.

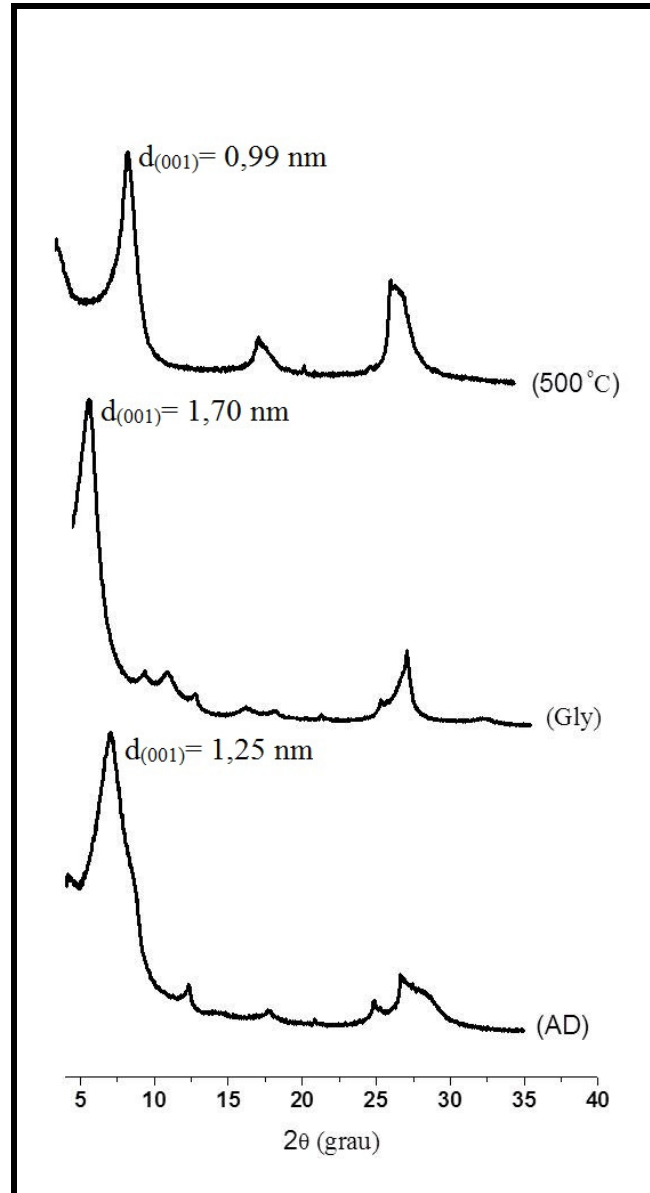
## **6.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.4.1 Dados de DRX**

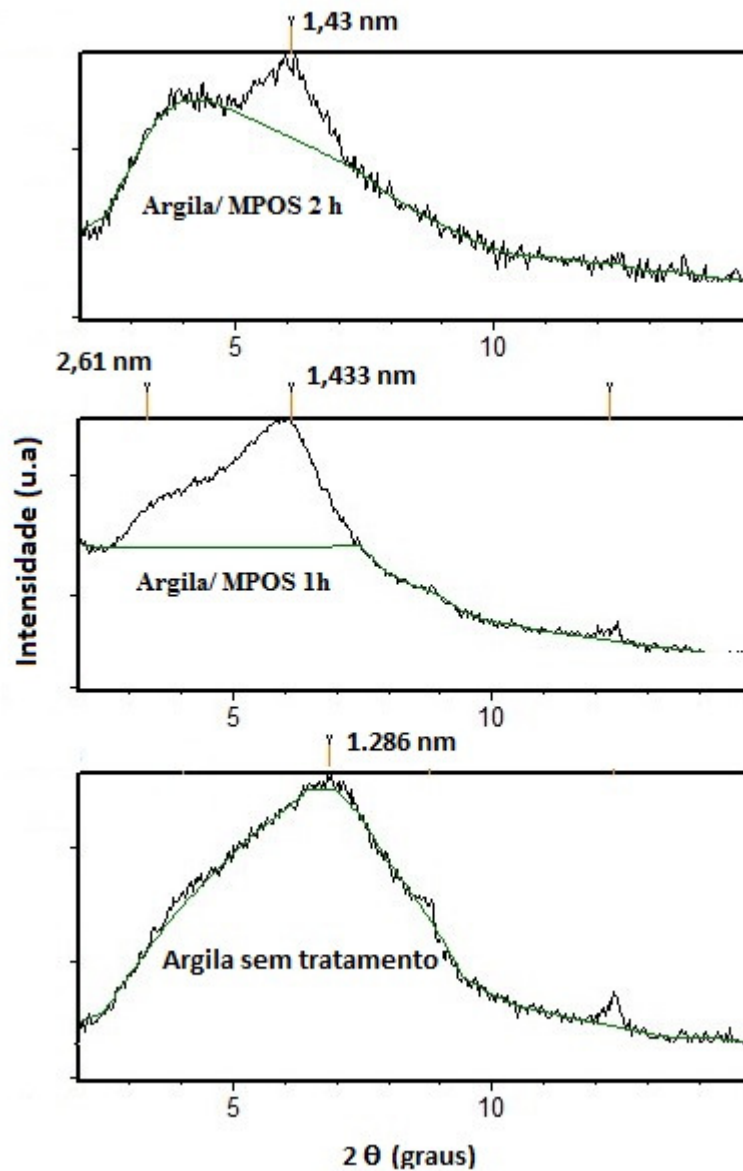
Os difratogramas obtidos (Figura 6.1) para a análise em lâminas orientada, glicolada e aquecida, indicam a presença esmectita como argilomineral principal, os demais são a caulinita e a mica. A esmectita apresentou o espaçamento basal  $d_{001} = 1.252 \text{ nm}$  na lâmina orientada, correspondendo a uma esmectita sódica. As variedades cálcica-magnésiana apresentam um  $d_{001}$  em aproximadamente  $1.45 \text{ nm}$ , mas ambas sofrem expansão para  $1,7 \text{ nm}$  em atmosfera de etileno glicol e quando calcinadas sofrem contração para aproximadamente  $1,0 \text{ nm}$ . O grupo da mica, representado pela variedade ilita, foi identificado na lâmina orientada pela reflexão em  $12,5^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondente à distância interplanar de  $0.99 \text{ nm}$ , que não sofre modificações em atmosfera de etileno glicol e sob calcinação em temperatura de  $500^\circ \text{C}$ . O aumento das intensidades verificadas nesta temperatura é resultante da superposição da reflexão do grupo da mica com a do grupo da esmectita. A caulinita é

identificada pela reflexão em  $14,35^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondente à 0,713 nm em lâminas orientada e glicolada e desaparecimento desta reflexão em temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .

Os resultados das microanálises (Figura 6.2) mostram que a esmectita sem tratamento apresenta intensidade máxima do espaçamento basal  $d_{(001)}$  no ângulo  $6,86^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondente à 1,286 nm. Na organoargila MPTMS-Argila 1 h foram identificadas reflexões nos ângulos  $3,40^\circ$  e  $6,10^\circ$  ( $2\theta$ ), que correspondem a 2,61 nm e 1,433 nm, respectivamente. Na organoargila MPTMS-Argila 2 h foi identificada apenas a reflexão 1,433 nm no ângulo  $6,10^\circ$  ( $2\theta$ ). Estas características indicam que os procedimentos de organofuncionalização usados neste estudo propiciaram a intercalação de MPTS nos espaços lamelares das duas amostras de esmectita. Foi observado para MPTS-argila 1 h características muito semelhantes às da organoargila obtida por Mercier e Detellier, denominada de cloromont, obtida a partir de tratamento de montmorilonita com 3-cloropropil(trimetoxisilano) sob refluxo em 65 h. A organoargila cloromont mostrou picos em  $6,5^\circ$  e  $7,5^\circ$  na posição  $2\theta$  e um ombro em baixos valores de  $2\theta$  aproximadamente  $4,0^\circ$ <sup>15</sup>.



**Figura 6.1.** DRX da argila original em espécies orientadas secas ao ar (AD), em atmosfera de etileno glicol (Gly) e aquecida a 500 ° C



**Figura 6.2.** DRX obtidos a partir da microanálise das amostras de argila natural, MPTS-Argila 1h e MPTS-Argila 2h

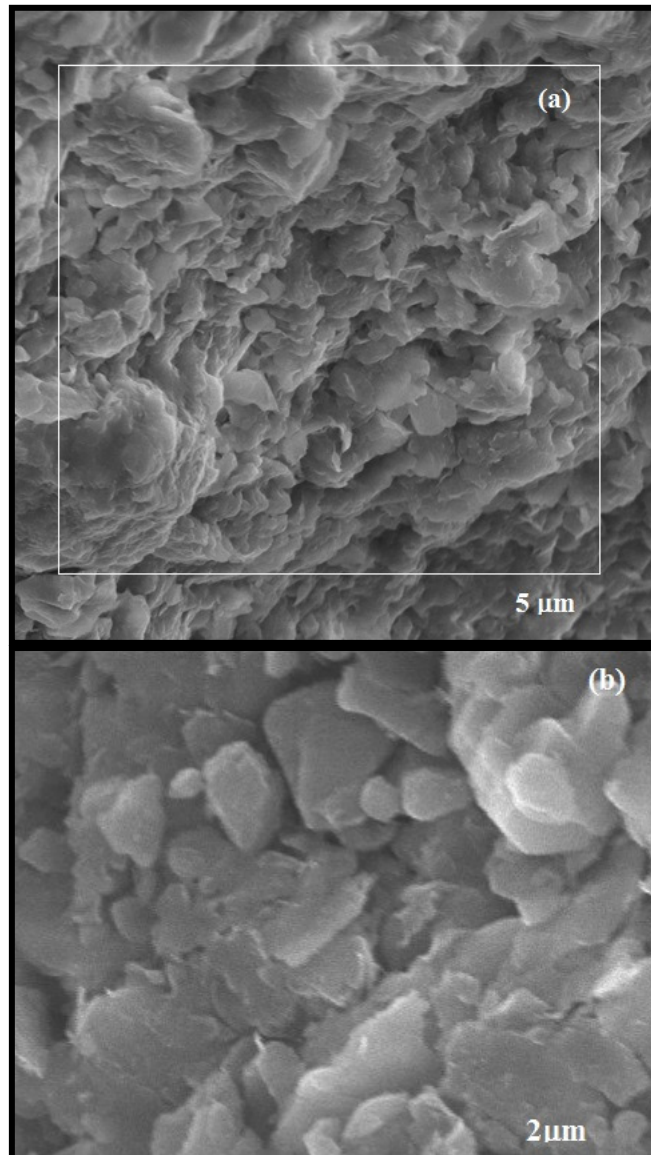
#### 6.4.2 Dados de MEV/EDS

Os resultados da análise de EDS da argila original e organoargilas e MEV, obtidas a partir de varreduras nas áreas A e B (Tabela 6.1 e Figura 6.3) indicaram que a amostra original é composta basicamente de Si e Al (Tabela 6.1), o que é característico de argilas esmectíticas, além da presença de C, Na, Mg, K e Fe. Na amostra MPTS- Argila 1h foi possível identificar os mesmos elementos da argila natural, entretanto observou-se a presença do enxofre S e um decréscimo considerável na concentração de Na e Al. Esta característica

indica que a organofuncionalização propiciou ataque tanto das folhas tetraédricas como octaédricas da argila original. As micrografias de MEV mostram mudanças muito significativas entre os aspectos morfológicos da amostra da argila original.

**Tabela 6.1.** Análise elementar (%) das amostras: Argila-natural, MPTS-Argila 1h e MPTS-Argila 2h

<b>Elementos</b>	<b>C</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>S</b>	<b>Ti</b>
<b>Argila Natural</b>	0,3	0,77	0,97	12,35	30,33	1,68	----	4,78	----	----
<b>MPTS-Argila 1h</b>	6,88	0,08	0,74	5,84	28,10	1,61	0,23	5,79	0,51	0,50
<b>MPTS-Argila 1h</b>	1,88	0,06	0,69	4,85	29,68	1,70	0,12	0,35	0,52	0,35



**Figura 6.3.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: argila natural (A) e argila modificada com MPTS-Argila 1h

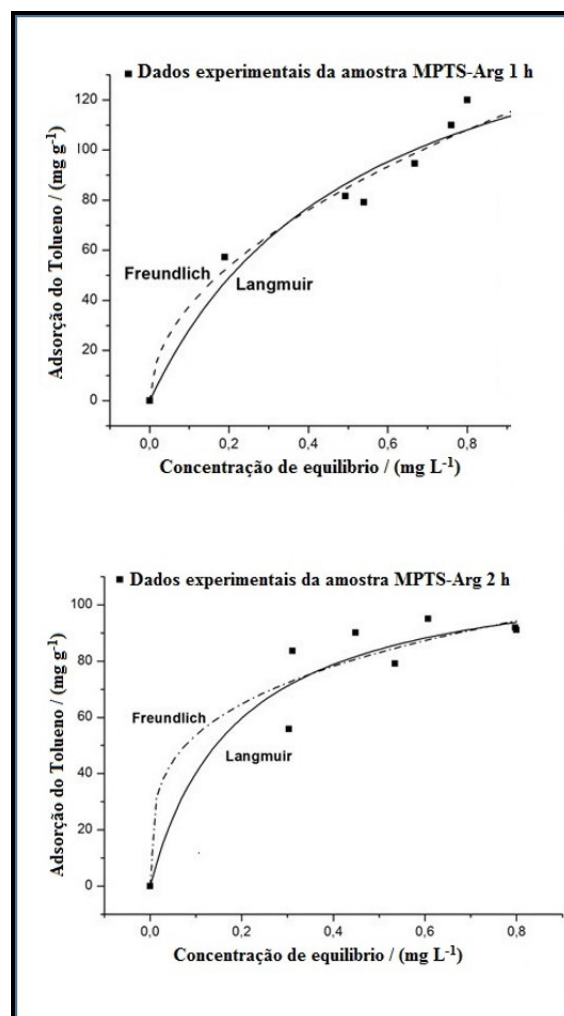
### 6.2.3 Adsorção de tolueno

A partir do estudo do equilíbrio nas interfaces sólidos/soluções, representadas por MPTS-Argila 1h e MPTS-Argila 2h em soluções de tolueno (Figura 6.4 e Tabela 6.2) foi verificado com base no coeficiente  $R^2$  e  $n_F$  que os dois modelos de isothermas ajustaram de forma satisfatória os dados experimentais de adsorção e que esses processos são favoráveis e heterogêneos ( $n_F > 1$ ). Foram observados nos dois processos de adsorção: valores das constantes  $K_L$  superiores a unidade, indicando alta afinidade química entre os adsorvatos e adsorvente; valores significativos para os parâmetros indicadores de quantidades adsorvidas

( $q_{\max}$  e  $K_F$ ) que sugerem eficiência de adsorção em fase líquida; variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) negativa, típica de processos viáveis e espontâneos, sendo os valores absolutos levemente superiores a  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  e inferiores a  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicativos de predomínio de interação físico-química do adsorvato com o adsorvente.

**Tabela 6.2.** Parâmetros das isotermas ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich

Parâmetros	Langmuir			Freundlich			$\Delta G^\circ$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )
	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	$K_F$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$n_F$	$R^2$	
MPTS-Argila 1h	146	1.06	0.958	118.9	1.251	0.969	-23.52
MPTS-Argila 2h	97	2.1	0,925	92	2.02	0.919	-25.25



**Figura 6.4.** Isotermas de adsorção do tolueno em MPTS-Argila 1h e MPTS-Argila 2h



### 6.3 CONCLUSÕES

A amostra de argila do Estado do Acre utilizada como precursora no processo de modificação, é composta principalmente do argilomonal esmectita, com espaçamento basal  $d_{001} = 1,28$  nm. A intercalação com mercaptopropiltrimetoxisilano foi satisfatória, principalmente para a amostra MPTS-Argila 1h, pois foi evidenciado pela análise de difração de raios-X, uma expansão para 2,1 nm, comprovando a intercalação do cátion orgânico. Fato este foi enfatizado pelo grande decréscimo nas concentrações dos elementos das posições interlamelares, como Na, K, Ca e Mg, além das concentrações de Al e Fe das folhas octaédricas, comprovado pela análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS).

Os dados de adsorção indicaram: alta afinidade química entre o tolueno e as organoargilas ( $K_L > 1$ ); eficiência significativa na adsorção de tolueno em fase líquida nas organoargilas, principalmente em MPTS-Argila 1h; predomínio de interação físico-química do tolueno com as organoargilas; processos de adsorção favoráveis e heterogêneos.

### 6.4 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelas bolsas de doutorado a primeira autora e de pesquisa a segunda autora. Os autores agradecem ainda aos professores: Prof. Dr. M. L. Costa pela coleta e concessão da amostra (argila do Estado do Acre); ao Prof. Dr. R. S. Angélica pelo grande apoio dado durante as análises de difração de raios X.

### 6.5 REFERENCIAS

1. Foster, K. L.; Fuerman, R. G.; Economy, J.; Larson, S. M.; Rood, M. J.; Chem Mater **1992**; 4 (5), 1068.
2. Ruhl, M. J.; Chem Eng Prog **1993**, 89 (7), 37.
3. Cal, M. P.; Larson, S. M.; Rood, M. J.; Environ. Prog **1994**, 13 (1), 26.
4. Dimotakis, E. D.; Cal, M. P.; Economy, J.; Rood, M. J.; Larson, S. M.; Environ. Sci Technol **1995**, 29 (7), 1876.
5. Dolidovich, A. F.; Akhremkova, G. S.; Efremtsev, V. S.; Can, J.; Chem. Eng. ; **77** (2), 342.

6. Hindarso, H.; Ismadji, S.; Wicaksana, F.; Mudjijati, N.; Indraswati, J.; *Chem. Eng. Data* **46** **2001**, 788.
7. Rodenas, L. M. A.; Amorós, C. D.; Linares, S. A.; *Carbon* **2005**, *43*, 1758.
8. Asenjo, N. G.; Álvarez, P.; Granda, M.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Menéndez, R.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1525.
9. Lesage G.; Sperandio, M.; Tiruta B. L.; *Chem. Eng. J.* **2010**, *160*, 457.
10. Liang C.; Chen, Y.J.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 544.
11. Arioldi C.; Fonseca M. G; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 699.
12. <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/toluene>, acessada em Novembro 2013.
13. [http://www2.iq.unesp.br/FICHA DE SEGURANÇA/TOLUENO.pdf](http://www2.iq.unesp.br/FICHA%20DE%20SEGURAN%C7A/TOLUENO.pdf), acessada em Novembro 2013.
14. Mercier L., Detellier C.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1378.
15. Brown, G.; Brindley, G.W.; *X-ray diffraction procedures of clay mineral identification*; Brindley, G.W.; Brown, G., eds.; London, Mineralogical Society, 1980, cap. 5.
16. Moore D. M.; Reynolds JR, R. C., *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2<sup>a</sup> edition. Oxiford-New York: Oxford University Press, 1997.
17. Freundlich H.; *J. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385.
18. Langmuir I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
19. Solener, M.; Tunalib, S.; Özcanc, A. S.; Özcanc, A.; Gedikbeyb, T.; *Desalination* **2008**, *223*, 308.

## 7. CONCLUSÕES

O estudo experimental envolvendo a síntese, caracterização e aplicabilidade de materiais híbridos mesoporosos permitiram chegar as seguintes conclusões:

Nas condições utilizadas neste trabalho foi possível realizar a síntese de PCHs e organoargilas a partir de argila natural proveniente do estado do Acre.

Através da difração de raios X verificou-se um aumento significativo do espaçamento basal  $d(001)$  da argila natural de 1,25nm para 2,5nm para o PCH, sendo que o mesmo manteve sua cristalinidade após calcinação a 500 ° C.

A análise de ressonância nuclear magnética do  $^{29}\text{Si}$  para o PCH-500 apresentou ressonância máxima, com pico químico entre -100 à -110 ppm. Este pico é atribuído a mistura de HDTMA, octilamina e TEOS, pois apresentam sítios  $\text{Q}_3 \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$  e  $\text{Q}_4 \text{Si}(\text{OSi})_4$  no centro da sílica em desenvolvimento.

Os espectros de IV mostraram bandas características de esmectita, após modificação com HDTMA não identificou-se mudanças significativas na intensidade das bandas, porém as bandas referentes a ligação C-H foram identificadas. No espectro referente a amostra PCH-500 foi observado uma diminuição na intensidade da banda atribuída a ligação Al-O-Al e foi verificado o alargamento das bandas referentes a ligação Si-O.

Na determinação das propriedades texturais dos PCHs foram obtidos valores  $S_{\text{BET}}$  e medidas de porosidade compatíveis com outros PCHs citados na literatura.

Nos PCHs foi observado através de análises de EDS um aumento na concentração de silício e uma diminuição expressiva da concentração de alumínio e ferro, que é explicada pela delaminação e esfoliação sofrida pela amostra original.

Para as organoargilas provenientes a partir de tratamentos com HDTMA foram obtidos os seguintes resultados: HDTMA-Arg 1 ( $d_{001}= 1,43$ ), não atingindo o valor esperado de expansão e HDTMA-Arg 4 e HDTMA-Arg 5 apresentaram resultados similares em  $d_{001}= 1,954$  nm e 1,956 nm, respectivamente, indicando que houve intercalação do surfactante hexadeciltrimetilamônio.

Nas organoargilas produzidas a partir de tratamentos com mercaptopropiltrimetoxilano foi obtido para MPTS-Argila 1h valor  $d_{001}= 2.61$  nm e MPTS-Argila 2 h  $d_{001}= 1.43$  nm. Estas características indicaram que os procedimentos de organofuncionalização usados neste estudo propiciaram a intercalação de MPTS nos espaços interlamelares das duas amostras de esmectita, que estão de acordo com os dados da literatura.

Após a modificação da argila original com HDTMA e MPTS percebeu-se uma diminuição da concentração dos elementos citados anteriormente principalmente do Al e do Na e um aumento na concentração de carbono (C) para a amostra (HDTMA-Arg 5) e a presença do enxofre (S) na amostra MPTS-Argila, esta mudança foi provocada pela intercalação destes compostos orgânicos. Esta característica indica que a organofuncionalização propiciou ataque tanto das folhas tetraédricas como octaédricas da argila original.

Na descrição do equilíbrio dos processos de adsorção foram obtidos nos casos dos experimentos de adsorção de fenol e tolueno em PCH 500 e de tolueno em MPTS-Argila: valores de  $K_L$  superiores a unidade, indicando alta afinidade entre adsorvatos e adsorventes; valores de  $\Delta G^\circ$  típicos de interações físico-químicas. Nos casos da adsorção de fenol e benzeno em HDTMA-argila foi verificado baixa afinidade química entre o adsorbato e os adsorventes e com interações físicas. Todos os processos de adsorção foram considerados eficientes e espontâneos.

## 8. REFERENCIAS

- Arioldi C.; Fonseca M. G; Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. *Quimica Nova* 2003, **26**, 699.
- Aioldi, C.; Guerra, D. L.; Santos, M. R. C; Mercury Adsorption on natural and organofunctionalized smectites-Thermodynamics of cation removal. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol **20**, 2009, 594.
- Baird, C.; *Química Ambiental*. Trad. Maria A. L. R. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 622, 2002.
- Barrer, R. M.; McLeod, D. M.; Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Trans. Faraday Soc.* 1955, **51**, 1290.
- Bellaloui, A.; Plee, D.; Meriaudeau, P. Gallium containing pillared interlayer clays: Preparation, characterization and catalytic properties *Catalysis* **63**, L7 (1990).
- Benjelloun, M.; Cool, P.; Linssen, T.; Vansant, E. F.; Acidic porous clay heterostructure: study of their cation exchange capacity. *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, **49**, 83.
- Blindley, G. W.; Samples, R. E.; *Clays Clay Miner.* 1997, 12, 229.
- Brown, G.; Brindley, G.W.; *X-ray diffraction procedures of clay mineral identification*;
- Brindley, G.W.; Brown, G., eds.; London, Mineralogical Society, 1980, cap. 5.
- Cabral, S. B.; Rodrigues, S. C. G.; Pereira, K. R. O; Valenzuela D., Síntese e Caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. **4.3** (2009), 21-28.
- Chmielarz, L.; Kustrowski, P.; Piwowarska, Z.; Dudek, B.; Gil, B.; Michalik, M.; Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars- synthesis and characterization. *Appl. Catal., B: Environmental* 2009, **88**, 331.
- Choi, J.W.; Choi, N.C.; Lee, S. J.; Kim, D. J.; J. Novel three-stage kinetic model for aqueous benzene adsorption on activated carbon. *Colloid Interface Sci.* 2007, **314**, 367.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente; *Resolução 357/2005*.

- Dabrowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M.; Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere* 2005, **58**, 1049.
- Diaz, M., Cambier, P., Brendlé, J., Prost, R.; Functionalized clay heterostructures for reducing cadmium and lead uptake by plants in contaminated soils. *Applied Clay Science* **37**. p 12-22, 2007.
- Fernandes, B. M.; Brickus, L. S. R.; Moreira, J. C.; Cardoso, J. N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, **47**, 2002. 417-425.
- Galarneau, A.; Barodawalla, A.; Pinnavaia, T. J.; Porous clay heterostructures (PCH) as acid catalysts. *Nature* 1995, **374**, 529.
- Guerra, D.J.L., Síntese, caracterização e aplicação de esmectitas pilarizadas com Al e Ti. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, (2006) 153p.
- Izquierdo, M. T.; Yuso, A. M.; Valenciano, R.; Rubio, B.; Pino, M.R.; Influence of activated carbon characteristics on toluene and hexane adsorption: Application of surface response methodology. *Applied Surface Science* 2013, **264**, 335.
- Jaroniec, M.; Choma, J.; Burakiewicz-Mortka, W.; *Carbon* 1991, **29**, 1294.
- Kloprogge, J.T. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review. *Journal of Porous Materials*, v.**5**, p.5-41, 1998.
- Koh, S.M.; Dixon, J.B.; Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Appl. Clay Sci.* 2001, **18**, 111
- Leite, S. Q. M.; Dieguez, L. C. Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. *Química Nova*, v. **23**, n.2, p. 149-154, 2000.
- Lesage, G.; Sperandio, M.; Tiruta-Barna, L. Analysis and modelling of non- equilibrium sorption of aromatic micro-pollutants on GAC with a multi-compartment dynamic model. *Chem. Eng. J.* 2010, **160**, 457
- Luna, F. J.; Schuchardt, U. Argilas Pilarizadas – Uma Introdução. *Química Nova*, v.**22**, n.1, p.104-109, 1999.
- Martin, S. M. J., Dorado, M. C., Del Hoyo, M. S., Cruz, R.; Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *Journal of Hazardous Materials* **150** (2008) 115–123.

- Mercier, L., Pinnavaia, T.J.; Advantages of a Uniform Pore Structure in the Design of a Heavy Metal Ion Adsorbent for Environmental Remediation. *Advanced Materials* n. **9**, 1997.
- Mercier, L., Pinnavaia, T.J.; A functionalized porous clay heterostructure for heavy metal ion ( $\text{Hg}^+$ ) trapping. *Microporous and Mesoporous Materials* **20**. p. 101-106, 1998.
- Moraes, D. S.; Angélica, R. S.; Costa, C. E. F.; Rocha Filho, G. N.; Zamian, J. R.; Bentonite functionalized with propyl sulfonic acid groups used as catalyst in esterification reactions. *Applied Clay Science* **51** (2011) 209–213.
- Nunes, C.D.; Pires, J.; Carvalho, A.P.; Calhorda, M.J.; Ferreira, P.; Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, **111**, 612.
- Occelli, M. L.; Tindwa, R. M.; *Clays Clay Miner.* 1983, **32**, 22.
- Paiva, I. B., Morales, A. R., Díaz, F. R. V., *Argilas Organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.* *Cerâmica* **54** (2008) 213-226.
- Palková, H.; Madejová, J.; Zimowska, M.; Bielanska, E.; Zbigniew Olejniczak, Z.; Litýnska-Dobrzynska, L.; Serwicka, E. M.; Laponite-derived porous clay heterostructures: I. Synthesis and physicochemical characterization. *Microporous Mesoporous Materials.* 2009, **127**, 228.
- Pinnavaia, T. J.; Tzou, M. S.; Landau, S. D. New chromia pillared clay catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) **107**, (16), pp 4783-4785.
- Pinnavaia, T. J.; *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems.* Setton, R. Ed. **1986**, 151.
- Rodenas, L. M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations *Carbon* 2005, **43**, 1758.
- Silva, T. L. Sorção de Ni e azul de metileno em esmectita de Rio Branco-Acre sob tratamento com cátion orgânico. Tese de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, (2008) 144p.
- Solomons, G.; Fryhle, C.; *Química Orgânica*, 7ª ed., LTC: São Paulo, 2002.

Souza, S.P., Ciência e Tecnologia de Argilas, V. 1, 2ª Ed., Ed. Edgard Blucher Ltda, **1989**.

Valenzuela, D. F. R., Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic Clay. Key Eng. Mater. (2001), v. **189-191**, p. 203-207.

Velázquez, T. G.; Cárdenas, S. A.; Revilla, G. O.; Cortez, M. S. L. Preparation of porous clay heterostructure and study of its adsorption capacity of phenol and chlorinated phenols from aqueous solutions. Water Environment Research, v. **79**, n. 12 (2007).

Vidic, R.D.; Suidan, M.T.; Brenner, R.C.; Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium. *Environ. Sci. Technol.* 1993, **27**, 2079.

<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/toluene>, acessada em Novembro **2013**.

[http://www2.iq.unesp.br/FICHA DE SEGURANÇA/TOLUENO.pdf](http://www2.iq.unesp.br/FICHA%20DE%20SEGURAN%C3%A7A/TOLUENO.pdf), acessada em Novembro **2013**.

Yamanaka, S.; Brindley, G. W. Elevado teor de sólidos área de superfície obtidos pela reação de Montmorillonite com cloreto de zircônio. *Clays Clay Minerals* **27**, 119 (1979).

Yamanaka, S.; Hattori, S.; M. Preparation and Properties of Clays Pillared with SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Sol Particles. *Catal. Today* **2**, 261 (1988).

Yan, J.; Quan, G.; *J. Chil. Chem. Soc.* 2009, **54**, 73.

Zamora, P. P.; Tiburtius, E. R. L.; Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova* **27** (2004) 441-446.

Zhu, L.; Qu, F.; Yang, K. Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructure (PCH). *Journal of Hazardous Materials*. **170** (2009) 7-12.





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)