



UFGPA
Bt. Rdº Montenegro G. de Montalvão

Universidade Federal do Pará
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ESMECTITAS
PILARIZADAS COM Al, Ti**

TESE APRESENTADA POR

DENIS DE JESUS LIMA GUERRA

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

Data de Aprovação: **21/02/2006**


Co-orientador: Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA

Comitê de Tese


VANDA PORPINO LEMOS (Orientadora)


CLÁUDIO AIROLDI


JOSÉ CARLOS CARDOSO FILHO


MARCONDES LIMA DA COSTA


ROBERTO DE FREITAS NEVES

Acervo: 148605
Class: 553.64
Cutter: 69348
Ex.: 2-298307
Data: 21/05/09

Belém

TSG 060 923 - 02
541.33
69348
MFN-8776

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

Guerra, Denis de Jesus Lima

Síntese, caracterização e aplicações de esmectitas pilarizadas com Al e Ti.
/ Denis de Jesus Lima Guerra; orientador, Vanda Porpino Lemos; co-orientador,
Rômulo Simões Angélica. – 2006

165f. : il

Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Pará, Centro de
Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2006.

1.Pilarização 2.Al₃ 3.Adsorção 4.Intercalação I.Lemos, Vanda Porpino,
orient.II.Angélica, Rômulo Simões, co-orient. III.Título.

CDD 20. ed.: 541.33

À senhora Maria da Conceição Santos Lima

AGRADECIMENTOS

À Professora Vanda Porpino Lemos pela sua profunda dedicação e grande competência na idealização e condução do trabalho.

Ao Professor Cláudio Airoidi

Ao Professor Rômulo Simões Angélica

Ao CNPq pela concessão das bolsas de doutorado e doutorado sanduíche no Brasil.

“Sendo intenso mio serivere cosa utile a chi la intende , mi è parso pió conveniente andare drieto alla veritá effettuale dell cosa che alla imaginazione di essa. E molti si sono imaginati republiche e principati coe non si sono mai visti nè conosciuti essere vero. Perché egli è tanto discorto da come si vive a come si doverrebbe vivere, cho colui che lascia quello che si fa per quello che si doverrebbe fare, impara pió tosto la ruina che la perservazione sua.^Ψ”

Niccolò Machiavelli

^ΨIn, Il Principe, CápituloXV, 1.Edição, Florença, 1515.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
EPÍGRAFE	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMO.....	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	3
1.1. APRESENTAÇÃO	
1.2. OBJETIVOS	
1.3. JUSTIFICATIVAS	
CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1. ARGILAS COMO MATERIAL PRECURSOR	
2.2. PILARIZAÇÃO	
2.3. AGENTES PILARIZANTES	
2.4. SÍNTESE DOS AGENTES PILARIZANTES	
2.4.1. O íon de Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}12H_2O]^{+7}$	
2.4.2. O polioxicación de titânio	
2.5. APLICAÇÕES DE MATERIAIS LAMINARES PILARIZADOS.....	
2.6. PROPRIEDADES DAS ARGILAS PILARIZADAS	
2.6.1. Estabilidade térmica	
2.6.1.1. Estabilidade das lâminas	
2.6.1.2. Estabilidade dos pilares	
2.6.1.3. Estabilidade da ligação pilar-lâmina	
2.6.1.4. Densidade dos pilares no espaçamento interlamelar	
2.6.2. Acidez das argilas	
CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. MATERIAL DE PARTIDA	
3.2. MÉTODOS ANÁLITICOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS MATERIAIS	
3.2.1. Espectroscopia molecular na região IV	
3.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	
3.2.3. Difração de raios-X	
3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura de transmissão (MEV)	
3.2.5. Técnicas de Análise térmica (ATG/ATD)	
3.3. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS	
3.3.1. Determinação da área específica e volume total de poros	
CAPÍTULO IV: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS PILARIZADAS COM $[Al_{13}O_4(OH)_{24}12H_2O]^{+7}$	
4.1. ABSTRACT	
4.2. INTRODUÇÃO	
4.3. EXPERIMENTAL	
4.3.1. Preparação da solução pilarizante e pilarização	
4.3.2. Propriedades estruturais dos materiais	
4.3.3. Propriedades texturais dos materiais	
4.4. RESULTADO E DISCUSSÃO	
4.4.1. Propriedades estruturais	
4.4.1.1. Difração de raios-X (DRX)	

4.4.2. Composição química das esmectitas naturais e pilarizadas com Al ₁₃	
4.4.3. Distância interlamelar e densidade dos pilares	
4.4.4. Espectros FTIR	
4.4.4.1. Solução pilarizante de alumínio	
4.4.4.2. Matrizes pilarizadas com Al ₁₃	
4.4.5. Ressonância nuclear magnética (RMN)	
4.4.5.1. Solução pilarizante de alumínio	
4.4.5.2. Matrizes pilarizadas com Al ₁₃	
4.4.6. Resultados de avaliação textural	
4.4.7. Resultados de ATD/ATG	
4.4.7.1. Dados de ATD/ATG das esmectitas pilarizadas com Al ₁₃ (Al-PILC)	
4.4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	
4.5. CONCLUSÕES	
4.6. TRABALHOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS	
CAPÍTULO V: APLICAÇÃO DE Al-PILC EM PROCESSOS DE	
 ADSORÇÃO	
5.1. APLICAÇÃO DE Al-PILC NA ADSORÇÃO DE Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	
5.1.1. Abstract	
5.1.2. Introdução	
5.1.3. Materiais e métodos	
5.1.3.1. Esmectita Original	
5.1.3.2. Preparação da solução pilarizante de Al	
5.1.3.3. Processo de pilarização	
5.1.3.4. Métodos de caracterização	
5.1.4. Resultados e discussão	
5.1.4.1. Caracterização da argila pilarizada	
5.1.4.2. Resultados de adsorção com metais pesados	
5.1.5. Conclusões	
REFERÊNCIAS	
5.2. INFLUENCE OF THE ACID ACTIVATION OF PILLARED SMECTITES	
FROM AMAZON (BRAZIL) IN ADSORPTION PROCESS WITH	
BUTYLAMINE	
5.2.1. Abstract	
5.2.2. Introduction	
5.2.3. Experimental	
5.2.3.1. Raw Material	
5.2.3.2. Sample Preparation and preliminary Characterization	
5.2.3.3. Synthesis of the pillaring solution and pillaring processes	
5.2.3.4. Acid treatment	
5.2.3.5. Adsorption process with butylamine	
5.2.3.6. Adsorption Isotherms	
5.2.3.7. Analytical Techniques	
5.2.4. Results and discussion	
5.2.4.1. X-ray Powder Diffraction	
5.2.4.2. Thermal analysis (DTA-TG)	
5.2.4.3. Fourier-Transformed Infrared (FTIR) Spectroscopy	
5.2.4.4. ²⁷ Al and ²⁹ Si MAS NMR	
5.2.4.5. Textural Analysis	
5.2.4.6. Elemental analysis	
5.2.4.7. Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive System (EDS)	

5.2.4.8. Butylamine Adsorption	
5.2.5. Conclusions	
References	
CAPITULO VI: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESMECTITA PILARIZADA COM TITÂNIO (Ti- PILC)	
6.1. INTRODUÇÃO	
6.2. EXPERIMENTAL	
6.2.1. Esmectita original	
6.2.2. Síntese do polioxicación de titânio	
6.2.3. Processo de pilarização	
6.2.4. Método de caracterização	
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
6.3.1. Propriedades estruturais	
6.3.1.1. Difração de raios-X (DRX)	
6.3.2. Espectros FTIR	
6.3.2.1. Espectro da solução pilarizante obtida a partir do etóxido de titânio	
6.3.2.2. Espectros das argilas pilarizadas	
6.3.3. Curvas ATG / ATD	
6.3.4. Microscopia eletrônica de varredura	
6.3.5. Propriedades texturais	
6.4. CONCLUSÕES	
CAPÍTULO VII: ADSORÇÃO DO Cu^{2+}, Ni^{2+} e Co^{2+} EM Ti-PILC: AVALIAÇÃO EM RELAÇÃO AOS DADOS OBTIDOS COM Al-PILC	
7.1. INTRODUÇÃO	
7.2. EXPERIMENTAL	
7.2.1. Amostra de esmectita natural	
7.2.2. Síntese dos agentes pilarizantes	
7.2.3. Intercalação e pilarização	
7.2.4. Procedimentos utilizados nos testes de adsorção	
7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
7.3.1. Difração de raios X (DRX)	
7.3.2. PILCs aplicadas na adsorção de metais pesados	
7.4. CONCLUSÕES	
CAPÍTULO VIII: CONSIDERAÇÕES FINAIS	

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1- Unidade estrutural de um argilomineral 2:1.

Figura 2.2-Estrutura idealizada de uma esmectita 2:1.

Figura 2.3 -Representação esquemática do processo de intercalação e pilarização.

Figura 2.4- Esquema de uma argila 2:1 expandida com a pilarização.

Figura 2.5- Estrutura Idealizada para o íon de Keggin.

Figura

Figura

Figura

Figura

Figura

Figura

Figura

Figura

Figura

Figura

Figura

Figura

Figura

RESUMO

Hidroxi-polímeros de Al e Ti foram sintetizados através da hidrólise de seus respectivos sais e foram usados na intercalação e pilarização de esmectitas de diferentes composições químicas. A metodologia de intercalação consiste principalmente na substituição dos cátions interlamelares por cátions maiores {poli-hidroxipolímero de alumínio, conhecido como íon de Keggin, complexo Al_{13} , $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ e polioxication de titânio $TiO_x(OH)_{2x}$ } e em seguida a secagem a $80^\circ C$. O material resultante da intercalação sofre calcinação em $T=300-500^\circ C$ (pilarização) visando à remoção da água interlamelar. As argilas natural e pilarizada foram caracterizada por XRD, FTIR, NMR do ^{27}Al e ^{29}Si , TGA_TG e análises texturais usando isothermas de adsorção/desorção de N_2 . As amostras foram usadas como adsorventes em processos de adsorção com a butilamina (Al-PILC/ativação ácida) e soluções de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} (Al-PILC e Ti-PILC).

Os resultados dos padrões de XRD indicaram aumento no espaçamento $d(001)$ de $d(001)=15,30-15,60$ para $d(001)=18,36-18,92$ (Al-PILC) e $d(001)=15,30$ para $17,10-19,56$ Å (Ti-PILC). Os espectros FTIR comprovaram a pilarização das esmectitas com Al e Ti através das vibrações 667 cm^{-1} (ligação Al-O do Al em coordenação tetraédrica no Al_{13}) e 1338 cm^{-1} (ligação Ti-O nos pilares de TiO_2). Os espectros RMN ^{27}Al mostraram para as amostras Al-PILC sinais de 68 ppm e 0ppm referentes ao Al nas posições tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Foi indicado que as curvas TGA-TG são similares entre si. Foram observados dois picos endotérmicos. O primeiro ocorre em $100-200^\circ C$ e é atribuído a perda de água superficial e a água coordenada no pilarizante. O segundo ocorre em $300-600^\circ C$ e corresponde à reação de desidroxilação do poli-hidroxipolímero. Os parâmetros texturais aumentaram e este aumento resultou na formação de materiais microporosos a mesoporosos.

Os dados experimentais de adsorção da butilamina e dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} em soluções aquosas e em temperatura ambiente sobre PLCs foram ajustados através de regressão linear aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os melhores resultados foram obtidos através do modelo de Langmuir ($r=0,999$). A equação de Freundlich apresentou limitações em relação as concentrações, porém valores aceitáveis de parâmetros (K_f e n) foram obtidos pelos três modelos. Os parâmetros foram usados para calcular a quantidade adsorvida (N_f), que é uma função de C_s

ABSTRACT

Hidroxi-polymers of Al and Ti were synthesized after hydrolysis of its respective salts and are being used in the intercalation and pillarization of smectites of different chemical composition. The intercalation methodology consists mainly in the substitution of interlamellar cations by bigger cations {aluminium polyhydroxipolymer so-called Keggin ion, Al_{13} complex, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ and Titanium polyoxycation, $\text{TiO}_x(\text{OH})_{2x}$ } followed by further drying at 80°C . The resultant material of the intercalation must suffer calcinations at $T=300\text{-}500^\circ\text{C}$ (pillarization), with the main purpose of removing interlayer water. The natural and pillared clays were characterized by XRD, FTIR, ^{27}Al and ^{29}Si NMR, TGA-TG and textural analysis using N_2 adsorption/desorption isotherms. The samples were used as adsorbents in the adsorption process with butylamine (Al-PILC/acid activation) and Cu^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} solutions (Al-PILC and Ti-PILC).

The results of XRD patterns show that the $d(001)$ spacing increases of $d_{001}= 15,30\text{-}15,60$ to $d_{001}= 18,36\text{-}18,92 \text{ \AA}$ (Al-PILC) and of $d_{001}= 15,30$ to $d_{001}= 17,10\text{-}19,56 \text{ \AA}$ (Ti-PILC). FTIR spectra have proved smectites pillarization with Al and Ti by vibrations at 667 cm^{-1} (Al-O bond of tetrahedrally coordinated Al cations in the center of the Al_{13} pillars) and 1338 cm^{-1} (Ti-O bond of the TiO_2 pillars). The ^{27}Al RMN spectra show that Al-PILC samples presents signals of 68 ppm and 0 ppm related to the Al in the tetrahedral and octahedral positions, respectively. It was indicated that the TGA-TG curves are similar itself. Endothermic peaks were observed. The first one occurs at $100\text{-}200^\circ\text{C}$ and is assigned to loss of surface physisorbed water and loosely coordinated water. The second occurs at $300\text{-}600^\circ\text{C}$ corresponding to the dehydroxilation of the Hidroxi-polymers. Textural parameters have also increased which resulted in the classification of this pillared smectites as a microporous to mesoporous material.

The adsorption of butylamine and Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ions from aqueous solution in room temperature onto PILCs show that the Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherms models have been applied to fit the experimental data by linear regression. The one-surface Langmuir equation provided the best fit to the data ($r=0,999$). The Freundlich equation presented limitations in rises concentrations, but acceptable values of parameters were obtained (K_f and n) with the use of the three models. The parameters were used to calculate the amount adsorbed (N_f), a function of C_s .

CAPÍTULO I : INTRODUÇÃO

1.1. APRESENTAÇÃO

Em 1955, foi sintetizada a primeira argila pilarizada, criando uma nova classe de materiais porosos que poderiam vir a ser usados como catalisadores heterogêneos. Com a crise mundial do petróleo em 1973, intensificou-se a procura por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento do petróleo que apresentassem poros maiores que os da zeólitas já vastamente aplicadas (Luna & Schuchardt, 1999).

Dentro do grupo dos argilominerais as esmectitas têm sido as mais utilizadas na preparação de materiais pilarizados. Entre as esmectitas destaca-se como a mais utilizada em pilarização a montmorilonita

A capacidade de troca de cátions nas montmorilonitas varia de 60 a 150 meq/100g de argila (Pinnavaia *et al.*, 1984).

Os íons de compensação geralmente têm um tamanho avantajado e funcionam como “pilares” que previnem o colapso das regiões interlamelares. Quando o meio de solvatação é eliminado, concebendo assim os chamados sólidos intercalados e após calcinação, são chamados de pilarizados (Pergher *et al.*, 1999; Sapak & Mendioroz, 2001).

Os sólidos pilarizados podem ser descritos como compostos intercalados que devem seguir três importantes critérios:

- As espécies interlamelares devem ser suficientemente grandes para promover a expansão vertical das lamelas e prevenir o colapso das mesmas durante a calcinação.
- Os pilares devem ter considerável separação para permitir o acesso das moléculas.
- As lamelas devem ser suficientemente rígidas para manter uma separação entre os pilares, do contrário, a flexibilidade das lamelas poderá comprometer os espaços entre os pilares.

As esmectitas pilarizadas podem ser sintetizadas a partir de processos de troca iônica onde cátions como Na^+ e Ca^{++} são substituídos por cátions maiores, podem ser polihidroxicátions de Al, Fe, Cr, Zr, Ti e Ga . O material resultante da calcinação contém óxidos que funcionam como pilares mantendo separadas as camadas e expondo as superfícies internas das argilas (Volzone, 2001; Boudali *et al.*,2001; Ooka *et al.*, 2003).

No trabalho proposto pretende-se obter materiais lamelares pilarizados com Al e Ti a partir de esmectitas naturais do Pará, usando como agentes pilarizantes polihidroxicátions e avaliar as aplicações desses materiais como adsorventes na adsorção de metais pesados e substâncias orgânicas em meio aquoso.

1.2.OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Efetuar pilarização de amostras de esmectitas com espécies poliméricas de Al e Ti e avaliar as propriedades adsorptivas das esmectitas pilarizadas em processos de adsorção com metais pesados e butilamina.

1.2.2. Objetivos específicos

- Aproveitar recursos naturais do Pará, como minerais argilosos da Serra de Maicuru-Pará, na síntese de novos materiais.

- Utilizar esmectitas, de composição química variável, como materiais precursores na preparação de materiais micro-meso porosos.
- Aplicar modificações físico-químicas em um sistema esmectítico visando à produção de materiais com porosidade complementar a superior as das zeolitas.
- Avaliar as propriedades físico-químicas dos materiais porosos obtidos em função da temperatura de calcinação e razão molar [OH]/Al.
- Efetuar investigações sobre os materiais pilarizados preparados mais adequados na remoção de resíduos inorgânicos, especialmente metais pesados.

1.3.JUSTIFICATIVAS

Ocorrências de argila do grupo das esmectitas têm sido descobertas em certas regiões do Pará. Esses tipos de argilas, sob as formas ativadas, através de lixiviação ácida e pilarização, apresentam grande eficiência em processos de catálise e como adsorventes. Inúmeras reações são realizadas em presença de argilas pilarizadas atuando como catalisadores, como por exemplo: em presença da argila pilarizada Al-montmorilonita aumentam os rendimentos das reações de craqueamento da gasolina, a oligomerização do propileno e a formação do éter-glicol. Esmectitas pilarizadas, através de processos de adsorção atuam como removedor de impurezas que podem gerar produtos de oxidação ou de substâncias orgânicas, tais como caroteno, carotenóides, clorofila que emprestam aos óleos a coloração verde; são também eficazes no clareamento de vinhos (Vaughan, 1988; Zhao *et al.*, 1993; Diaz & Santos, 2001).

Esmectitas de diferentes composições químicas, pilarizadas com Al e Ti serão avaliadas em termos de suas propriedades adsorptivas. Esta avaliação deve contribuir com informações relevantes na área de ciências de materiais, especialmente pelo fato que os objetivos das pesquisas estão inseridos no aproveitamento de recursos naturais na síntese de novos materiais.

REFERÊNCIAS

- BOUDALI, L.K, GHORBEL, G., AMRI, H., FIGUEIRAS, F. 2001. Propriétés catalytiques de la montmorillonite intercalée au titane dans l'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-én-1-ol. *Chimie/Chemistry*, 4 : 67-72.
- DIAZ, F.R., SANTOS, D. 2001. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clay. *Química nova*, 24: 315-353.
- LUNA, J. F., SCHUCHARDT, U. 1999. Argilas pilarizadas, uma introdução. *Química Nova*, 22: 104-109.
- OOKA, C., YOSHIDE, A., HORIO, M. SUZUKI, K., HATTORI, T. 2003. Adsorptive and photocatalytic performance of TiO₂ pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptores having different hydrophobicity. *Applied catalysis*, 41: 313-321.
- PERGHER, B.C., CORMA, A., FORNÉS, V. 1999. Preparación y propiedades de una argila montmorillonita pilareada com polihidroxidaciones de aluminio. *Química nova*, 22: 649-653.
- PINNAVAIA, T. J., TZOU, M., LANDAU, S.D. 1984. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. *J. Mol. Catal.*, 27: 195-212.
- SAPAG, K., MENDIOROZ, S. 2001. Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: pillared clays. *Colloids and surfaces, physicochemical and engineering aspects*, 187: 141-149.
- VAUGHAN, D.E.W. 1988. Pillared clays-A historical perspective. *Catalysis today*, 2: 187-198.
- VOLZONE, C. 2001. Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs). *Microporous and mesoporous materials*, 49:197-202.
- ZHAO, D., WANG, G., YANG, Y., GUO, X., WANG, Q., REN, J. 1993. Preparation and characterization of hidroxy-Fe,Al pillared clays. *Clays and clay minerals*, 41: 317-327.

CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ARGILAS COMO MATERIAL PRECURSOR

Do ponto de vista químico os minerais argilosos são silicatos de Alumínio/ magnésio hidratados em sua estrutura lamelar podem conter outros elementos como ferro, cálcio, sódio, potássio e outros, podendo estar ancorado em sua estrutura matéria orgânica e outras impurezas.

Na Figura 2.1 esta apresentada as unidades estruturais dos minerais argilosos. Os grupos tetraédricos SiO_4 de sua estrutura estão unidos entre si para formar capas tetraédricas. Isto acontece também com os grupos octaédricos AlO_6 e MgO_6 .

As argilas do grupo da esmectita fazem parte da classe dos sólidos com estrutura lamelar. Os materiais com estrutura lamelar possuem átomos firmemente ligados entre si em duas direções no espaço formando lamelas, e átomos fracamente ligados em direção perpendicular a estas lâminas. A região de interação entre as lamelas é conhecida normalmente como região interlamelar (Pinnavaia, 1982).

Em casos em que as lamelas são eletricamente neutras (por exemplo, o FeOCl), a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes estão em contato através de ligações do tipo Van der Waals. Moléculas neutras podem ser incorporadas entre as lâminas, formando um derivado intercalado. Esta incorporação é acompanhada por uma reação de transferência eletrônica entre a molécula e a lamela (Pergher *et al*, 1999).

Em muitas classes de sólidos lamelares, as lamelas possuem carga elétrica devido a substituições isomórficas de íons na rede. Para alcançar a neutralidade eletrônica da estrutura,

íons de carga contrária, normalmente solvatados por água ou outras moléculas polares, ocupam a região interlamelar e são conhecidos como íons de compensação. Para melhor entendimento sobre a estrutura desses materiais será tomada aqui como exemplo a estrutura dos minerais do grupo da esmectita (Figura 2.2).

Os minerais deste grupo são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas (T) contendo normalmente silício, alumínio e ferro (III), com uma folha central octaédrica (O) contendo alumínio, magnésio, ferro (II e III), unidas entre si por oxigênio comuns às folhas, com uma lamela 2:1 (Figura 2.2) (Souza Santos, 1989). As argilas 2:1, ou TOT são formadas por um “sanduíche” de duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros como “recheio”. As esmectitas, assim como outras argilas do tipo 2:1 classificam-se de acordo com a localização e os tipos de cátions presentes na estrutura cristalina. Numa cela unitária composta de 20 átomos de oxigênios e 4 hidroxilas, existem oito sítios tetraédricos e seis octaédricos. Quando esses sítios são ocupados por cátions, o filossilicato é chamado trioctaédrico. Quando somente dois terços são ocupados por cátions, o filossilicato é chamado dioctaédrico (Bayley, 1980). No caso do grupo da esmectita os minerais dioctaédricos são a montmorilonita, nontronita e beidelita e os trioctaédricos são a hectorita, sauconita e saponita (Mott, 1988).

Dentro do grupo dos argilominerais as esmectitas têm sido as mais utilizadas na preparação de materiais para catálise e adsorção. Entre as esmectitas destaca-se como a mais utilizada a montmorilonita cuja fórmula é:



Em que: \mathbf{M}^+ é o cátion trocável;

x e a carga da lamela ($0,6 < x < 1,2$).

A capacidade de troca de cátions nas montmorilonitas varia de 60 a 150 meq/100g de argila (Pinnavaia *et al.*, 1984).

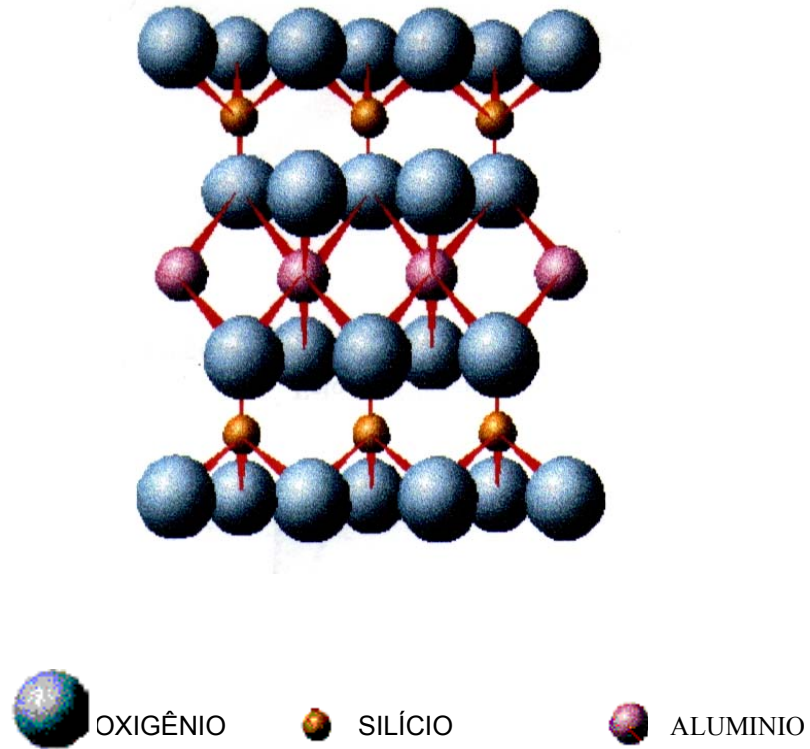


Figura 2.1- Unidade estrutural de um argilomineral 2:1 (Brindley & Brown, 1980).

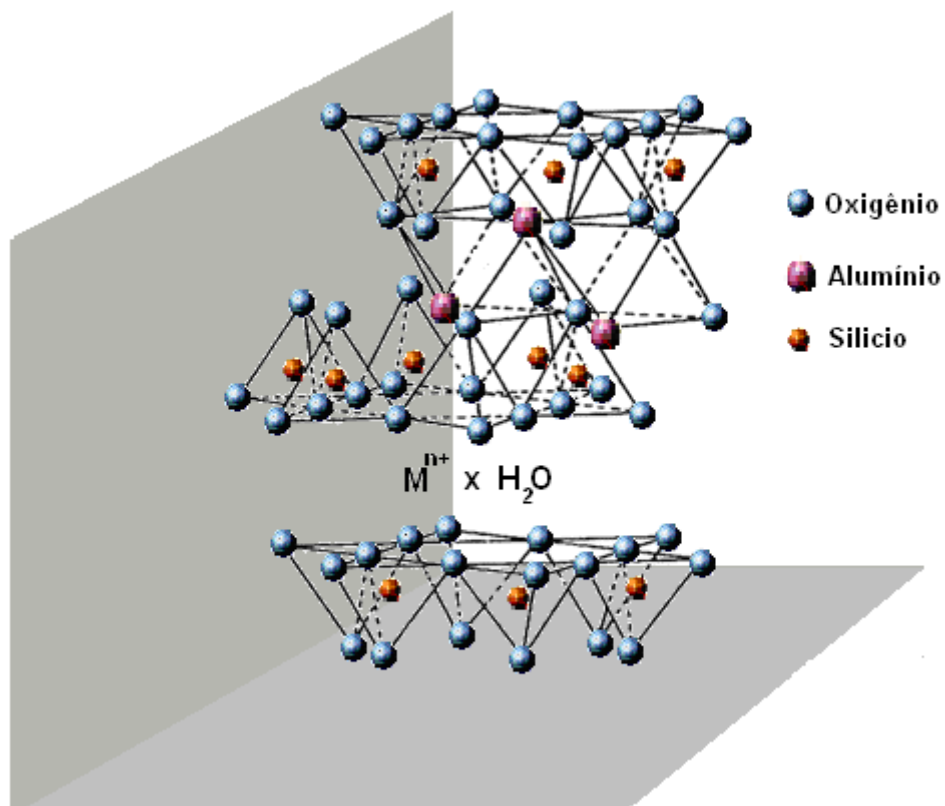


Figura 2.2-Estrutura idealizada de uma esmectita 2:1.

Tabela2.1-Dados padrões da DRX (Brow & Brindley,1985) indicando as principais características de minerais argilosos em laminas orientadas secas ao ar (SA), tratadas com etileno glicol(GI) e aquecidas a 300 e 500°C.

PADRÕES	d(Å) (SA)	d(Å) (GI)	d(Å) 300°C	d(Å) 600°C
CAULINITA	7,13	7,13	7,13	—
CLORITA	14	14	14	14
ESMECTITA	14-16	16-18	10	10
INTERESTRATIFICADO	7-8	7-8,5	7-9,8	10-12
CAULINITA-ESMECTITA	6,5-7,5	14-17	7-9,8	10-12
INTERESTRATIFICADO	14-16	14-17	8-14	8-14
CLORITA-ESMECTITA	12-14	14-17	8-14	8-14

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAL DE PARTIDA

As amostras de argila empregadas foram esmectita natural (A_1 , A_2 , A_3) pertencentes a um perfil sobre crosta laterítica na Serra de Maicuru, situada no Município de Monte Alegre aproximadamente 225 Km do Município de Santarém-Pa . Segundo Alves (2005) foram obtidos os seguintes dados químicos e mineralógicos para estas amostras:

- Principais constituintes mineralógicos: A_1 = esmectita, caulinita, goethita e anatásio; A_2 e A_3 = esmectita e f-apatita;
- Teste de solubilidade com ácidos minerais diluídos: os principais picos de DRX mantiveram-se estáveis;
- Valores obtidos para o parâmetro b: valores compatíveis com os de nontronita.

3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS MATERIAIS

3.2.1. Espectroscopia molecular na região IV

A espectroscopia IV refere-se aos movimentos de torção deformação, rotação e vibração das moléculas. Por interação com a radiação infravermelha, uma parte da radiação incidente é absorvida, para determinado comprimento de onda. A multiplicidade de vibrações que ocorrem simultaneamente origina um espectro de absorção complexo, característico dos grupos funcionais compreendidos na molécula.

Na espectroscopia IV, a radiação não é suficientemente energética para provocar transições eletrônicas. Moléculas mononucleares não absorvem radiação infravermelho IV, por não apresentarem variação no momento dipolar, logo as suas frequências são opticamente inativas, que torna o método com limitações.

As análises por espectroscopia de absorção molecular na região IV são realizadas em argilas pilarizadas, visando estudar a acidez de Brønsted e Lewis e também comprovar a presença do grupo M-O proveniente dos pilares através de adsorção em piridina e amônia (Sposito *et al.*, 1983). A teoria de Brønsted-Lowry define ácido como a facilidade em atuar como doador de prótons e base como receptor de prótons. A teoria eletrônica de Lewis considera um ácido como receptor de um par de elétrons e base como doadora de um par de elétrons. O alumínio nos aluminossilicatos é a fonte da natureza ácida dos aluminossilicatos. A substituição de Al^{3+} por Si^{4+} em coordenação tetraédrica em um aluminossilicato vai gerar uma carga negativa (Newman, 1987; Zurbkov *et al.*, 1994).

De acordo com Bodoardo *et al.* (1994), na esmectita natural a água de hidratação é a principal fonte de acidez de Brønsted. Tem sido demonstrado que a acidez de Lewis está diretamente associada aos pilares, enquanto a acidez de Brønsted está associada as pontes de hidrogênio em Si-O-Al. A beidelita pilarizada apresenta acidez de Brønsted mais forte que a verificada para a montmorilonita pilarizada. Os modos de vibração do grupamento OH nas esmectitas são indicados, através de bandas de absorção entre 700 a 900 cm^{-1} . As diferenças entre os valores observados referem-se aos tipos de cátions metálicos ligados ao oxigênio (M-O) como por exemplo os grupos: Al_2OH absorve próximo de 920 cm^{-1} , $Fe(III)OH$ absorve próximo de 890 cm^{-1} ; $MgAlOH$ absorve próximo de 840 cm^{-1} ; $Fe(II)OH$ absorve próximo de 800 cm^{-1} (Farmer, 1974).

Silva & Carla (1999) utilizaram a técnica de espectroscopia IV com o objetivo de caracterizar um caulim modificado na desidratação do etanol. Através da calcinação e tratamento ácido constataram que a calcinação leva a rede cristalina ao colapso quase total. Foi observado que ocorreu uma significativa diminuição da intensidade de bandas de estiramento características das hidroxilas interlamelares e o desaparecimento das bandas de estiramento das hidroxilas situadas entre as folhas. Foi verificado também, que a calcinação seguida de tratamento térmico, proporciona o surgimento de um número maior de sítios de Lewis.

Pergher *et al.* (1999) estudaram a adsorção da piridina por uma amostra de argila pilarizada em temperaturas de calcinação de 150, 250 e 350°C na zona de 1750 a 1350 cm^{-1} , observaram a acidez de Lewis (1622 e 1454 cm^{-1}) e acidez de Brønsted (1548 e 1639 cm^{-1}). Esta acidez é atribuída a formação dos pilares e o ponto de contato pilar-lamela que também é um sítio de acidez. Em temperaturas acima de 250 °C as bandas de estiramento características da acidez de Brønsted desaparecem.

Kloprogge *et al.* (1999) e (2002) analisaram, através da espectroscopia IV, a presença do Al_{13} (ion de Keggin) na estrutura tetraédrica de uma montmorilonita. A ligação Al-O na estrutura tetraédrica da montmorilonita aparece com uma banda de estiramento na região de 642 cm^{-1} e em trabalho posterior, obteve um resultado na região de 667 cm^{-1} para a ligação Al-O.

3.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) está relacionada com as transições induzidas pelas radiofrequências (rf) entre estados quantificados de energia dos núcleos orientados no campo magnético. Os núcleos são possuidores de carga, massa, um spin ou momento angular. A carga móvel gera um campo magnético e um momento magnético, quando submetido a um campo magnético uniforme externo, estes núcleos sofrem uma torção e tendem a seguir uma orientação, em relação ao campo externo. Os núcleos absorvem energia e passam para um nível energético superior. O método fornece um substancial número de informações devido aos efeitos das ações inter- e intramoleculares, sobre os valores da força do campo magnético ao nível dos locais nucleares das moléculas (Luna & Schuchardt, 1999).

CAPÍTULO IV- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS PILARIZADAS COM $[Al_{13}O_4(OH)_{24}12H_2O]^{7+}$.

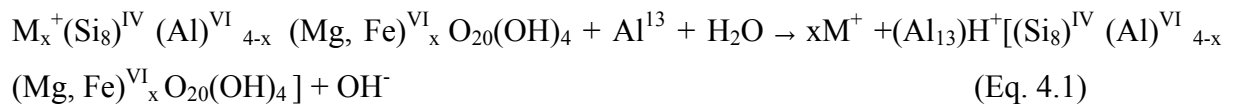
4.1. ABSTRACT

Pillaring of smectite with aluminum polyhydroxypolymer takes place by the saturation of the cation-exchange capacity by monomeric and/or dimeric aluminum hydroxide species and then the intercalation of the so-called Al_{13} polyhydroxypolymer. Results showed that the pillarization process increases the 001 reflections of the starting smectites from 15,30-15,60 Å to 18,49-18,52 Å. As expected this process caused a noticeable increase of the superficial area ($S= 44,37-51,03 \text{ m}^2/\text{g}$ to $111,72- 121,46 \text{ m}^2/\text{g}$) and total porous volume ($V_T= 0,065-0,126 \text{ cm}^3/\text{g}$ to $0,102-0,145 \text{ cm}^3/\text{g}$). The calcinations process at different temperatures showed that the pillared clays were thermally stable until 600 °C but adequate temperature for calcinations was 450°C.

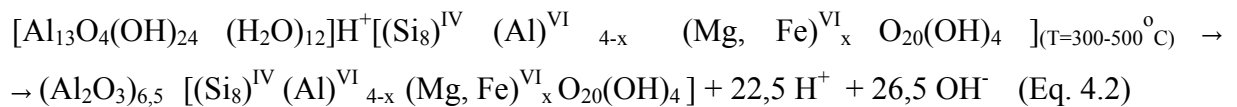
Keywords: Aluminum polyhydroxypolymer, smectite, Pillaring

4.2. INTRODUÇÃO

O processo de pilarização consiste na troca iônica entre íons presentes nos espaços interlamelares (Na^+ e Ca^{++}) de argilas dos grupos das esmectitas, especialmente as dioctaédricas (montmorilonita, beidelita e nontronita), por polihidroxicações. Vários polihidrocátions (Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga) têm sido utilizados na preparação de argilas pilarizadas (Luna & Schuchardt, 1999; Salerno & Mendioroz, 2002 ; Pergher *et al.*, 1999 ; Pergher *et al.*, 1999). O mais comum é o íon de Keggin ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$), conhecido como Al_{13} (Plee *et al.*, 1987) , produzindo inicialmente uma argila intercalada, ou seja, esmectita com o polihidroxicação na região interlamelar (Sposito *et al.*, 1983 ; Bodoardo *et al.*, 1994). Nesta fase do processo aumenta a acidez de Brønsted em relação à argila original. A troca iônica entre os cátions interlamelares de uma esmectita dioctaédrica, como a montmorilonita (CTC) entre 40 a 150 meq/100g de argila, e o polihidroxicação de Alumínio é exemplificada pela Equação 4.1 (Vaughan, 1988 ; Salerno & Mendioroz, 2002).



Após calcinação, em temperatura entre 300 a 600°C, ocorre a desidroxilação dos íons intercalantes e formação de pilares de Al₂O₃ com liberação de prótons, desaparecimento quase que por completo da acidez de Brønsted e aumento da acidez de Lewis (Sposito *et al.*, 1983 ; Bodoardo *et al.*, 1994) .



Os pilares de Al₂O₃ funcionam como sustentadores da estrutura esmectítica e conferem ao sistema maior caráter ácido (acidez de Lewis), resultante de grupos funcionais formados em suas partes externas e da ligação pilar-lamela. Os centros ácidos aumentam com o número de pilares e decrescem com a temperatura de calcinação (Luna & Schuchardt, 1999).

4.3. EXPERIMENTAL

4.3.1. Preparação da Solução Pilarizante e Pilarização

As soluções pilarizantes foram preparadas através do método clássico indicado na literatura (Plee *et al.*, 1997) que recomenda utilizar soluções aquosas, 0,20 mol.L⁻¹, de AlCl₃.6H₂O e lenta adição de NaOH 0,20mol.L⁻¹ até alcançar razão molar (OH/Al) = 2.0. As soluções foram preparadas em temperatura ambiente (**Ta**) sob agitação magnética durante 3 h e tempo de envelhecimento de 4 dias. No final da preparação as soluções apresentaram pH= 4 a 4,5.

A intercalação foi efetuada a partir de suspensões aquosas constituídas da solução pilarizante e argila em proporção equivalente a 15 meq Al/g de argila, conforme indicações apontadas em trabalhos experimentais (Salerno & Mendioroz, 2002; Cariaty *et al.*,1983). As suspensões aquosas sofreram agitação magnética durante 3 h em temperatura ambiente e

depois foram submetidas a centrifugação, lavagens com água destilada, secagem a 80°C (intercalação) e calcinação (pilarização) em temperaturas de 300°, 450° e 600 °C.

4.3.2. Propriedades estruturais dos materiais

Foram obtidas a partir de análises por difração de raios X (DRX), espectroscopia IV com transformada de Fourier (espectros FTIR), ressonância nuclear magnética (RMN) do ²⁷Al, análise termogravimétrica (curvas TG) e análise química do Al por espectrometria de absorção atômica.

As análises por DRX foram realizadas através método do pó para uma amostra sem orientação preferencial. As análises foram realizadas em um difratômetro da Philips, modelo PW1050, controlado por um sistema PW 3710, com radiação K α do cobre (1,54060Å), monocromador de Ni, gerador de tensão de 45kV e corrente no gerador de 35mA.

Para obtenção dos espectros FTIR foram preparadas inicialmente pastilhas das amostras, pulverizadas a 6,5 % em KBr, prensadas a 7 ton sob o vácuo para remover a umidade e auxiliar a prensagem. As análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier, modelo Perkin Elmer, FT-IR 1760 X.

Análises RMN ²⁷ Al foram realizadas para a solução pilarizante e argila pilarizada. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Gemini-300 Varian e AC-300/P Bruker, com um comprimento de pulso PW ($\pi/2$)=0,7 μ s, tempo de aquisição AQ=0,05 s, intervalo entre pulsos DI=0,3 s, número de transientes NT=500, sonda multinuclear para tubos de 5 cm de diâmetro externo contendo água deionizada e como referência de Al foi utilizado AlCl₃. 6H₂O.

As curvas TG foram obtidas através de análises em um termoanalisador Stanton Redcroft com interfase PC. As análises foram feitas em um intervalo de temperatura de 25 a 1100°C com velocidade de aquecimento de 20°C/min.

4.3.3. Propriedades texturais dos materiais.

A partir das isotermas de adsorção-desorção de N₂ foram determinados a área superficial específica (S) e volume total de poros (V_{T,poros}), em P/P₀= 0,998955 em um analisador de adsorção gasosa Quantachrome/nova-1200/5. 01 Os valores de S foram

calculados através da equação BET (Brunauer- Emmett-Teller) (Salerno & Mendioroz, 2002). $V_{T\text{-poros}}$ pode ser considerado igual ao volume de N_2 líquido (V_{liq}), obtido pela multiplicação do volume de N_2 adsorvido (V_{ads}) pelo fator de conversão: $P.V_m/RT$ (Equação 4.3)

Onde V_m = volume molar de N_2 líquido = $34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Em resumo

$$V_{T\text{-poros}} = V_{\text{ads}} (PV_m/RT) \quad (\text{Eq. 4.3})$$

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1. Propriedades estruturais

4.4.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos para d_{001} , obtidos através de difração de raios-X para as amostras A_1 , A_2 , A_3 naturais, intercaladas a em $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ e pilarizadas com alumínio (Al-PILCs) (calcinação a 300 , 450 e 600°C).

Tabela 4.1 -Valores de d_{001} para esmectitas naturais, intercaladas e pilarizadas.

AMOSTRA	NATURAL	INTERCALADA	PILARIZADA	PILARIZADA	PILARIZADA
	$d_{001}(\text{Å})$	$d_{001}(\text{Å})-80^\circ\text{C}$	$d_{001}(\text{Å})-300^\circ\text{C}$	$d_{001}(\text{Å})-450^\circ\text{C}$	$d_{001}(\text{Å})-600^\circ\text{C}$

CAPÍTULO V: APLICAÇÃO DE Al-PILC EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

5.1. APLICAÇÃO DE Al-PILC NA ADSORÇÃO DE Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}

5.1.1. Abstract

Smectite sample from the Serra de Maicuru area (Pará state, northern Brazil, Amazon region) was pillared with Al_{13} . Aluminum pillared clay (Al-PILC) was characterized by XRD, ²⁷ MAS NMR, and SEM. The aim of this paper is to study in how Al-PILC adsorb heavy metals. The adsorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ions from aqueous solution in room temperature by Al-PILC have been carried out. The Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherms models have been applied to fit the experimental data, linear regression. The one-surface Langmuir equation provided the best fit to the data ($r=0,999$). The Freundlich equation presented limitations in rises concentrations, but acceptable values of parameters were obtained (K_f and n) with the use of the three models. The parameters were used to calculate the amount adsorbed N_f , a function constant C_s .

Keywords: adsorption isotherms; heavy metals; Al-pillared clay.

5.1.2. Introdução

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornou-se de primeira necessidade, a atividade industrial teve crescente importância na sociedade contemporânea. A indústria costuma ser responsabilizada pelo fenômeno de contaminação ambiental, como por exemplo, o acúmulo de matéria prima e insumos, que envolve sérios riscos desde o transporte até a disposição inadequada, no caso de indústrias química, cujos agentes poluentes podem ser metais pesados (Airoldi, 2005).

Um dos grandes trunfos da ciência dos materiais foi tentar mimetizar em laboratório os fenômenos que acontecem na natureza. Para tanto, foram utilizados, em grande parte, os compostos extraídos do meio ambiente, ou em determinadas

circunstâncias, os processos sintéticos são dirigidos para obter o mais próximo possível, os compostos desejados. Uma vez vencida esta etapa, o avanço do entendimento tem crescido de maneira bastante acentuada. Assim, os materiais naturais ou sintéticos podem viabilizar os mais variados processos químicos e/ou físicos, com enorme utilidade tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico. Em se tratando de compostos naturais, os filosilicatos despertam grande interesse neste campo de pesquisa (Fonseca & Airoidi, 2000). Em se tratando dos sintéticos as modificações químicas são também possíveis, destacando o processo de pilarização, como acontece com a magadeíta, montmorilonita, caolinita e mica, os quais são ainda bons trocadores catiônicos (Airoidi, 2005; Buser, 1995; Fonseca & Airoidi, 2000) e excelentes suportes catalíticos em diversas reações (Pergher & fornés, 1999; Vanguan, 1988).

Diversos estudos comprovam a eficiência das argilas em processos adsorptivos e catalíticos, sendo que as mais comuns empregadas em estudos de adsorção são as do grupo da esmectita, principalmente a montmorilonita (Pergher et al., 2005; Pergher & Sprung, 2005; Klopogge *et al.*, 2002; Mixchorw & Pinnavaia, 1991; Salerno & Mendioroz, 2002). As esmectitas quando ativadas acidamente tornam-se ainda mais eficiente na adsorção por terem maior poder em reagir com as superfícies externas, devido ao aumento do número de sítios ácidos. Com a evolução das pesquisas em busca de novos materiais que fossem utilizados como adsorventes, surgiram as zeólitas, em particular as peneiras moleculares, que atuam efetivamente com alto poder adsorptivo, provocado pelas propriedades texturais. No decorrer do avanço das pesquisas surgiram as argilas pilarizadas, contendo diversos polioxicátions que produziram resultados satisfatórios em processos de adsorção. Alguns metais pesados e substâncias orgânicas, foram testados em meio líquido usando-se como adsorventes Al-PILC cujos resultados obtidos mostraram que as argilas pilarizadas são bastante eficientes (Mixchorw & Pinnavaia, 1991).

A aplicação de esmectitas pilarizadas como adsorventes tem sido sugerida devido estes materiais apresentarem pilares que mantêm separadas as camadas da argila e propiciam que as dimensões de suas cavidades tornem-se bem superiores aos das zeólitas (Basílio *et al.*, 2005). Neste estudo foi avaliada a aplicação de uma amostra Al-PILC na adsorção de cátions de metais pesados Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , empregando os modelos de linearização de Langmuir, Freundlich, Temkin para ajustar os dados experimentais aos modelos de isotermas.

5.1.3. Materiais e métodos

5.1.3.1. Esmectita Original

A amostra natural de esmectita empregada pertence a um perfil laterítico, proveniente da Serra de Maicuru, situada no Município de Monte alegre, Pará Brasil. A amostra apresenta capacidade de troca catiônica (CTC) igual a 97meq/100g de argila, com composição.

5.1.3.2. Preparação da solução pilarizante de Al

A solução pilarizante foi preparada a partir da mistura de $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com $\text{NaOH } 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, que foi composta na razão molar $(\text{OH}/\text{Al}) = 2.0$. A solução foi preparada em temperatura ambiente sob agitação magnética por um período de 3 horas e envelhecida por um período de 4 dias. Após este tempo de envelhecimento a solução apresentou pH 4.

5.1.3.3. Processo de pilarização

As matrizes em forma natural foram preparadas previamente em atmosfera de etilenoglicol em temperatura ambiente por um período de 24 horas, posteriormente foi posta sob agitação magnética com as soluções pilarizantes por um período de 3 horas em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (processo de intercalação). Após a intercalação a amostra foi filtrada, lavada, seca a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e calcinada em temperaturas de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e conservada em dessecador.

5.1.3.4. Métodos de caracterização

Para a obtenção dos padrões de DRX foi utilizado o método do pó para uma amostra sem orientação preferencial. O equipamento utilizado é de marca Philips PW1050, controlado por um sistema PW 3710, com radiação $K\alpha$ do cobre ($1,54060\text{\AA}$), monocromatizador e gerador de tensão e corrente para 45KV. Corrente de 35mA e passo de $1^\circ/\text{min}$.

A análise química das amostras: natural e pilarizada foram realizadas pelo método de absorção atômica para os elementos Na, K, Ca, Mg, Al; para os elementos Si, Fe, Ti foi utilizado o método de espectroscopia na região do visível, Fe sob a forma do complexo ortofenantrolina ferrosa e Ti como peróxido complexo.

O espectro de ressonância magnética nuclear (RMN, ^{27}Al) da solução pilarizante, foi obtido em espectrômetro Gemini-300 Varian e AC 300/P Bruker. Com um comprimento de pulso $PW (\pi/2)=0,7\mu\text{s}$, tempo de aquisição $AQ=0,050\text{s}$, intervalo entre pulsos $DI=0,3\text{s}$, número de transientes $NT=500$ e as referências foram $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\delta=0 \text{ ppm})$. Foi utilizada uma sonda multinuclear para tubos de 5m de diâmetro externo contendo água deuterada, empregando solução de $\text{AlCl}_3(1,0\text{M})$ como referência.

Para os estudos de MEV e EDS as amostras pulverizadas foram dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. Foram realizadas varreduras em todas as lâminas para a obtenção de imagens e análises químicas por EDS (espectroscopia por dispersão de energia). O instrumento utilizado foi um modelo LEO-ZEISS, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distância de trabalho de 11 mm.

5.1.4. Resultados e discussão

5.1.4.1. Caracterização da argila pilarizada

Os resultados encontrados na DRX para valores de d_{001} para as razões molares em estudo estão apresentados na Tabela 5.1. Na Figura 5.1 são apresentados os difratogramas da amostra pilarizada na razão de molar 2 e calcinação em 450°C . Foi verificado que valor de d_{001} cresceu de 14,02 para $18,45\text{\AA}$, sendo mantido a forma deste. E observado também, uma boa forma do pico d_{001} , sugerindo que não houve

interferência significativa no grau de cristalinidade da matriz natural com o a introdução do íon de keggin (Al_{13}). Fatos que comprovam a eficiência do processo de pilarização com este íon.

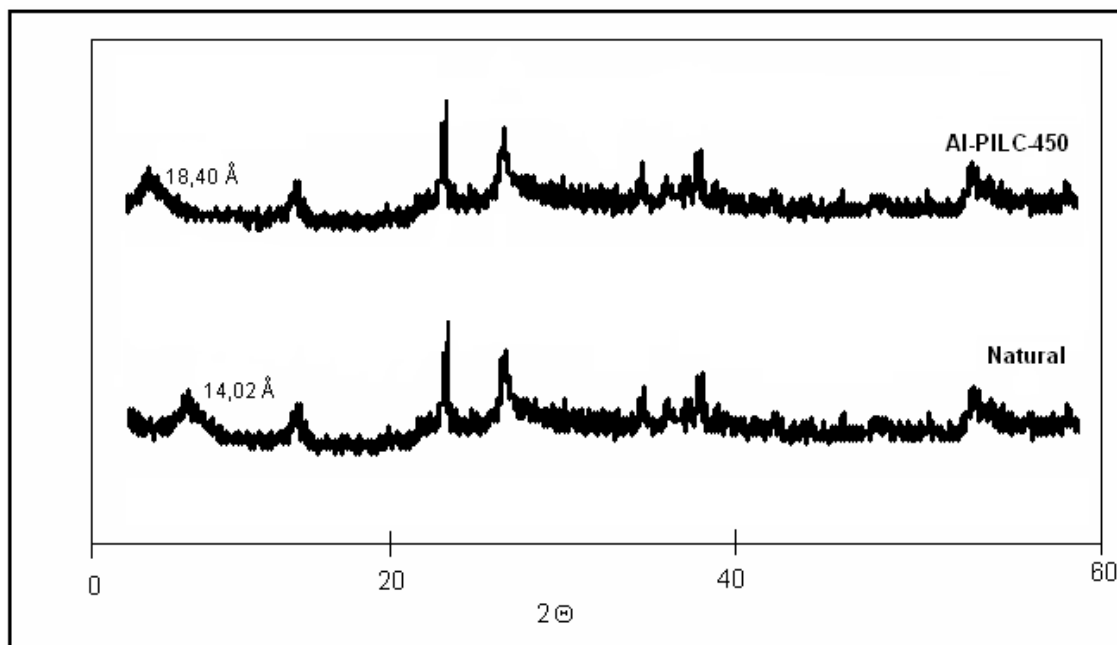


Figura 5.1 - Padrões de DRX da amostras: Natural e pilarizada com Al_{13} .

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da análise química antes e depois da pilarização, através da análise química é possível verificar a quantidade de alumínio introduzido na estrutura da esmectita. Observa-se que o valor de Al aumenta com a introdução do íon de alumínio na estrutura da matriz, chegando a um valor 26,93% e os valores de Ca, Na, K decaíram, levando a conclusão que ocorreu a troca iônica esperada com o íon intercalante.

Tabela 5.1-Análise química mostrando a variação da composição na estrutura da esmectita, com o processo de pilarização.

AMOSTRAS	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%Na ₂ O	%K ₂ O	%MgO	%CaO	%P.F.
A ₁	28,90	15,41	16,52	5,21	4,73	0,90	1,70	7,28	5,03	15,31
Al-PILC ₁	27,48	26,93	20,64	3,41	2,55	0,77	0,02	0,70	2,00	14,74

Na análise de ^{27}Al MAS RMN a solução apresentou resultado semelhante aos encontrados na literatura. São sinais que comprovam a formação do íon de Keggin em solução, Os sinais em -0,104 e 62,764ppm são atribuídos aos alumínio na posição tetraédrica e octaédrica respectivamente. É importante ressaltar que o íon Al_{13} contém um átomo de alumínio em posição tetraédrica com 12 átomos de alumínio em posições octaédrica. O que explica o aparecimento do sinal tetraédrico à medida que esse íon é produzido (Figura 5.2).

O espectro apresentado o espectro de ^{27}Al MAS-RMN obtido para a amostra pilarizada com Al_{13} e para a argila natural (Figura 5.3), este resultado apresentou um teor de 6% de átomo de alumínio em posição tetraédrica ($\delta = 66$ ppm) e aproximadamente 94% em posição octaédrica ($\delta = 0$ ppm), o que indicou a possível deficiência de carga na camada tetraédrica, devido às substituições de silício por alumínio. Também deve ser considerado que o teor de ferro pode causar um alargamento dos sinais dificultando a análise de tais dados. Foi observado um pequeno pico em 64 ppm, que pode estar relacionado com a presença do íon de Keggin na região interlamelar.

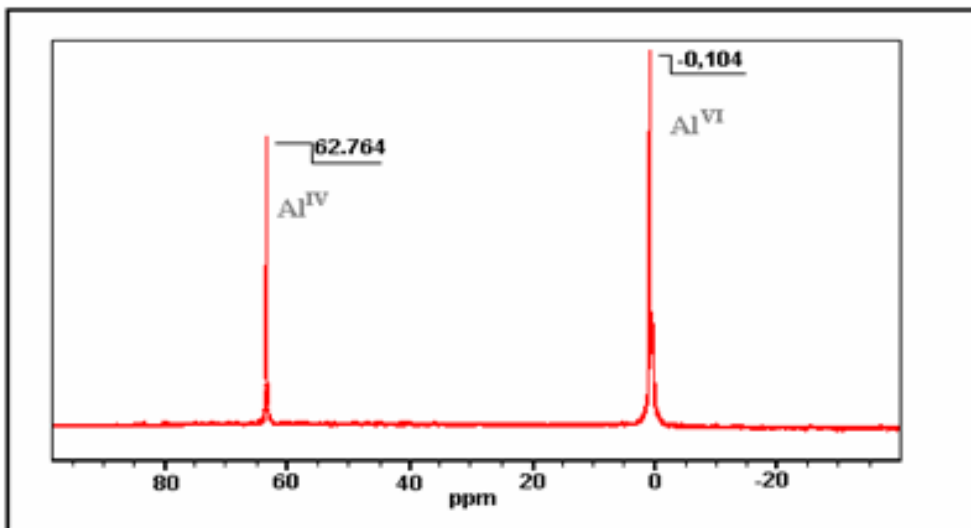


Figura 5.2-Espectro de ^{27}Al MAS-RMN da solução pilarizante composta por $\text{AlCl}_3/\text{NaOH}$.

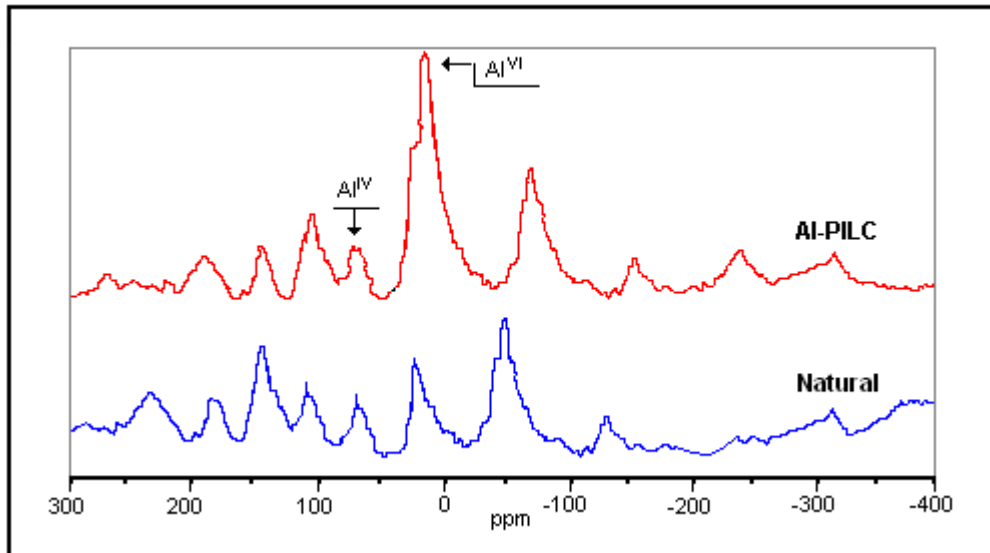


Figura 5.3- Espectro de ^{27}Al MAS-RMN da argila pilarizada com Al_{13} .

Os dados de MEV indicaram que a esmectita pilarizada com Al_{13} , assim com a esmectita natural apresentam-se de forma foliada com ilita nas extremidades (Figura 5.4). Foi verificado através de EDS maior concentração de alumínio na amostra pilarizada.

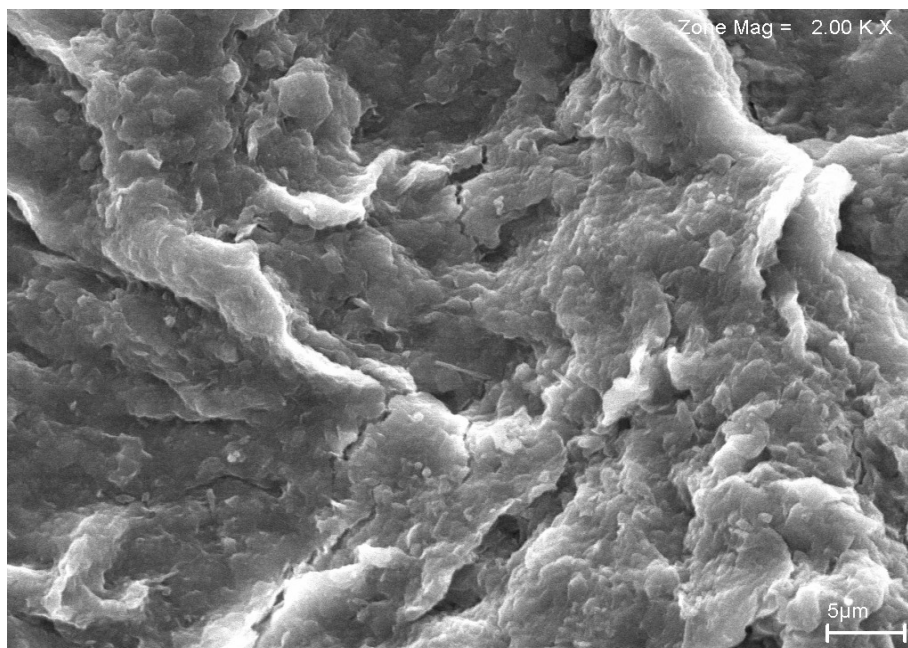


Figura 5.4- Imagens de microscopia eletrônica de varredura da argila pilarizada.

CAPÍTULO VI: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESMECTITA PILARIZADA COM TITÂNIO (Ti-PILC)

6.1. INTRODUÇÃO

A pilarização consiste na preparação de agentes pilarizantes (oligomerização) e da pilarização propriamente dita, que se processa com a substituição dos cátions interlamelares das argilas do grupo das esmectitas por oligômeros metálicos. É possível produzir argilas pilarizadas pela intercalação tanto de cátions organometálicos complexos como de polihidroxycátions de Al, Fe, Cr, Zr, Ti e Ga. O material resultante da calcinação contém óxidos que funcionam como pilares mantendo separadas as camadas e expondo as superfícies. Este processo tem como objetivo conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas (maiores que 7 e menores que 20Å); o processo é obtido simplesmente combinando uma esmectita com carga negativa baixa com um agente pilarizante catiônico de alta carga. Desta forma, se os agentes pilarizantes

estiverem distribuídos de maneira homogênea sobre a superfície das lamelas; um sistema de canais bidimensional será criado (Blindley & Sempels, 1997; Plee *et al.*, 1997; Pinnavaia, 1983; Pinnavaia, 1984; Jones, 1988; Zhao *et al.*, 1993). Os parâmetros mais importantes que afetam a formação das propriedades destes polímeros são: A concentração do íon metálico; o grau de hidrólise; temperatura de preparação; tempo de envelhecimento; método de preparação (Pinnavaia *et al.*, 1984) (Zhao *et al.*, 1993).

A pilarização de esmectitas com titânio foi efetuada pela primeira vez com uma solução pilarizante de TiCl_4/HCl . O espaçamento basal, em temperatura de calcinação de 200°C , foi de 28Å (Sterte, 1986). Trabalhos posteriores foram realizados utilizando-se os seguintes os pilarizantes:

- Óxido de titânio como agente pilarizante, preparado pela hidrólise de tetraisopropilóxido de titânio seguido por peptização com HCl . Os produtos resultantes apresentaram um espaçamento basal de 27Å . O tamanho dos poros está diretamente relacionado com o tamanho das partículas, que são dependentes das condições de peptização (Yamanaka *et al.*, 1987).
- Argilas pilarizadas pela intercalação de quatro alcóxidos de titânio diferentes. O agente pilarizante foi preparado pela adição de alcóxidos de titânio em uma solução de HCl sob constante agitação, variando a razão molar $\text{HCl}/\text{alcóxido}$. Foi investigada a estabilidade térmica e a distribuição dos pilares. O espaçamento basal obtido a temperatura ambiente foi de $14,9\text{Å}$ e a 600°C foi de 10Å (Del Castillo & Grange, 1993)
- Mistura de uma solução de TiCl_4 ou solução de etóxido de titânio com uma solução de glicerina e água. Obtiveram materiais com espaçamento basal de $21,3\text{Å}$ e área superficial de $379\text{m}^2/\text{g}$. A presença de glicerina foi essencial para obter materiais com grande estabilidade térmica (Valverde *et al.*, 2003).

Neste trabalho foi efetuada a pilarização de uma esmectita do tipo nontronita usando-se como pilarizantes o ácido orto-titânico e o etóxido de titânio e avaliadas as propriedades estruturais e texturais das Ti-PILCs produzidas.

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. Esmectita original

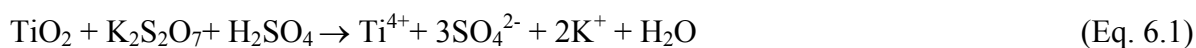
A amostra natural de esmectita empregada pertence a um perfil laterítico, proveniente da Serra de Maicuru, situada no Município de Monte alegre, Pará Brasil. Com capacidade de troca catiônica (CTC) igual a 97meq/100g de argila, $d(060) = 15,30\text{Å}$, parâmetro $b = 9,017\text{Å}$. O valor do parâmetro b é compatível com os indicados para nontronita (Alves, 2005).

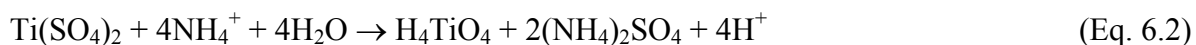
6.2.2. Sínteses do polioxicación de titânio

O polioxicación de Ti foi sintetizado através de dois métodos: A) o método do etóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, de Valverde *et al* (2002); B) método do ácido orto-titânico H_4TiO_4 que é uma modificação de algumas etapas do método A.

No método A o etóxido de titânio é tratado com uma solução de HCl a fim de se obter razão molar HCl/Ti variando de 1 a 4. Neste caso a solução é envelhecida a temperatura ambiente por 3 horas. A solução resultante é o polioxicación de titânio. A intercalação da esmectita com polioxicación de Ti neste trabalho foi efetuada sob as condições: razão molar $[\text{H}^+]/[\text{Ti}^{4+}] = 1$ e $\text{Ti}/\text{argila} = 25\text{mmolTi/g}$ de argila. A mistura foi submetida à agitação mecânica em temperatura ambiente por 12 horas. O sólido resultante foi lavado com água deionizada até teste negativo para Cl^- e depois seco ao ar. A pilarização foi feita a partir da calcinação do material intercalado em temperaturas de 300, 450, 600 e 900°C.

No método B a solução de titânio em concentração de 2,5M foi preparada a partir da fusão do TiO_2 com pirossulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$). O resíduo da fusão foi dissolvido em H_2SO_4 (2M). A solução foi depois tratada com NH_4OH (3M) a fim de se obter o ácido ortotitânico (H_4TiO_4). O ácido ortotitânico deve ser preparado no momento em que vai ser utilizado. Deve-se ter o cuidado para não secar o H_4TiO_4 que é produzido a partir das equações simplificadas





A etapa seguinte consiste na preparação de uma mistura composta por etanol (2,5M), glicerina (2,5M) em volume de 100ml (Sol. Etanol-Ti).

O H_4TiO_4 recém obtido é misturado com 10ml da solução de etanol-Ti. A solução resultante é tratada com solução de HCl (2,5M), com razão molar HCl/Ti=1:1. A mistura é submetida a agitação mecânica em temperatura ambiente por 3 horas. Após este tratamento mecânico obtém-se o polioxicación de Ti representado como $\text{TiO}_x(\text{OH})_{2x}$ $x=0,12$

6.2.3. Processo de pilarização

A matriz em forma natural foi preparadas previamente em atmosfera de etilenoglicol em temperatura ambiente por um período de 24 horas, posteriormente foi postas em agitação magnética com as soluções pilarizantes por um período de 3 horas em temperatura de 25 °C (processo de intercalação). Após a intercalação a amostra foi filtrada, lavada, secada a 60 °C e calcinada em temperaturas de 300, 450, 600 e 700 °C e conservada em dessecador por todo o período que compreende utilização dos métodos de caracterização.

6.2.4. Métodos de caracterização

Foi utilizado o método do pó para uma amostra sem orientação preferencial o equipamento utilizado é de marca Philips PW1050, controlado por um sistema PW 3710, com radiação $K\alpha$ do cobre (1,54060Å), monocromatizador e gerador de tensão e corrente para 45KV. Corrente de 35mA e passo de 1°/□/min.

Para obtenção dos espectros de FTIR, foram utilizados 0,200g de KBr e 0,0013g de amostra pulverizada, foi confeccionado uma partilha pelo método de prensagem com 7 toneladas utilizando vácuo, objetivando a remoção da umidade e auxiliando a prensagem, o aparelho utilizado foi um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier, modelo Perkin Elmer, FT-IR 1760 X.

Para a obtenção das curvas termogravimétricas (TG) foi utilizado um aparelho termoanalisador Stanton Redcroft com interfase PC. A análise foi feita em um intervalo de temperatura de 25 a 1100°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

A determinação da área específica (AE) e volume total dos poros (VTP) foi obtida a partir de 0,249g de cada amostra as amostras foram aquecidas a uma temperatura de 150°C pelo período de 1 hora. Após o esfriamento, as amostras foram colocadas em contato com nitrogênio a 77K em um analisador de adsorção gasosa Quantachrome/nova-1200/5. 01, iniciou-se as análises que duraram 7 horas. Através dessas análises foram obtidas as respectivas isotermas de adsorção-desorção. A partir dos dados das isotermas foram calculados os valores de AE e VP. A área específica foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Jaller) e o volume total de poros, calculado a pressão parcial (p/p_0) de 0,998955 pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Para os estudos de MEV e EDS as amostras foram preparadas em lâminas orientadas em temperatura de 25°C e metalizadas com ouro. Foram realizadas varreduras em todas as lâminas para a obtenção de imagens e análises químicas pelo método EDS. O instrumento utilizado foi um modelo LEO- ZEISS, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distância de trabalho de 11 mm.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Propriedades estruturais

6.3.1.1. Difração de raios X(DRX)

Os dados de DRX das amostras Ti-PILC₁ e Ti-PILC₂, obtidas pelos métodos A (reagente de Ti: etóxido de Ti) e B (reagente de Ti: ácido ortotitânico), respectivamente, em diferentes temperaturas de calcinação (Figura 6.1 e Tabela 6.1) mostram que houve expansão das esmectitas (Ti-PILC)_B, sendo este aspecto indicado pelo aumento de $d(001)$ em relação ao da amostra original. Observa-se que as amostras (Ti-PILC)_B apresentam maiores

distâncias interlaminares do que as (Ti-PILC)_A. As amostras obtidas pelos dois métodos de síntese demonstram apresentar alta estabilidade térmica haja vista a preservação de suas estruturas cristalinas em elevadas temperaturas (Temperatura até 700^oC). As menores variações de d_{001} em relação à temperatura (Figura 6.2) foram verificadas para as amostras (Ti-PILC)_B, sendo este comportamento semelhante ao observado por Valverde et al. (2002) para amostras de esmectitas pilarizadas com titânio usando-se como reagente o etóxido de titânio e razão $Ti/H^+ = 1,5$ a $2,5$. Conforme dados obtidos em trabalhos anteriores (Salerno & mendioroz, 2002) foi demonstrado que o aumento da distância interlaminaar provocado pelo processo de pilarização está diretamente relacionado com o aumento do número de pilares e por sua vez com o aumento da estabilidade térmica da esmectita pilarizada. De acordo com esses dados as amostras (Ti-PILC)_B podem apresentar maior estabilidade térmica que as amostras (Ti-PILC)_A.

Tabela 6.1. Dados de DRX das amostras pilarizadas com titânio pelos métodos A

Amostra	$d_{001}(\text{Å})$	$d_{int}(\text{Å})$
Natural	15,60	—
Ti-PILC ₁₋₄₅₀ (A:etóxido de Ti)	17,23	1,63
Ti-PILC ₁₋₆₀₀ (A:etóxido de Ti)	17,20	1,60
Ti-PILC ₂₋₄₅₀ (B:ac.Ort.titânico)	19,56	3,96
Ti-PILC ₂₋₆₀₀ (B: ac.ort.titânico)	19,29	3,69

CAPÍTULO VII: ADSORÇÃO DO Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} EM Ti-PILC: AVALIAÇÃO EM RELAÇÃO AOS DADOS OBTIDOS COM Al-PILC.

7.1. INTRODUÇÃO

A adsorção de metais pesados por superfícies minerais é um processo reconhecidamente importante que controla a biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos (Basílio *et al.*, 2005). O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes, sendo o mais utilizado o de precipitação que é inadequado no tratamento de grandes volumes de efluentes, devido à baixa eficiência e elevado custo (Jimenez *et al.*, 2004). Neste caso é mais adequado a utilização de recursos naturais sem tratamentos prévios, como solos argilosos ferruginosos ricos em substâncias húmicas (Sodré *et al.*, 2004), e submetidos a tratamentos, tendo-se como exemplos zeólitas naturais impregnadas com materiais magnéticos (Pergher *et al.*, 2005) e esmectitas pilarizadas com polihidroxicações de Al, Ti, Si, etc. que se enquadram no grupo de materiais micro a mesoporosos desenvolvidos pela engenharia molecular como ampla aplicação em catálise heterogênea (Pergher & Sprung, 2005) e como adsorventes (Kloprogge, 2002).

A aplicação de esmectitas pilarizadas como adsorventes tem sido sugerida devido estes materiais apresentarem pilares que mantêm separadas as camadas da argila e propiciam que as dimensões de suas cavidades tornem-se bem superiores aos das zeólitas (Vaughan, 1988). Neste trabalho foi feita um estudo sobre o uso de esmectita pilarizada com polioxication de titânio (a partir do etóxido de titânio) na adsorção do Cu, Ni e Co e os resultados avaliados em relação aos obtidos usando-se como adsorvente Al-PILC.

7.2. EXPERIMENTAL

7.2.1. Amostra de esmectita natural

A amostra utilizada na pilarização de Ti-PILC e Al-PILC foi a amostra A₂ apresentando a seguinte composição química: SiO₂= 35,44; Al₂O₃=9,01; Fe₂O₃= 29,67; TiO₂=5,21; P₂O₅= 3,41; Na₂O= 1,70; K₂O=0,17; MgO=7,29; CaO=6,03; PF= 11,07.

7.2.2. Síntese dos agentes pilarizantes

O polioxication de titânio foi preparado a partir do etóxido de titânio que foi tratado com uma solução de HCl a fim de se obter razão molar HCl/Ti =1. Neste caso a solução foi envelhecida a temperatura ambiente por 3horas. A solução resultante é o polioxication de titânio. O polihidroxication de alumínio foi preparado a partir da hidrólise do AlCl₃.6.H₂O em razão molar Al/OH= 2

7.2.3. Intercalação e pilarização

A intercalação da esmectita com polioxication de Ti foi efetuada sob as condições: Ti/argila= 25mmolTi/g de argila; a mistura foi submetida à agitação mecânica em temperatura ambiente por 12horas; O sólido resultante foi lavado com água deionizada até teste negativo para Cl⁻ e depois seco ao ar; a pilarização foi feita a partir da calcinação do material intercalado em temperatura de 450°C. A intercalação da esmectita com polihidroxication de alumínio foi efetuada usando-se a razão meq Al/g argila =15, calcinação em T= 300, 450 e 600 °C e as outras condições iguais as descritas acima.

7.2.4. Procedimentos utilizados nos testes de adsorção

A capacidade de adsorção dos cátions metálicos em meio aquoso por grama de adsorvente (Ti-PILC) foi realizada a partir de soluções dos cátions metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , sob as formas de nitrato (VETEC). O método empregado foi o de batelada que parte de uma suspensão aquosa formada por 0,05g da matriz 20,0 cm^3 de água deionizada, em seguida são adicionadas à suspensão aquosa alíquotas de soluções dos cations (volume compreendido entre 1 a 2 cm^3 e com concentrações iguais a 0,05mol).A quantificação foi feita através de ICP-OES em um equipamento do Perkins Elmer 3000DV, utilizando o sobrenadante de cada ponto. Para a leitura os sobrenadantes sofreram diluições para adequar sua concentração á janela de leitura do equipamento. O valor de cada N_f foi determinado pela Equação 7.1. O modelo utilizado na análise da isoterma construída por cada ponto foi o de Langmuir.

$$N_f = (N_{ad} - N_s) / m \quad (\text{Eq. 7. 1})$$

Em que ; N_f é o número de moles fixos por grama de matriz, N_{ad} é o número de moles adicionados inicialmente na matriz, N_s é o número de moles encontrado no sobrenadante e número máximo de moles na formação da monocamada e m é a massa da matriz utilizada.

$$[C_s / N_f] = [1 / (K \times b)] + [C_s / b] \quad (\text{Eq.7. 2})$$

Em que; C_s é a concentração em mol dm^{-3} do sobrenadante em equilíbrio e b é uma constante de proporcionalidade que contempla a constante de equilíbrio K .

Considerando C_s/N_f como variável dependente e C_s como variável independente obtém-se os valores de K e b , em que $1/Kb$ é o coeficiente linear e $1/b$ é o coeficiente angular da reta.

A equação de Freundlich é a seguinte:

$$N_f = Kf C^{1/n} \quad (\text{Eq.7. 3})$$

Em que **n** indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material e **Kf** pode sugerir a adsorção do íon no material. Aplicando propriedades logarítmicas temos:

$$\mathbf{Log\ N_f = Log\ Kf + 1/n\ Log\ C} \quad (\text{Eq. 7.4})$$

Fazendo-se o gráfico de **Log N_f** versus **Log C**, obtêm-se os valores de **Kf** e **n**, onde **Log Kf** é o coeficiente linear e **1/n** é o coeficiente angular da reta.

A equação de Temkin é a seguinte:

$$\mathbf{N_f = A\ Ln\ C + B} \quad (\text{Eq. 7.5})$$

Em que **A** e **B** são parâmetros de equação. Fazendo-se o gráfico de **N_f** versus **Ln C**, obtêm-se os valores de **A** e **B**, onde **B** é o coeficiente linear e **A** é o coeficiente angular da reta. Os coeficientes obtidos a partir destas equações foram utilizados para ajustar o modelo teórico aos dados experimentais.

7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1. Difração de raios X (DRX)

Os dados de DRX para a amostra de esmectita A₂ pilarizada com polioxication de Ti foram reproduzidos nesta nova etapa realizada em T=450°C e sob as condições [H]/Ti=1 e mmolTi/g de argila=15. Observa-se que a expansão sofrida com a pilarização resultou na seguinte expansão da distância interlaminar: d_{int}(Å)= 19,16-15,30= 3,86 Å. Na amostra pilarizada com Al₁₃ a 450°C a expansão da distância interlaminar obtida é bem próxima: d_{int}(Å)= 18,92-15,30= 3,62 Å.

CAPÍTULO VIII: CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pilarização com polihidroxiolímeros de alumínio e titânio em amostras de esmectita da região noroeste do Estado do Pará propiciou aumento considerável do espaçamento basal, em relação às amostras naturais. As amostras **A₁** e **A₃** sob as formas naturais apresentam d_{001} compreendido entre 14,50 a 15,60Å que são bem próximos aos de outras esmectitas (Pergher *et al.* (1999) e Zhao *et al.* (1993).

O processo de intercalação com o Al_{13} propiciou um aumento significativo de d_{001} , atingindo 18,91Å na amostra **A₃**. As amostras Al-PILCs pilarizadas apresentaram picos entre 18,53 e 18,93 e outro entre 14,13-14,88Å que sinalizam uma possível distribuição irregular dos pilares na região interlamelar;

A intercalação e pilarização com titânio foram realizadas a partir dos métodos A (reagente de Ti: etóxido de Ti) e B (reagente de Ti: ácido ortotitânico). Os espaçamentos d_{001} observados para as amostras foram: 17,20-17,23 para (Ti-PILC)_A e 19,29-19,56 Å para (Ti-PILC)_B, sendo as (Ti-PILC)_B as que apresentaram maiores distâncias interlamelares. As amostras obtidas pelos dois métodos de síntese demonstram apresentar alta estabilidade térmica haja vista a preservação de suas estruturas cristalinas em elevadas temperaturas (Temperatura até 700°C).

A presença do íon de *Keggin* na estrutura da matriz Al-PILC foi comprovada, através de RMN de ^{27}Al e espectros FTIR. As análises por RMN de ^{27}Al indicaram sinais ^{27}Al na posição tetraédrica ($\delta = 68$ ppm) e octaédrica ($\delta = 0$ ppm) e os espectros FTIR apresentaram um pequeno ombro na região de 642cm^{-1} e 667cm^{-1} que segundo por Klopogge *et al.* (2002) refere-se à ligação Al-O. Os espectros FTIR das amostras pilarizadas confirmaram a presença dos pilares de TiO_2 , sob a forma do anatásio, através dos picos em 1338cm^{-1} e 874cm^{-1} .

Através da análise textural, comprovou-se um aumento substancial na área específica e volume de poros de Al-PILC e Ti-PILC em relação aos materiais precursores, comprovando assim a eficiência do processo de pilarização com Al e Ti.

Os dados experimentais de adsorção da butilamina e dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} em soluções aquosas e em temperatura ambiente sobre PLCs foram ajustados através de regressão linear aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os melhores resultados foram obtidos através do modelo de Langmuir ($r=0,999$).

Os dados experimentais realizados envolvendo os sistemas adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} em Ti-PILC e Al-PILC resultaram no mesmo tempo de saturação para os dois sistemas.

A adsorção dos cátions metálicos foi mais intensa nas esmectitas pilarizadas do que na esmectita natural devido ao aumento de porosidade e distância interlaminares

Através das isotermas experimentais de adsorção foi observado que os três cátions metálicos são adsorvidos em menor extensão em Ti-PILC do que em Al-PILC. Quando os dados experimentais das isotermas de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin verificou-se que o sistema cátions metálicos e Ti-PILC apresenta menores desvios relativos para o Ni nos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin (desvio médio relativo (%)= 3,515; 3,859 e 2,534, respectivamente). Os desvios médios relativos para os outros cátions metálicos em Ti-PILC são superiores a 6% e bem inferiores com Al-PILC.

As esmectitas pilarizadas com poli-hidroxipolímeros de Al e Ti apresentam propriedades estruturais e texturais que se enquadram entre os materiais microporosos a mesoporosos aplicados como catalisadores em catálise heterogênea e como adsorventes em processos de retenção de substâncias poluentes de natureza orgânica e inorgânica em águas.

ANEXO I

COMPROVANTES DE ACEITE DE TRABALHOS PARA PUBLICAÇÃO EM REVISTAS INDEXADAS

Prezado Autor

O trabalho submetido para publicação na revista Cerâmica foi analisado por Relator recebeu aprovação com modificações que estão em anexo. Solicitamos considerar os comentários do Relator para que trabalho seja publicado e enviar cópia revisada para
ceramica@ipen.br.
Gratos pela colaboração.
Atenciosamente

R. Muccillo
Editor
Cerâmica

Revista Cerâmica

Prezado Autor
Recebemos a cópia revisada.
Gratos pela colaboração
R. Muccillo
Editor
Cerâmica

Correspondências recebida em 17/Nov/2005 e
18/Nov/2005.

Prezado Autor Denis Lima Guerra

Quero informá-lo que o seu trabalho estará no próximo número de nossa revista, solicito ao senhor o formate nas normas pedidas para a publicação, em anexo está um template com o formato adotado por nossa revista.

Os mais sinceros cumprimentos

Manuela Oliveira.

Sociedade Portuguesa de Materiais

Prezado Autor
Recebemos sua cópia revisada.

Manuela Oliveira.
Sociedade portuguesa de materiais

Correspondências recebida em 27/Agosto/2005 e
29/Agosto/2005.

Prezado senhor Denis Lima Guerra

Venho comunicar-lhe que o trabalho intitulado "INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE FORMAÇÃO DO ÍON DE KEGGIN NO PROCESSO DE PILARIZAÇÃO DE ESMECTITAS" recebeu aprovação com as correções que estão em anexo, solicito ao senhor que nos envie cópia revisada com base nas modificações feitas pelo relator.

Cordialmente

Prof. Dr. Antônio T. Adorno.
Editor - Eclética Química

Prezado Autor Denis Lima Guerra

Recebemos a correspondência com o a cópia impressa de seu manuscrito corrigido e estamos aguardando a chegada do arquivo eletrônico. Este arquivo foi enviado pelo correio também? Caso queira tentar, envie esse arquivo do Word por e-mail, atachado a uma mensagem. Agradecemos sua colaboração.
Atenciosamente,

Prof. Dr. Antonio T. Adorno
Editor - Eclética Química

Prezado Autor Denis Lima Guerra

Recebemos o arquivo eletrônico.
Agradecemos sua colaboração.
Atenciosamente,

Prof. Dr. Antonio T. Adorno
Editor - Eclética Química

Correspondências recebida em 27/Setembro/2005,
18/Outubro/2005 e 20/outubro/2005.