



Universidade Federal do Ceará

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
Programa de pós-graduação em química inorgânica

LUIZ GERSON LIMA JUNIOR

**Argila pilarizada funcionalizada para
a retenção de mercúrio elementar
em gás natural**

Fortaleza, Ce
2009

LUIZ GERSON LIMA JUNIOR

**Argila pilarizada funcionalizada para a
retenção de mercúrio elementar em gás
natural**

Tese de doutorado apresentada
ao departamento de Química
Inorgânica da Universidade
Federal do Ceará, para a
obtenção do título de doutor em
Química.

Orientação: Prof.Dr.Lindomar Roberto Damasceno da Silva
Co-orientação: Prof.Dra. Rozane Valente Marins

L696a

Lima Júnior, Luiz Gerson

Argila pilarizada funcionalizada para a retenção de mercúrio elementar em gás natural / Luiz Gerson Lima Júnior, 2009.
88 f.; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva

Co-orientadora: Profa. Dra. Rozane Valente Marins

Área de concentração: Química Inorgânica

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2009.

1. Mercúrio. 2. Argila. 3. Pilarização. I. Silva, Lindomar Roberto Damasceno da. (Orient.). II. Marins, Rozane Valente. III. Universidade Federal do Ceará – Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD 547

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Luz Gerson Lima Júnior

Tese aprovada em: 06/11/2009

Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva
(Orientador -UFC)

Dra. Rozane Valente Marins
(Coorientadora -UFC)

Dra Maria Luiza Bragança Tristão
(CENPES/PETROBRÁS/RJ)

Dra. Rosane Aguiar da Silva San Gil
(UFRJ)

Dra. Irani Clezar Mattos
(UFC)

Dra. Elisane Longhinotti
(UFC)

E eis que Salomão viu-se jovem, imaturo e incapaz de governar sobre o reino de Israel recém-herdado e disse então ao Senhor: - Deus, sendo eu tão jovem e inexperiente nas coisas do mundo e da política, logo serei alvo de meus inimigos, o trono e a minha vida me serão tomados rapidamente. Ajuda-me!

Dá-me o caminho!

E o senhor respondeu: - O que desejas Salomão? E Salomão respondeu: Dá-me sabedoria para governar com justiça o teu povo.

E o Senhor agradado com o pedido de Salomão respondeu: - Sim, Salomão terá sabedoria. Nenhum homem antes de ti, no teu tempo ou nos que virão te fará sombra neste sentido e por que não me pediste as coisas do mundo, nem riquezas, nem glórias, nem grandes terras ou prosperidade, ou mulheres ou servos. Eu te darei tudo por consequência.

*Esta Obra foi produzida com honestidade
Dedicada a Deus e a minha família*

A Deus, por tudo.

A minha filha por existir.

A minha Amiga Laide-ane pela cumplicidade, especialmente minha mãe pelas orações e a meu pai pela atenção.

A minha Família pela paciência na caminhada e na espera.

Aos professores Dr Lindomar Damasceno e Dra. Rozane Marins pelo apoio. Ao Prof. Luizinho por todas as respostas sempre. Ao prof. Luiz Grambone pelo exemplo de didática. Aos professores que passaram porque ensinaram.

A meus pais apoio e presença continua e plena.

Aos amigos Tcharlie Zacarias, Edílson Leite, Maria Aparecida Cruz, entre outros por amenizem nas dificuldades e ajuda nas necessidades.

Aos colegas de grupo Adonay Loyola, Jardel Oliveira, Marcos Vinicius, Cícero Pessoa, Luelc, e tantos outros pela ajuda em muitos momentos.

Novamente, ao professor José Nogueira por estar sempre disponível embora eu nem sempre estivesse.

A amiga Ayla por estar presente quando mais precisei.

Aos órgãos de fomento e pesquisa que colaboram mui significativamente com esta pesquisa: PETROBRAS, CAPES, CNPq.

A Universidade Federal do Ceará por toda a minha formação.

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1.1. – Imagens microscópicas obtida com varredura de elétrons em que a formação de caulinitas a partir de feldspatos está evidenciada. Nas microfraturas e poros da matriz mineral estão aglomerados de caulinita (monosialitização). Adaptado de Gopinath, 2003..... 02
- Figura 1.2. – Estrutura cristalina dos principais argilominerais: Acima: Caulinita, A: Vista lateral de uma camada da caulinita (O – vermelho, Si – azul escuro e Al – azul claro). B: Vista superior de uma camada da caulinita (adaptado de Silva A.G.P.). Abaixo: Montmorilonita, C: visão horizontal das lamelas. D: visão vertical das lamelas (adaptado de Bailey, 1988)..... 05
- Figura 1.3. – Mapa geomorfológico do estado da Paraíba, com destaque para a região onde se situam os municípios de Campina Grande e Boa Vista localidades de origem das bentonitas deste trabalho (CPRM, 2005)..... 09
- Figura 1.4. - Representações esquemáticas das folhas tetraédricas e octaédrica, unidades estruturais da montmorilonita (Luna, 1998)..... 10
- Figura 1.5. - Estrutura do íon de Keggin (Pergher, 1998)..... 14
- Figura 1.6. - Representação esquemática do processo de intercalação e pilarização. Acima: Em A: intercalação; B: pilarização. Abaixo: (1) e (2) porosidade da argila pilarizada (Adaptado de Guerra, 2006)..... 16
- Figura 1.7. - Planta de tratamento típica de gás condensado com os filtros de remoção de Hg associados ao sistema..... 24
- Figura 1.8. – Esquema do filtro de remoção (à esquerda) e o filtro de remoção de Hg associados ao sistema (à direita) (Adaptado de Mahmoud et al, 2006)..... 25

Figura 3.1. – Fluxograma das metodologias empregadas: amostras natural (Mont 0), homoionizadas por batelada e diálise (Mont 1 e 2, respectivamente), intercaladas com íon de keggin (Mont 3 e 4, respectivamente), pilarizadas (Mont 5 e 6) e impregnadas com prata (Ag/Al - Pilm) e ouro (Au/Al - Pilm).....	28
Figura 3.2.- Sistema de refluxo usado na produção do agente intercalante (oligômero) e na intercalação deste nas argilas homoionizadas.....	31
Figura 3.3. - Duas formas de visualizar a dupla camada: a esquerda mostra a densidade de cargas em torno da partícula coloidal e a direita, apresenta a distribuição de íons positivos (partículas brancas) e negativos em torno do colóide (partículas pretas).....	36
Figura 3.4. – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura. À esquerda: perfil esquemático do MEV. À direita: volume de interação.....	38
Figura 3.5. - Microscópio eletrônico de transmissão. À esquerda: Visão geral do equipamento, À direita: perfil esquemático do TEM.....	39
Figura 3.6. - Destilador de Kjeldahl usado na determinação da capacidade de troca catiônica total das argilas estudadas do Laboratório de Físico-química Mineral e Catalise do Departamento de Química da UFC.....	42
Figura 3.7. – Tipos de isotermas. I: Tipo Langmuir. II: tipo BET. III corresponde a uma isoterma incomum. IV: de poros. V ocorre raramente. VI é obtida na adsorção de gases nobres em sólido uniforme (Teixeira et al., 2001)....	46
Figura 3.8. - Visão geral dos equipamentos de medição de Hg por fluorescência e absorção usados nos testes de retenção de Hg.....	48
Figura 3.9.- Sistema analítico de dessorção e detecção com detector de fluorescência Tekran 2500.....	49

Figura 3.10. - Argila impregnada com prata na forma de pastilha (à esquerda superior), cartucho preenchido com argila com prata para teste de retenção sem aquecimento, (à direita superior) e Cartucho de argila impregnada com prata (abaixo) para testes de dessorção e detecção do Hg retido.....	50
Figura 3.11. - Esquema do cartucho de amostragem para os testes de retenção de Hg.	51
Figura 3.12.– Sistema para avaliação do cartucho teste.	52
Figura 4.1.– Difratoograma de raios X após refinamento pelo método de Retveld da Montmorilonita Natural: A – Experimental: Real (___), calculado (—) padrão montmorilonita e (___) padrão quartzo(.....).....	54
Figura 4.2.–Medidas de massa de argila versus pH da bentonita natural (Montmorilonita).	57
Figura 4.3.–Espectro de infravermelho da bentonita natural (Montmorilonita) e pilarizada.	58
Figura 4.4.–Micrografia Eletrônica de Varredura da Montmorilonita (10.000x): A) Natural macroscópica e aumento 10.000X; B) lamelaridade da argila natural em aumento de 1000 X.....	59
Figura 4.5.- Espectro de infravermelho da montmorilonita (bentonita) natural estudada evidenciando as bandas do espectro associadas à capacidade de hidratação deste material.....	62
Figura 4.6. - Espectro de infravermelho da montmorilonita natural (Mont 0-superior) e da amostra pilarizada (Mont 6-inferior).....	63
Figura 4.7.-Isoterma de adsorção-dessorção. A – montmorilonita natural; B – montmorilonita pilarizada.	64

Figura 4.8. - Largura de poro das argilas naturais e pilarizadas.....	65
Figura 4.9. - Difratoograma de raios X para a montmorilonita da argila homoionizada pelo método de diálise.	66
Figura 4.10.- Difratoograma de raios X para a montmorilonita da argila homoionizada por batelada.	67
Figura 4.11.- Difratoogramas de raios X da argila natural (em verde), intercalada (em preto) e da amostra pilarizada (em vermelho).....	69
Figura 4.12.-Análise termogravimétrica (A - natural e B - intercalada), e análise termodiferencial (A' - natural e B' - intercalada).....	70
Figura 4.13.- Micrografia Eletrônica de Varredura da Montmorilonita (10.000x): A) pilarizada e B) Detalhes do arranjo estrutural da argila pilarizada.....	71
Figura 4.14.- Micrografia ampliada que exhibe a bentonita natural impregnada com MBT.	72
Figura 4.15.- Micrografia Eletrônica de Transmissão da Montmorilonita pilarizada impregnada com Au evidenciando organização das partículas de Au na estrutura das argilas (em vermelho).....	74
Figura 4.16. – Picos (1 e 2) correspondentes a injeção de vapor de Hg ⁰ anteriores ao cartucho sem preenchimento, (3) retenção quantitativa do cartucho de ouro; (4) retenção não significativa pelo cartucho contendo amostra natural de argila; não retenção pelos (5, 6 e 7) cartuchos contendo as amostras homoionizadas em sódio, intercalada e pilarizada.....	75
Figura 4.17.– Curva de calibração do cartucho analítico a 24 ⁰ C e representação da recuperação das adições padrões realizadas.....	76
Figura 4.18.– Relação entre a quantidade de mercúrio total injetado e a quantidade liberado nos testes em fluxo para a argila impregnada com ouro.....	77

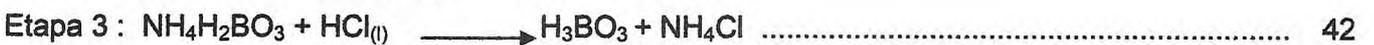
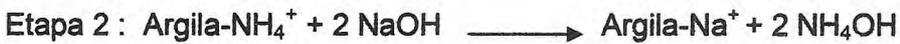
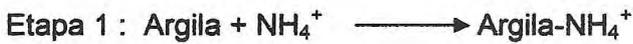
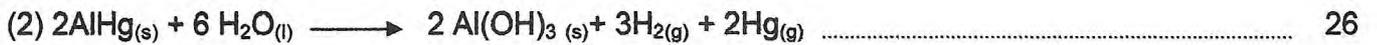
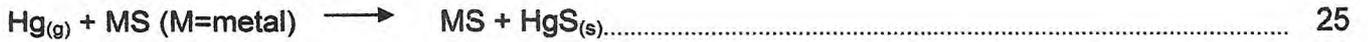
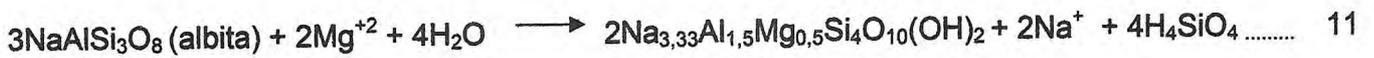
LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.1. - Exemplos de técnicas de detecção de mercúrio e os respectivos limites de detecção associados a estas técnicas..... 22**
- Tabela 4.1. - Capacidade de troca de cátions (CTC) determinada pelo método EMBRAPA do KCl para a bentonita (Montmorilonita) de cor cinza que analisou os íons Al^{3+} , Ca^{2+} , e Mg^{2+} trocáveis..... 56**

LISTA DE ABREVIATURAS

CTC	Capacidade de troca catiônica
PILC'S	Argilas pilarizadas
BET	Análise superficial
IV	Espectroscopia de infravermelho
DRX	Difratometria de raios - X
2-MBT	2-Mercaptobenzonthiazol
AlGa-PILC	Argilas pilarizadas com Polioxições de Alumínio e Gálio
Mont 0	Argila natural
PZC	Potencial Zeta
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
Mont 1	Argila homoionizada por batelada
Mont 2	Argila homoionizada por diálise
Mont 3	Argila homoionizada por batelada e intercalada com ion de keggin
Mont 4	Argila homoionizada por diálise e intercalada com ion de keggin
Mont 5	Argila pilarizada a partir da Mont 3
Mont 6	Argila pilarizada a partir da Mont 4
Mont 07: Ag/Al - Pilm	Amostra pilarizada impregnada com prata
Mont 08: Au/Al - Pilm	Amostra pilarizada impregnada com ouro
TGA	Análise termogravimétrica
DTA	Análise termodiferencial

LISTA DE REAÇÕES



LISTA DE EQUAÇÕES

$$S_{y/x} = \{(y_i - y)^2 (n - 2)^{-1}\}^{1/2} \dots\dots\dots 49$$

$$\text{Hg}^0 \left(\frac{\text{pg}}{\mu\text{L}} \right) = \frac{A}{T} \times 10^{\left(-\frac{B+C}{T} \right)} \dots\dots\dots 50$$

1. INTRODUÇÃO

1.1. Revisão da geologia e formação de argilas do tipo montmorilonita

As rochas são formadas por um ou mais minerais. Classificam-se em: ígneas, sedimentares e metamórficas. No ciclo das rochas, podem converter-se através dos processos metamórficos, magmáticos ou sedimentares (Teixeira et al, 2001; Popp, 1985). No ciclo sedimentar há formação dos argilominerais pelos processos intempéricos, de modo geral atribuída às alterações de silicatos de alumínio por ação do clima local ou por processos hidrotérmicos de baixas temperaturas atuantes sobre as rochas e minerais primários presentes (Krauskopf, 1972).

O material decomposto pelo intemperismo e erosão das rochas é transportado pela água e pelo vento (principais agentes de transporte de sedimentos) e estes ao perderem a capacidade de transporte por diminuição da velocidade, formam os diversos depósitos em função dos ambientes sedimentares nos quais se encontram inseridos. A continuação dos processos do ciclo sedimentar conduziu a deposição, compactação e cimentação dos sedimentos em horizontes inferiores, transformou-os em rochas consolidadas na diagênese (Oliveira et al, 2008; Oliveira et al 2002; Teixeira et al, 2001; Mclennan et al, 1991; Suguio, 1980). De modo geral, camadas originais mais antigas encontram-se sobrepostas às camadas mais antigas (op. cit.). A estratificação dos sedimentos depositados resultou na organização dos minerais cimentados e na formação de camadas paralelas e horizontais que caracterizam as rochas sedimentares.

Os efeitos do intemperismo nas rochas são notáveis, e ocorrem em três etapas: inicialmente, um mineral de uma rocha atacado perde parcialmente o seu brilho, textura e cor. Em uma segunda etapa, os minerais são totalmente decompostos, mas a textura da rocha foi preservada. Com a perda da textura da rocha, formou-se um sedimento recente que maturou, incorporou material orgânico e inorgânico em sua constituição formou minerais secundários e, por conseguinte o solo.

O solo é então o produto final do intemperismo, composto de uma fase mineral constituída predominantemente por areia, silte e argila, pela fase orgânica constituída por detritos vegetais, animais e microorganismos, bem como pela água de solução contida no solo e compostos em suspensão (Oliveira et al, 2008; Oliveira et al 2002; Teixeira et al, 2001; Suguio, 1980; Mclennan et al, 1991).

As reações químicas dos processos intempéricos são: hidrólise, hidratação, oxidação e carbonatação. A hidrólise é o processo mais importante na formação dos argilominerais. Existem cinco vias geoquímicas associadas a estas reações: a alitização que forma hidróxidos, a monossilização: caulinitas, a biassilitização: illitas, vermiculitas e montmorillonitas, a hemissialitização: amorfos e a pseudomonossilização que forma montmorillonita – Al, vermiculita-Al e clorita-Al (Gomes, 2002; Suguio, 1980; Santos, 1989).

A diagênese dos argilominerais envolve a compactação, cimentação, recristalização, metassomatismo (penetração no sedimento de solutos aquosos) por silicificação, dolomitização (processo de transformação dos calcários em dolomitas) e fosfatização (Na mineralização da matéria orgânica, formas menos resistentes são facilmente decompostas que volatilizam ou são lixiviadas e concentram minerais mais resistentes como fosfatos, hidroxiapatita, por exemplo). Na formação dos argilominerais, inicialmente a alumina e sílica são removidas do sistema pelas soluções básicas, combinam-se com a água geram hidrossilicatos de alumínio que constituem os argilominerais da fração argilosa do solo. Assim, por exemplo, feldspatos em meio aquoso formam argilominerais nas fraturas ou mesmo na superfície destes minerais, sílica solúvel ou quartzo finamente dividido e micas (biotita, sericita, etc) que em ambiente oxidante formam bicarbonato de magnésio solúvel, limonita (óxido férrico), argilo-mineral e quartzo ou sílica solúvel (op. cit.) (**Figura 1.1.**).

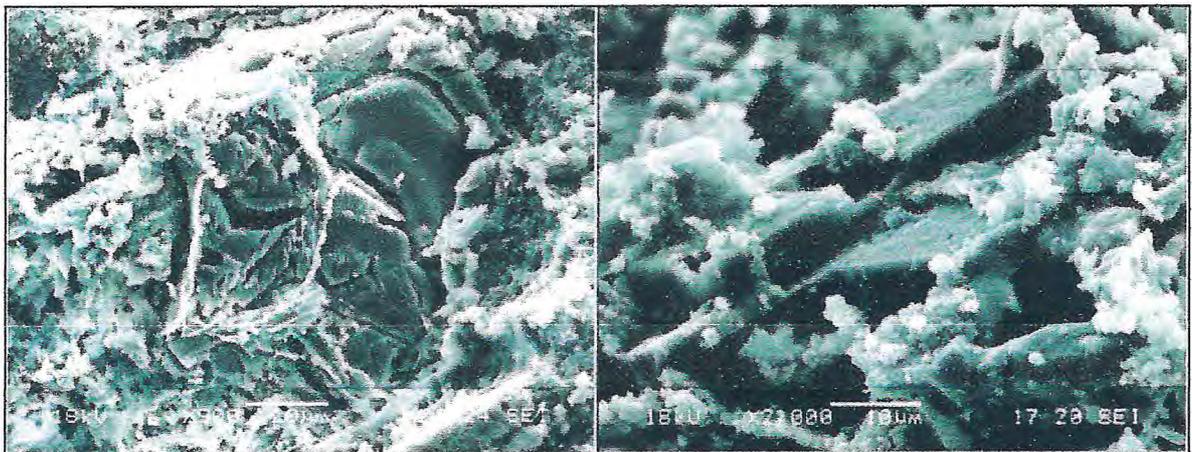


Figura 1.1. – Imagens microscópicas obtida com varredura de elétrons em que a formação de caulinitas a partir de feldspatos está evidenciada. Nas microfraturas e poros da matriz mineral estão aglomerados de caulinita (monossilização). Adaptado de Gopinath, 2003.

Todos os argilominerais podem sofrer transformações durante a pedogênese, assim vermiculitas, cloritas e illita podem formar montmorilonitas, por exemplo (Oliveira, 2004). Outros fenômenos de formação de argilominerais estão associados à alteração de silicatos de alumínio por intemperismo ou hidrotermalismo a partir de minerais primários (piroxênios e anfibólios, micas e vidro vulcânico), argilominerais pré-existentes, colóides e íons em solução aquosa. De modo genérico, podem formar-se argilominerais por neoformação, herança ou por transformação (Paiva et al, 2008; Gomes, 2002; Suguio, 1980; Santos, 1989).

Todos os argilominerais são sintetizáveis em laboratórios, embora não seja comum a sua produção em larga escala posto que estes materiais são de larga ocorrência na crosta terrestre e de fácil extração e beneficiamento. A síntese hidrotérmica de montmorilonita em ambiente com ausência de magnésio sob temperaturas de 250 a 450 °C teve início na década de 50. Experimentos a altas temperaturas demonstraram que o feldspato em recipiente com água forma micas e diversos argilominerais. Entre todos os produtos do solo discutidos anteriormente os mais importantes são as argilas, especificamente os argilominerais. Podem ser usadas na produção de alimentos, de papéis, de borrachas, plásticos, produtos farmacêuticos, cosméticos, tintas e solventes, porcelanas e cerâmicas finas em geral, agricultura, lubrificantes, e adsorventes (objetivo deste trabalho), entre outros. Nas geociências, a aplicação das argilas é vasta, servem como indicadores ambientais do grau de intemperismo atuante sobre as rochas, indicadores dos processos em escala micro e macroambiental e das mudanças diagenéticas ocorrentes, além destes usos, investigações mineralógicas e geológicas geram informações a serem usadas em correlações e diagnósticos de variáveis ambientais, e ainda na determinação da geomorfologia local de onde são encontradas estas argilas (Krauskopf, 1972).

O conceito de argila é bastante amplo e multidisciplinar. A etimologia da palavra argila está relacionada a cor branca da caulinita (Grego-Argos=branco) (Oliveira, 2004). O conceito granulométrico refere-se a estas como partículas com diâmetro inferior a 2 µm. Esta fração que pode incluir diferentes materiais entre eles os argilominerais que ocorrem na mistura, tais como: silicatos de alumínio hidratados pertencentes aos grupos da caulinita, Montmorillonita, vermiculita, formadas diretamente pela meteorização e/ou ação hidrotérmica ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (Gomes, 2002; Suguio, 1980; Santos, 1989, Krauskopf, 1972). Especificamente, a maioria das argilas

é composta por misturas de dois ou mais argilominerais e suas propriedades são intermediárias entre estes tipos de argilas (Krauskopf, 1972).

As argilas classificam-se em: primárias e secundárias (sedimentares). Argilas primárias formadas *in situ*, são pouco atacadas pelos agentes atmosféricos, possuem textura característica e coloração mais clara, são pouco plásticas, porém de grande pureza e possuem alta resistência térmica e as secundárias de origem alóctone (Silva, 2006; Gomes, 2002; Suguio, 1980; Santos, 1989). As argilas são compostas por íons, planos atômicos ou estruturais, e unidade estrutural. Os planos atômicos são os átomos que na estrutura do argilomineral se dispõem coplanarmente. As folhas estruturais são agrupamentos de átomos distribuídos em vários planos atômicos tetraédricos ou octaédricos. E por fim, as camadas estruturais que se constituem em agrupamentos de determinado número de folhas estruturais e são os elementos construtores básicos das estruturas dos diversos minerais argilosos.

Quando os três lugares disponíveis na folha octaédrica da estrutura estão ocupados por cátions diz-se que estes argilominerais são trioctaédricos e se apenas dois sítios estão ocupados têm-se os argilominerais dioctaédricos (Samouellian et al, 2008; Pergher, 2005; Gomes, 2002; Krauskopf, 1972). Os argilominerais dividem-se em sete grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina: o grupo da caulinita e serpentinita compostos por duas camadas de filossilicatos de grade 1:1, o grupo das micas formado por três camadas de filossilicáticos de grade 2:1, o grupo da vermiculita com camadas de filossilicáticos expansíveis de grade 2:1, o grupo do talco e da pirofillita com filossilicatos dispostos em três camadas de grade 2:1, o grupo das cloritas de grade TOO (2:1), o grupo paligorskita–sepiolita com estrutura fibrosa típica. E o grupo das esmectitas ao qual pertence o argilomineral estudado neste trabalho, a montmorilonita de grade 2:1. Além dos grupos citados, ocorrem interestratificados de argilominerais como a rectorita (esmectita dioctaédrica com mica dioctaédrica), corrensita (clorita trioctaédrica com esmectita trioctaédrica), tosudita (esmectita dioctaédrica com clorita), entre outros (Konta et al, 1995). Quanto à morfologia geral, os argilominerais são foliados com clivagem perfeita. A estrutura completa dos argilominerais consiste nas combinações possíveis entre lâminas octaédricas e tetraédricas. Os espaços interlaminares ocorrem entre as camadas estruturais podendo ser ocupados por água e íons (Oliveira, 2004; Paiva et al, 2008; Gomes, 2002; Konta et al, 1995; Suguio, 1980; Santos, 1989). Entre os diversos tipos de argilominerais destacam-se as caulinitas e a montmorillonita, pela sua abundância, propriedades e usos diversos. Nas caulinitas a folha tetraédrica de

silício encontra-se sobreposta a folha octaédrica. Tanto os octaedros quanto os tetraedros formam arranjos hexagonais planares e cada octaedro compartilha dois oxigênios (Figura 1.2.).

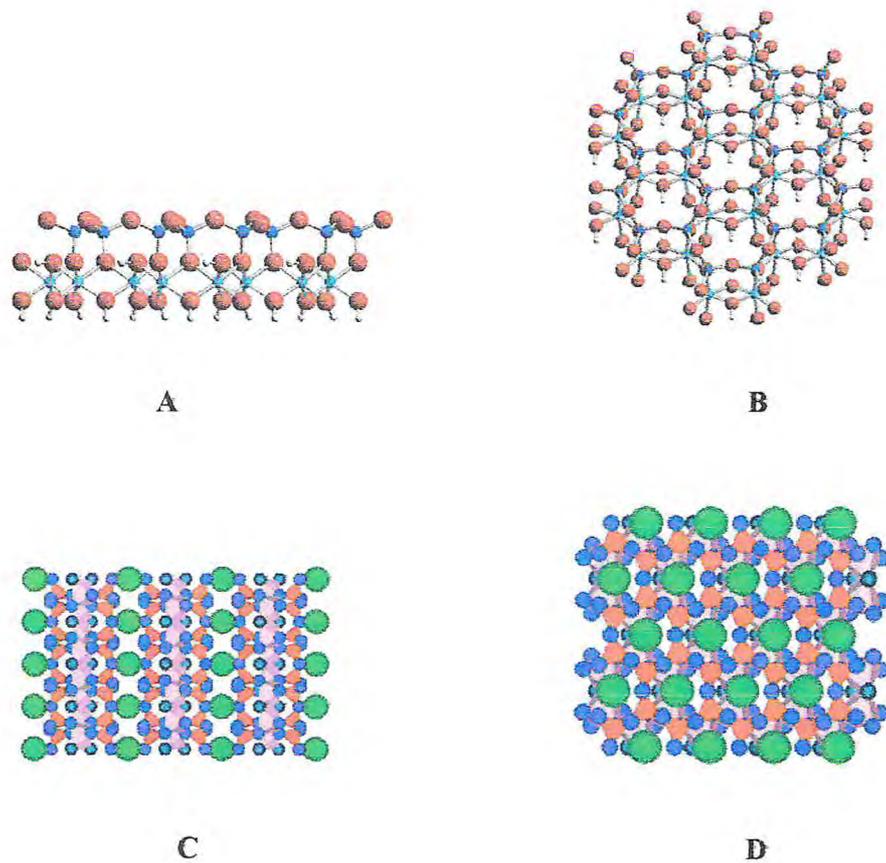


Figura 1.2. – Estrutura cristalina dos principais argilominerais: Acima: Caulinita, A: Vista lateral de uma camada da caulinita (O – vermelho, Si – azul escuro e Al – azul claro). B: Vista superior de uma camada da caulinita (adaptado de Silva A.G.P.). Abaixo: Montmorilonita, C: visão horizontal das lamelas. D: visão vertical das lamelas (adaptado de Bailey, 1988).

1.2. Grupo das Esmeclitas

O grupo das esmeclitas é constituído por diversos argilominerais, que predominam a montmorilonita sódica e cálcica (Murray, 2000). As esmeclitas estão entre os filossilicatos mais comuns nos solos e sedimentos terrestres. Sua elevada

área superficial, capacidade de troca catiônica (CTC), tixotropia (capacidade das argilas de reter água, expandirem-se e se contraírem ao perder a água) explicam o alto interesse industrial nestes materiais e suas propriedades (Lantenois et al, 2008).

O grupo das esmectitas compreende os argilominerais di ou trioctaédricos, polares de grade 2:1, expansíveis devido à possibilidade de variar a distância basal pela intercalação moléculas de água ou pela contração na secagem (com a perda de moléculas de água) e como consequência desta característica servem a produção de argilas modificadas com fins específicos. Nas dioctaédricas, dois ou três sítios de coordenação do empilhamento de hidroxilas são preenchidos por Al^{+3} e Fe^{+3} , e nas trioctaédricas todos os sítios são ocupados por cátions divalentes. As argilas dioctaédricas são mais freqüentes no meio natural que as trioctaédricas e possuem maior valor econômico que as demais (Soares et al, 2005; Gomes, 2002).

As esmectitas podem sofrer substituição isomórfica de íons em suas folhas tetraédricas e octaédricas, no que geram desequilíbrio de carga na grade 2:1. Este desequilíbrio é da ordem de 0,66 por célula do argilomineral. Em geral, Al é trocado por Si nas folhas tetraédricas e Fe/Mg é trocado por Al nas folhas octaédricas o que gera desequilíbrio nas cargas a ser balanceado por cátions trocáveis interlamelares que são adsorvidos nesta região (Murray, 2000). Nas esmectitas a substituição isomórfica define a classificação das argilas, assim na beidellita temos a substituição de Si por Al nas lâminas tetraédricas, a substituição em planos octaédricos forma montmorilonita (Al), nontronita (Fe), e hectorita (Mg) e outros. Todas as posições octaédricas podem estar preenchidas nas formas trioctaédricas ou dois terços destas posições nas formas dioctaédricas (Pergher, 2005).

Nas esmectitas dioctaédricas tipo 2:1 como a montmorilonita, a carga elétrica unitária é compensada pelos cátions interlaminares e pode variar entre 0,2 e 0,9. Cargas nesta faixa conferem às argilas a capacidade de ocluir moléculas polares entre as camadas estruturais e assim tem-se os cátions Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} (op.cit.). As esmectitas podem ser divididas em ferruginosas (Nontronita) e aluminosas (montmorilonitas).

As nontronitas $(Al,Mg,Fe)_2(AlSi)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ são aluminossilicatos hidratados de ferro, alumínio e magnésio, nas quais a carga lamelar é originada na camada tetraédrica. A formação da montmorilonita, é autigênica, marinha da alteração de rochas vulcânicas provavelmente a partir da oxidação da pirita (glauconitização) ou é favorecida por mudanças em solos submersos ricos em Si, Mg e Al comuns em manguezais e ambientes litorâneos que ocorre por formação

hidrotérmica (halmirólise) na superfície do fundo oceânico (Zorano et al, 2005; Gomes, 2002).

1.2.1. Montmorilonita

Bentonita é o termo geral para designar uma mistura de minerais argilosos com o predomínio da montmorilonita. O termo bentonita foi pela primeira vez aplicado a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming-EUA sendo que esta argila de composição cálcica ou sódica possui elevada capacidade de expansão quando exposta a presença de água. (Benvindo et al, 2005). Depósitos de bentonita podem ser classificados como residuais (primários) ou sedimentares (secundários). Depósitos residuais são resultantes da alteração hidrotérmica *in situ* de vulcanitos ácidos (riolito, dacito, tufos, etc) geralmente de pequenas dimensões, enquanto que depósitos sedimentares constituem os maiores depósitos mundiais destas argilas e estão associados à alteração de cinzas vulcânicas provenientes de erupções que teriam se depositado em mares (halmirólise) pouco profundos (Paiva et al, 2008; Gomes, 2002).

Comercialmente, a montmorilonita é vendida como bentonita. Como citado anteriormente, a bentonita se constitui em uma argila rica em esmectitas do grupo montmorilonita-saponita-nontronita (o teor de montmorilonita em bentonitas é em média superior a 80%) que por suas propriedades tais como o fato de serem em geral hidrofílicas e higroscópicas podem absorver água rapidamente em quantidades que podem atingir várias vezes o valor de seu próprio peso, passou a ser aplicada em diversas áreas. Diversos são os usos da bentonita natural ou modificada com fins específicos. Na produção de petróleo devido a sua elevada viscosidade e tixotropia, por exemplo, a bentonita é usada como lama de sondagem nos furos de sondagem de pesquisa. Na metalurgia, podem ser usadas para remover contaminantes no minério de ferro e em outros metais. Na alimentação animal, a bentonita sódica e a cálcica são usadas incorporadas em pellets como adsorventes de bactérias e certas enzimas promovem assim o crescimento e saúde animal, bentonitas sódicas são usadas ainda em desodorantes e inseticidas e a montmorilonita cálcica foi usada na descoloração de óleos vegetais, animais e minerais. Na produção de vinhos, na remoção de impurezas coloidais. Na indústria petroquímica de plásticos, por exemplo, no fortalecimento de produtos plásticos (Murray, 2000). Outras aplicações referem-se ao uso de bentonitas sódicas devido a possuírem a capacidade de reter grandes quantidades de água e de

bentonitas cálcicas que podem ser usadas na clarificação ou branqueamento de óleos e absorção de águas, ainda podem ser ativadas com sódio quando não possuem esta natureza, ou com ácidos ou compostos organofílicos para fins específicos (Gomes, 2002). De modo geral, os principais usos da bentonita são: como agente tixotrópico de perfuração de poços de petróleo e de água, pelotização de minérios de ferro, aglomerantes de areias de moldagem usadas em fundição, descoramento de óleos vegetais, minerais e animais, impermeabilização de bacias, na capacidade de controle dos odores dos dejetos de animais domésticos, entre outros usos. Todas as atividades supracitadas envolvem em alguma extensão, impacto ambiental considerável. (Benvindo et al, 2005; Suslick, 2005).

Jazidas importantes de bentonitas são encontradas em diversas regiões no mundo: nos EUA, Argentina, Grécia, Itália, Hungria e Espanha (Menezes, 2008; Silva et al, 2006; Ignez et al, 2004, Almeida, 2003; Beurlen, 1995; Gomes, 1986).

O Brasil possui um grande número de jazidas de argilas economicamente importantes. As principais jazidas de bentonita policatiônicas (Na^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}) no Brasil estão localizadas no estado da Paraíba, mais especificamente no município de Boa Vista na jazida da Bacia de Boa Vista, a sudoeste da Paraíba, e a 60 km a sudoeste de Campina Grande (Benvindo et al, 2005) (**Figura 1.3.**). São argilas cálcicas e o beneficiamento destas argilas aumentou de 178 mil ton entre 2001-2003 para cerca de 200 mil ton em 2003, onde 90 % desta produção são de responsabilidade da Bentonit União do Nordeste S.A.

Geologicamente, estas argilas estão inseridas na Província Borborema, sobre a faixa dobrada Pajeú-Paraíba (Domínio da Zona Transversal) delimitada pelos lineamentos Patos (a norte) e Pernambuco (a sul). Este conjunto geológico com até 35 metros de espessura é um pacote de sedimentos flúvio-lacustres, com intercalações de arenitos, argilas bentoníticas, e derrames basálticos que preenche paleo-depressões do embasamento formadas provavelmente ao longo das zonas de fraquezas que cortam as unidades litológicas do embasamento (Menezes, 2008; CPRM, 2005; Ignez et al, 2004; Petta et al, 2003; Aranha et al, 2003; Silva et al, 2006; Almeida, 2003; Beurlen, 1995)

A montmorilonita estudada neste trabalho foi extraída da região de Campina Grande do estado da Paraíba situada na porção nordeste do Brasil sendo gentilmente cedida pela mineradora BENTONITA UNIÃO NORDESTE S.A. (**Figura 1.3.**)

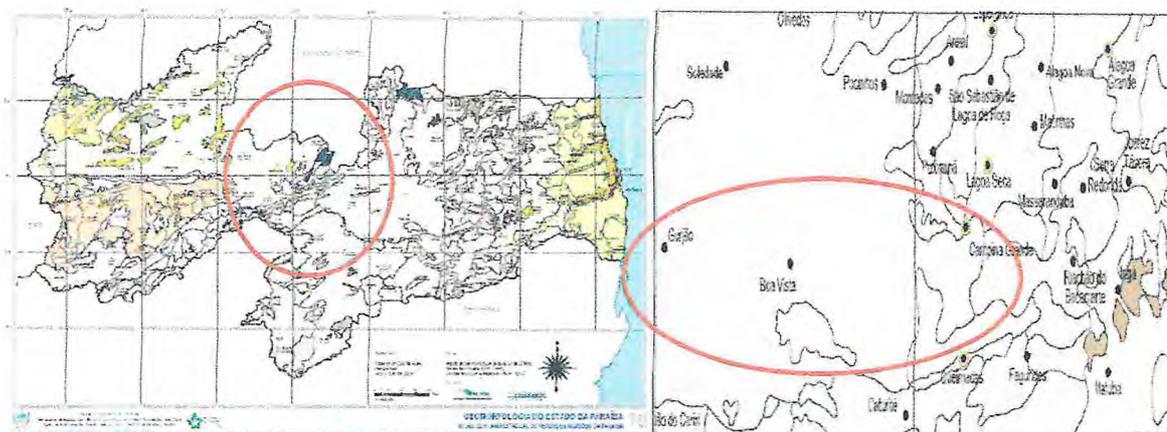


Figura 1.3. – Mapa geomorfológico do estado da Paraíba, com destaque para a região onde se situam os municípios de Campina Grande e Boa Vista localidades de origem das bentonitas deste trabalho (CPRM, 2005).

O termo montmorilonita refere-se aos primeiros depósitos identificados deste tipo de argila provenientes da região de Montmorillon na França. Determinar a composição de uma fórmula geral para os argilominerais é tarefa difícil, em função das substituições diversas. A composição da montmorilonita é definida pela fórmula $((Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67})$ onde M^{+1} é um cátion monovalente) e a composição teórica geral da unidade estrutural pode ser escrita como: $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 nH_2O$ (Coelho et al, 2007, Gomes, 2002; Gomes, 1986; Santos, 1989; Dana 1984).

Os microcristais de montmorilonita sódica ocorrem como placas muito finas, flexíveis e onduladas, com perfil irregular. Apresenta duas camadas sucessivas (2:1), a distância interplanar basal é de 15,4 Å, a espessura da camada 2:1 é 8,97 Å. Entre as camadas 2:1 encontra-se o cátion M^{+1} , anidro ou hidratado, que ocupa o seu espaço interlamelar.

A ligação entre as camadas estruturais adjacentes dá-se por ligações do tipo Van der Waals (de baixa energia). Devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} , a cela unitária possui carga elétrica negativa, de forma que o cátion M^{+1} balanceia a carga negativa, agindo como cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions (Gomes, 2002; Gomes, 1986; Santos, 1989) (Figura 1.4.).

Quando os cátions interlaminares solvatados são sódio e lítio, devido à forte capacidade de solvatação destes, os espaços estruturais podem atingir

até 40 Å e desta forma a argila em água apresenta-se macroscopicamente como um sistema coloidal tipo gel (Gomes, 2002; Gomes, 1986; Santos, 1989).

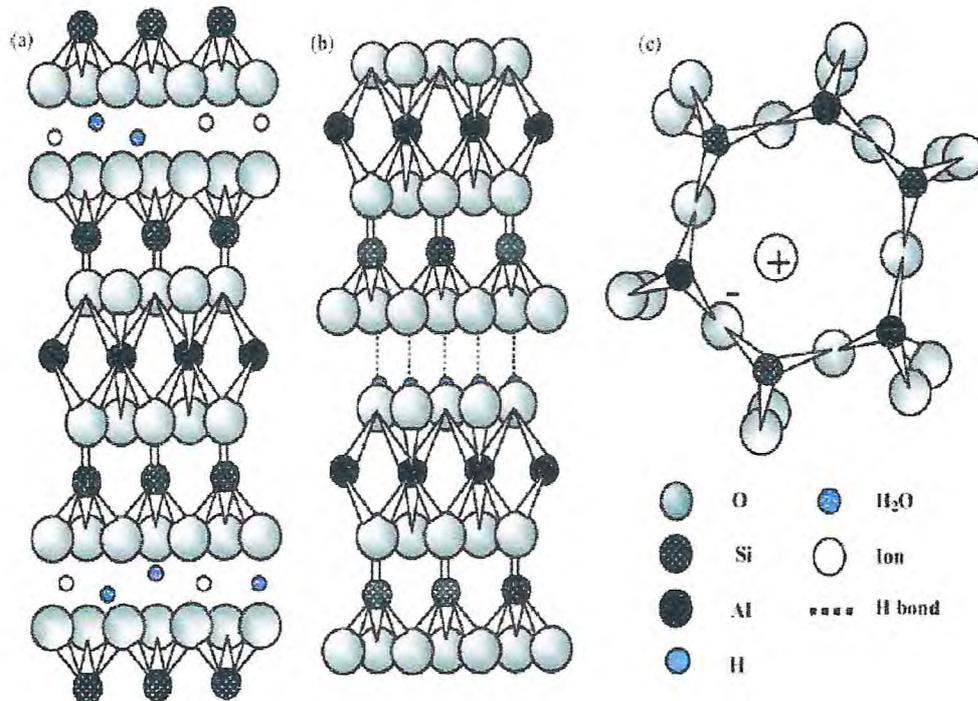


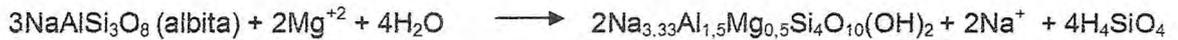
Figura 1.4. - Representações esquemáticas das folhas tetraédrica e octaédrica, unidades estruturais da montmorilonita (Luna, 1998).

Depósitos de montmorilonita ocorrem em camadas contínuas de dezenas a centenas de metros em cores variáveis (cinza, marrom, branco). Quando contêm apenas os íons Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , O^{2-} e H^+ , possuem uma cela unitária incolor e o pó ou argila (bentonita) constituído será branco, entretanto com a ocorrência de substituições isomórficas com cátions coloridos, como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} ou ainda a presença de matéria orgânica e minerais associados presentes como impurezas a bentonita se apresentará colorida, em geral em tons creme a cinza (Gomes, 2002; Gomes, 1986; Santos, 1989; CPRM, 2005).

A formação geoquímica da montmorilonita envolve bissialitização ou neoformação de filossilicatos em cujas camadas estruturais o número de folhas de sílica é o dobro do número de folhas de alumina, onde cátions básicos são removidos completamente enquanto parte da sílica fica retida no resíduo da meteorização. Por herança de sedimentos de depósitos fluviais, lacustres, deltaicos, estuarinos ou

marinhos e por transformação de outros minerais argilosos durante a pedogênese ou após a sedimentação como, por exemplo, vermiculita, clorita e illita que convertem-se em montmorilonita.

Em casos de drenagem fraca da água de infiltração através do perfil de meteorização tem-se a reação:



que se constitui em uma das principais vias de formação da montmorilonita (Rolland et al, 2003; Aranha et al, 2000; Gomes, 2002; Gomes, 1986). Assim, se uma rocha matriz contém Si, Al e outros elementos sofrem intemperismo, reagirá assim: em presença de íons Mg^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{2+} , a lixiviação e oxidação formarão minerais do grupo da montmorilonita (Paiva et al, 2008; Gomes, 2002; Suguio, 1980; Santos, 1989).

1.3. Modificação química das argilas

É reconhecida comercialmente a diversidade de aplicações das argilas naturais. Quando modificadas quimicamente com fins específicos multiplicam suas aplicações posto que são tratadas para otimizar características desejadas que já possuem ou adquirirem novas propriedades de interesse. A literatura sobre a modificação de argilas é bastante ampla (Moura 2007; Luna et al, 1999, Guerra, 2005; Oliveira, 2004). Diversos tipos de tratamento visam a obtenção de argilas modificadas desde a alteração da distância interplanar pela introdução de substâncias entre as lamelas à alteração em sua composição química com fins específicos.

Um exemplo é o uso de esmectitas no tratamento de efluentes devido a sua reconhecida propriedade de troca catiônica, embora possuam pouca capacidade de acumulação de íons metálicos para o tratamento de grandes massas de efluentes, principalmente pela difícil obtenção de quantidades de argilas tratadas em grandes quantidades mesmo com a possibilidade de produção destas argilas em escala industrial, o que limita sua capacidade de aplicação neste fim. Esta baixa capacidade de acúmulo de íons metálicos para quantidades de materiais a serem tratados pode ser superada pelo processo de homoionização onde cátions superficiais presentes são trocados por uma única espécie iônica e ainda pela intercalação/pilarização com organo-metálicos específicos o que aumenta certamente a sua capacidade de adsorção e remoção de contaminantes (Tejedor et al, 2001).

O uso de argilas no tratamento de gás natural e outros derivados petroquímicos é reconhecido na literatura. Na planta de Salan (Egito), por exemplo usou-se material de natureza inorgânica (silicatos e aluminatos) na adsorção de Hg do gás natural, Na remoção de poluentes de modo geral em catalisadores a base de argilas modificadas, na retenção de contaminantes do petróleo, entre outras aplicações (Mahmoud, 2006; Volzone, 2006; Wilhelm et al, 2000).

1.3.1. Remoção da matéria orgânica e homoionização das argilas

A fração orgânica do solo em depósitos argilosos ocorre em diversos estágios de decomposição variando da fase detrítica a húmus. A sua origem está associada ao acúmulo de restos animais, vegetais e microorgânicos vivos ou decompostos. A fonte principal são os tecidos vegetais, porém a contribuição dos animais também é importante. Animais são fonte secundária de matéria orgânica e contribuem com seus excrementos no solo e com os seus corpos quando morrem. Tanto os resíduos animais quanto vegetais são posteriormente decompostos por microorganismos principalmente bactérias, fungos, actinomicetes e protozoários. No decorrer da decomposição dos resíduos orgânicos, certos constituintes são volatilizados, outros são utilizados pelos microorganismos na elaboração de seu protoplasma e outros compostos são gradualmente transformados em uma substância de cor escura com propriedades químicas e físico-químicas específicas designada como húmus. O húmus é o componente final da decomposição da matéria orgânica. Trata-se de um material heterogêneo com vários compostos sintetizados pelos organismos durante a fermentação biológica da matéria orgânica, complexos, substâncias sujeitas à decomposição, além de tecidos vegetais mais resistentes ao ataque microbiano (Gomes 2002; Kiehl, 1979).

De modo geral, a matéria orgânica é representada por linhito, ceras e derivados de ácidos húmicos formados pela decomposição da matéria orgânica com anéis aromáticos substituídos, ácidos alifáticos, heteroácidos, e outros compostos, que podem ser classificados em ácidos húmicos e fúlvicos. Os ácidos húmicos são aqueles de alto peso molecular e insolúveis em soluções ácidas com pH inferior a 2 e os ácidos fúlvicos são compostos de baixo peso molecular e solúveis em soluções ácidas e básicas. Os argilominerais encontram-se intimamente relacionados aos ácidos húmicos (Mikutta et al, 2005; Oliveira, 2004).

A remoção da matéria orgânica contida nas argilas é importante porque a presença desta interfere em diversas análises como na difratometria de raios X aumentando, por exemplo, a distância interlamelar basal (d001) e na espectrometria de infravermelho (Oliveira, 2004). Ainda a presença da matéria orgânica pode agir como colóide protetor dificultando a troca de cátions dos argilominerais (Araújo et al, 2006).

Diversas metodologias que envolvem processos de oxidação estão associadas a remoção de matéria orgânica das argilas como o uso do hipoclorito de sódio (NaClO), do peróxodissulfato de sódio (Na₂S₂O₈), do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e outros compostos oxidantes para este fim (Mikutta et al, 2005).

1.3.2. Intercalação e pilarização das argilas

A intercalação consiste na penetração de compostos orgânicos e inorgânicos nos espaços das lamelas argilosas. As argilas são ideais para o processo por apresentarem estrutura em camadas, fibrosas ou ripiformes (Oliveira, 2004). Os compostos químicos que funcionam como suportes, ou pilares moleculares, entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes ou oligômeros. A maioria dos trabalhos usa na intercalação das argilas polioxocátions, principalmente de alumínio, zircônio, ferro, cromo e titânio, como agentes pilarizantes ou oligômeros que são estáveis térmica e hidrotermicamente, e, além disto, podem atuar como centros cataliticamente ativos (Luna et al, 1998).

Uma grande variedade de oligômeros tem sido usados na intercalação (De Stefani, 2006; Carriazo et al, 2005; Pergher, 2005). Um oligômero funcional efetivo deve apresentar os seguintes parâmetros: concentração do íon metálico, sua basicidade, temperatura de formação, tempo e temperatura de envelhecimento e o método de preparo. Os primeiros oligômeros foram sintetizados a partir de aminas primárias e sais de amônio quaternário. Entretanto por serem moléculas orgânicas de baixa resistência a altas temperaturas não eram adequadas ao uso na pilarização. Com o aumento da polimerização dá-se o aumento da área superficial das argilas condição necessária para maior adsorção dos materiais. A solução intercalante neste trabalho foi a mistura composta predominantemente pelo agente pilarizante íon de Keggin ((Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂)⁺⁷), que embora apresente-se

com outras espécies menores no sistema foi escolhido por suas propriedades térmicas descritas acima e pela sua facilidade de obtenção (Pergher, 2005). (Figura 1.5.).

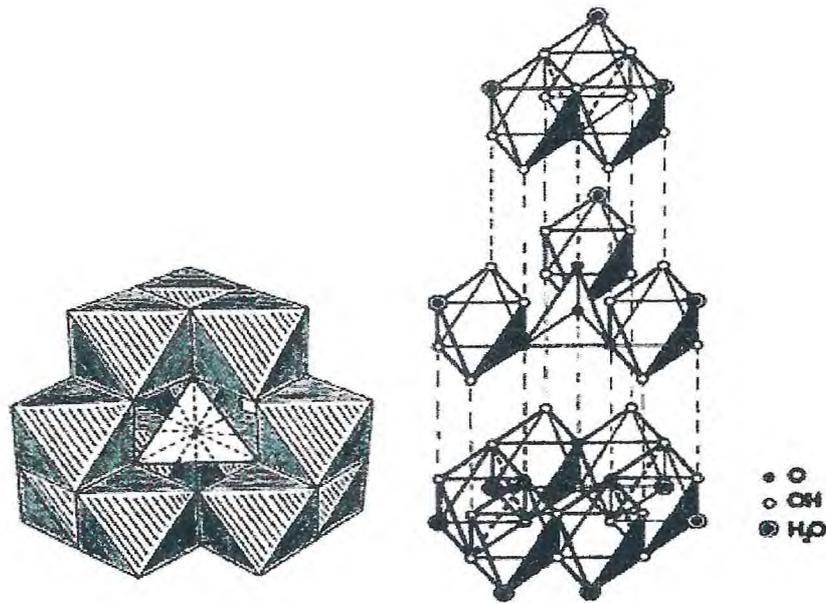


Figura 1.5. - Estrutura do íon de Keggin (Pergher, 1998).

A intercalação é capaz de trabalhar diversas propriedades das argilas, assim pode-se variar o tamanho dos pilares e a distância entre estes pilares ou a distância interplanar entre as folhas argilosas, o tamanho dos poros também pode ser controlado. Estes fatores podem ser ajustados para fins específicos na produção de catalisadores e adsorventes de muitos íons tóxicos, o que previne a liberação destes íons para os afluentes, solos e atmosfera. A intercalação das argilas pode gerar produtos com área superficial entre 200 e 500 m² e espaçamento de até 19 Å, entretanto deve-se estar atento a resistência térmica destas argilas modificadas que fica em torno de 200°C e acima destes valores podem colapsar a estrutura dos argilominerais (Murray, 2000).

Após a intercalação, as argilas foram submetidas ao processo de pilarização. Historicamente, a primeira síntese de argila pilarizada foi registrada em 1955 quando Barrer e MacLeod criaram uma nova classe de materiais porosos a serem usados como catalisadores heterogêneos. Brindley (1977) foi o responsável pela síntese de argilas pilarizadas termicamente resistentes, com o uso de polioxocátions

como agentes pilarizantes quando neste ano teve a idéia de intercalar na montmorilonita de Wyoming um cátion inorgânico com carga elevada que asseguraria, de um lado, as dimensões do cátion e a altura das galerias e, por outro, maior distância de separação ou o maior diâmetro das galerias. Para isso escolheu o cátion polihidroxialumínio denominado Al_{13} , cuja fórmula é $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ (Coelho et al., 2007)

Então, diversos estudos sobre argilas pilarizadas foram desenvolvidos nos anos setenta, mas ganharam impulso a partir da década de oitenta (Pergher, 2005; Carriazo, 2005, Luna et al, 1999, De Stefanis et al, 2006). Os sólidos laminares capazes de serem pilarizados efetivamente são compostos intercalados que possuem estrutura robusta capaz de promover a expansão vertical das lâminas prevenindo colapso das mesmas durante a calcinação. Os pilares devem ser separados o suficiente para permitir a entrada de moléculas na região expandida e as lâminas devem ser rígidas o suficiente para manter a desejada separação interpilares o que impede a flexibilização das lâminas que poderia fechar o espaço entre estes pilares. A pilarização é o processo complementar da intercalação, que define a morfologia dos poros das argilas modificadas a fim de cumprir os objetivos a que foram tratadas. A pilarização consiste na geração de pilares estáveis que estão situados na região interlamelar das argilas mediante a calcinação de uma amostra da argila intercalada a 400 °C em mufla.

A pilarização é a intercalação de cátions organometálicos complexos seguida de calcinação, pode ser feita a partir de esmectitas policatiônicas ou sódicas. Entretanto argilas homoionizadas com sódio (devido a sua baixa força iônica que implica em facilidade de ser removido pelo oligômero) costumam desenvolver materiais com maior estabilidade térmica e, portanto o prévio tratamento de homoionização das argilas naturais é pré-requisito a produção de argilas pilarizadas de melhor qualidade. O uso de polioxocátions, que não contém ligações C-C, elevou o patamar de resistência térmica a cerca de 500°C. Esta estabilidade pode ser modificada para melhorar a resistência térmica pela incorporação de pilares mistos como Argilas pilarizadas com Polioxocátions de Alumínio e Gálio (AlGa-PILC) de 500 para 700 °C sem afetar suas propriedades ácidas (Luna et al, 1999) (**Figura 1.6.**).

Embora diversas argilas possam ser pilarizadas, com efeito, a montmorilonita, é uma das mais usada em processos de pilarização devido a suas propriedades peculiares. Por exemplo, entre as lamelas, podem existir água de

hidratação e cátions de compensação passíveis de troca iônica, também são argilas expansíveis por introdução de água ou de outros solventes na região interlamelar. Argilas pilarizadas possuem grandes cátions termicamente estáveis contidos nos espaços interlamelares dos argilominerais, o que evita o colapso do empilhamento 2:1 das camadas durante o aquecimento em temperaturas acima de 400°C. O polioxocátion a ser introduzido pode ser preparado em solução ou *in situ*, isto é, dentro do espaço interlamelar da argila (Moura 2007; Luna et al, 1999, Guerra, 2005; Oliveira, 2004).

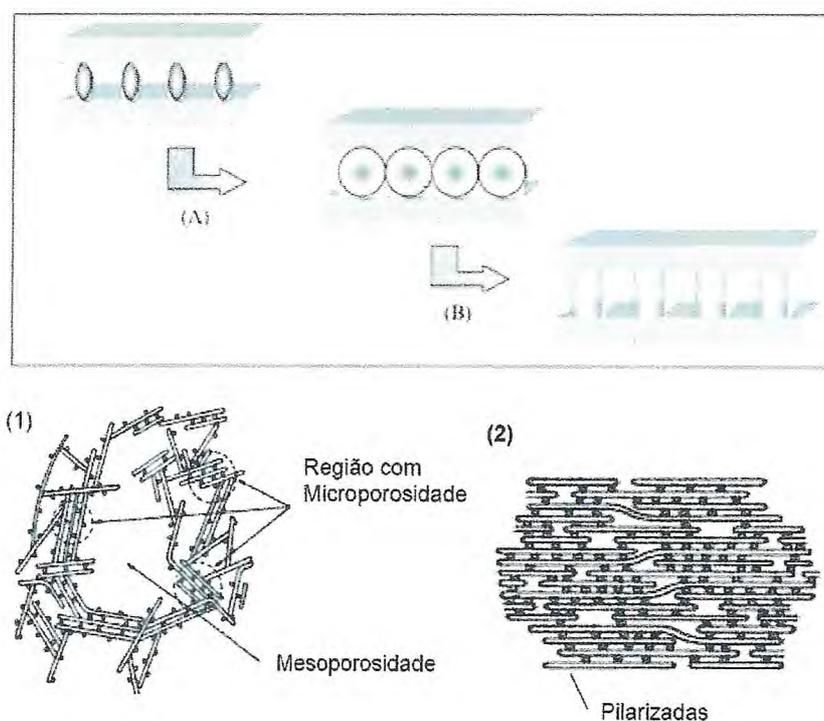


Figura 1.6. - Representação esquemática do processo de intercalação e pilarização. Acima: Em A: intercalação; B: pilarização. Abaixo: (1) e (2) porosidade da argila pilarizada (Adaptado de Guerra, 2006).

Além de todas as características anteriormente citadas, as argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente com meso e microporos presentes produzidos pela calcinação que ao eliminar a água presente entre as lamelas confere a estes materiais elevada área superficial. A pilarização é um processo irreversível, após o estágio de decomposição do cátion intercalado por

calcinação da amostra. Através da calcinação a várias temperaturas (300, 450, 600 e 700°C), é produzida a desidroxilação do íon intercalante resultando óxidos com estrutura rígida que recebem o nome de pilar. Os pilares funcionam como sustentadores da estrutura esmectítica quando esta é submetida a altas temperaturas. Além disto, é conferido ao sistema maior caráter ácido, devido aos grupos funcionais formados na parte externa dos pilares e da ligação pilar-lamela que também produz sítios ácidos (Guerra, 2006). Esse processo produz uma argila pilarizada porosa e de caráter ácido, com uma área específica entre 200 e 500 m²g⁻¹.

1.3.3. Impregnação das argilas pilarizadas

A impregnação das argilas pilarizadas gera compostos adsorventes mais estáveis e efetivos e o processo consiste na inserção de partículas e/ou compostos no interior das argilas pilarizadas (Konta et al, 1995).

Assim, o uso das bentonitas modificadas é bastante diversificado. Por exemplo, bentonitas impregnadas com Zn encontram uso como catalisadores de reações orgânicas diversas; o cátion Ni é usado na produção de óleos vegetais; o Al³⁺ quando impregnado em argilas é aplicado como catalisadores de reações com etileno ou herbicidas e com a Ag como impregnante intercalado com compostos orgânicos específicos a aplicação tem sido na indústria farmacêutica em medicamentos antimicrobianos. Bentonitas submetidas à ativação ácida aumentam sua capacidade adsorviva e foram utilizadas como removedor de pigmentos, na produção de tintas e de papéis. Por outro lado argilas pilarizadas com intercalantes inorgânicos (hidróxidos inorgânicos) têm sido usadas na remoção de compostos orgânicos específicos, como catalisadores de tamanho de poro estabelecido, como catalisadores em craqueamento de petróleo, como peneiras moleculares, adsorventes seletivos, entre outros usos (Menezes et al, 2003; Konta et al, 1995).

A interação entre partículas metálicas e a superfície de materiais argilosos para a funcionalização de argilas pilarizadas pode se dar por forças fracas de ligação, como Van der Waals e assim podem estas partículas adsorvidas serem facilmente removidas por lavagem por um fluxo de água a que foram submetidos tais materiais adsorventes. Alguns autores propõem que a busca da maior interação possível entre o substrato e o metal seja um objetivo durante a confecção de adsorventes relacionados e assim sugerem que as nanopartículas metálicas sejam

fixadas no interior dos canais e poros constituintes das argilas. A fixação dos metais no interior das argilas se dá através das ligações Si-O-Si. Técnicas de impregnação de argilas com metais onde o substrato é imerso em solução do metal a ser impregnado e em seguida é centrifugado ou seco para a remoção do excesso de solução impregnante tem sido usadas para este fim. A melhor eficácia na impregnação é conseguida quando há uma homogeneidade na distribuição das partículas de metais sobre a matriz argilosa. Esta homogeneidade é obtida através da pré-impregnação com substâncias orgânicas direcionadoras na adsorção dos metais nos sítios desejados (Yaohui et al, 2009).

De fato, a capacidade de adsorção destas argilas modificadas pode ser melhorada se a modificação estrutural ocorrer após a intercalação de compostos organosulfonados que contenham grupos funcionais reativos capazes de formar complexos estáveis com íons de metais pesados e assim, obtem-se um material adsorvente com alta capacidade de acumulação e seletividade para ser utilizado em processos de remediação ambiental, de separação e outros usos. Neste trabalho pretende-se usar o material preparado para a remoção de Hg contido no gás natural. A facilidade de remoção por lavagem bem como a possibilidade de pulverizar prata sobre a amostra de argila em uma área superficial elevada são características importantes para o uso destes materiais (Yaohui et al, 2009).

1.4. Retenção de Hg do gás natural com argilas modificadas

1.4.1. Gás natural

Gás natural é uma fonte potencial de contaminação ambiental por mercúrio principalmente na forma elementar. O Hg elementar volátil é a espécie predominante no gás natural, algumas espécies metiladas também estão presentes. Poucos estudos têm sido feitos visando à caracterização das espécies de mercúrio presentes no gás natural ou mesmo no sentido de estabelecer suas concentrações. A maior parte destes estudos baseia-se na coleta e análise de amostras pontuais sem considerar variações de concentração existentes ou das espécies químicas presentes ao longo do tempo. As concentrações de mercúrio no gás natural variam desde diferenças entre depósitos a diferenças nos poços dentro de um mesmo depósito. Diversos fatores influenciam na concentração de Hg no gás natural: mudanças de pressão, ação mecânica na câmara produtora causada pela evacuação do gás,

deformações do tipo “maré” e campos sísmicos externos que submetem o depósito (Lacerda et al, 2006).

O gás natural é um combustível versátil adotado para uso residencial, comercial, industrial e automotivo. É cada vez mais usado em função de seu poder combustível e baixo custo (Lacerda et al, 2006). Os maiores constituintes do gás natural são hidrocarbonetos de série parafínica, entre eles o metano é o mais abundante e pentano é o menos comum na composição. O metano é um gás incolor, inflamável, combustível, quimicamente não-reagente, pouco solúvel em água e mais leve que o ar (0,55 vezes o peso do ar). A origem da maioria do gás natural ocorrente em reservatórios é atribuída à decomposição bacteriana da matéria orgânica em ambiente de pressão e temperatura normais. A ocorrência dos demais hidrocarbonetos presentes no gás natural está associada a uma origem não-biogênica, produzidos pela maturação termal da matéria orgânica. Outras substâncias encontradas no gás natural não pertencentes ao grupo dos hidrocarbonetos são os gases inertes como hélio, argônio e radônio, o gás hidrogênio e nitrogênio, o dióxido e monóxido de carbono (formados pela fermentação, oxidação ou ação bacteriana) e o ácido sulfídrico ocorrente em subsuperfície como gás livre ou associado ao óleo e ao gás natural (Selley, 1985).

Os processos geológicos envolvidos no controle da proporção de metano no gás natural em depósitos sedimentares são diversos. Estes processos incluem: gênese e mecanismos de geração e reação, química natural da fonte de matéria orgânica, o grau de maturidade termal ou stress termal acumulado, migração, partição dos componentes gasosos entre as fases gasosa e oleosa, biodegradação, entre outros fatores. Sabe-se que o gás de origem biogênica é aquele formado pela ação microbiana em baixo nível maturacional. De modo geral, a formação de gás natural esta associada à clivagem das ligações C-C catalisadas por um ou mais metais de transição e evidências deste fato são comprovadas pela pirólise de hidrocarbonetos que fornece em torno de 10 a 60% de metano após o craqueamento destes (Snowdon, 2001).

A preocupação com a ocorrência do Hg no gás natural a ser comercializado inicia-se durante o processo da refinaria e em campos de gás quando o Hg pode ser retido de forma não controlada na planta de produção, riscos ocupacionais inerentes (Lacerda et al, 2006).

No Brasil, os estudos mostram concentrações de Hg no gás natural veicular que variam entre 0,14 e 0,38 ngL^{-1} (Lacerda et al, 2006). O consumo

anual de gás natural no Brasil é de cerca de $31 \times 10^9 \text{ m}^3$. A emissão de Hg no Brasil dá-se em concentrações variáveis por diversos segmentos, entre eles: termoeletricas, indústrias, setores automotivos, residências e comércio. A maior parte do gás consumida na geração de energia elétrica em emissões de até $38,5 \text{ Kg.ano}^{-1}$ correspondente a 88 % do total de contribuição da atividade das termoeletricas e somente $0,09 \text{ Kg.ano}^{-1}$ é emitido de fontes residenciais, que representa a menor contribuição no conjunto (Mei et al, 2008, Lacerda et al, 2006).

O gás natural e petróleo contém quantidades diversas de Hg. A queima de hidrocarbonetos combustíveis é reconhecida como a principal fonte antropogênica de Hg atmosférico nos E.U.A., emite cerca de 11 Ton anualmente. O consumo total de gás natural no Brasil é da ordem de 31 trilhões de metros cúbicos e a geração de energia relacionada a este montante de gás consumido é em torno de 361 milhões de MWh.

Medidas de concentração de Hg em gás natural da planta situada no oeste do deserto Egípcio apresentaram conteúdos entre 75 e $175 \mu\text{gm}^{-3}$. Diversos trabalhos afirmam que a concentração de Hg em gás natural excede $100 \mu\text{gm}^{-3}$, e em alguns locais assume valores em torno de $300 \mu\text{gm}^{-3}$ sendo que valores de $250 \mu\text{gm}^{-3}$ já são considerados elevados (Mahmoud, 2006).

Emissões de mercúrio para a atmosfera são estimadas em 6000 ton/ano: 33% associadas a volatilização do mercúrio presente nos oceanos, ré-emissão antrópica de mercúrio na superfície terrestre com valores de 1000 ton/ano, a geração de energia (responsável por cerca de 60 % de todo o mercúrio antrópico emitido para a atmosfera, especificamente na queima do carvão) responsável por 11 ton.ano^{-1} , de óleo combustível ($0,01 \text{ ton.ano}^{-1}$), na quebra de lâmpadas fluorescentes ($1,5 \text{ ton.ano}^{-1}$) e em obturações dentárias ($0,7 \text{ ton.ano}^{-1}$). No Brasil, até 2002, as fontes principais estavam no garimpo de ouro (20 ton.ano^{-1}), na indústria de cloro-soda (17 ton.ano^{-1}), aço e ferro (12 ton.ano^{-1}), nas queimadas na Amazônia ($8,7 \text{ ton.ano}^{-1}$), na pirometalurgia ($4,5 \text{ ton.ano}^{-1}$), na geração de energia ($4,2 \text{ ton.ano}^{-1}$), entre outras (op. cit.).

A concentração de mercúrio em gás natural é normalmente apresentada em μg por metros cúbicos normais ($\mu\text{g/Nm}^3$). Gás natural contém predominantemente Hg^0 e algum dimetilmercúrio, embora níveis elevados de Hg não sejam encontrados em campos de exploração de gás natural. Plantas produtoras de óleo e gás natural emitem para a atmosfera 1,13 ton de Hg por ano. No Brasil devido a gênese do óleo e ao uso controlado e/ou proibido de Hg em produtos industrializados,

as emissões anuais são da ordem de 43,7 Kg. Entretanto, a produção crescente de gás natural (GN) que em 2008 atingiu cerca de 14 bilhões de m³ tornou-se um fator de retomada dos investimentos em monitoramento de Hg em fluxos gasosos por parte das indústrias ligadas ao setor. Além da produção citada sabe-se ainda que são perdidos para a atmosfera ou queimados 1,5 bilhões de m³ devido a eficiência energética do país que ainda busca melhores índices de desempenho.

Quando há presença de Hg em gás natural em teores elevados no gás natural ocorrem problemas desde técnicos em instalações devido a amalgamação do Hg a componentes de alumínio até problemas relacionados a saúde humana e danos ambientais pela dispersão e acúmulo deste metal. Outros exemplos de efeito do Hg em plantas de produção de gás são depósitos em equipamentos criogênicos por vezes (causam quebra de peças internas do sistema) e em plantas de gás relacionadas à produção de olefinas, etileno, compostos aromáticos (Aeschliman et al, 1999).

1.4.2. Monitoramento ambiental de Hg em fluxos gasosos

As concentrações relativas das diversas espécies de Hg contido em fluxos gasosos são altamente variáveis e de difícil predição. Este é um dos fatores mais importantes na eficiência da remoção deste e de outros contaminantes associados a estes materiais (Aeschliman et al, 1999).

O desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de espécies químicas de contaminantes é uma das estratégias de controle ambiental, sendo necessária adequação ao ambiente de estudo, a economia do monitoramento ambiental, e a eficácia na determinação do analito. Fluxos gasosos contendo estes contaminantes possuem concentrações da ordem de ngL⁻¹ até a ordem de mgL⁻¹, assim envolvem valores baixos de concentrações e portanto exigem métodos específicos de detecção.

De modo geral, gera-se uma fase de pré-concentração que pode ser feita por absorção em líquido, adsorção por sorvente sólido, amalgamação em uma superfície de metal (prata, ouro ou platina), entre outras técnicas.

São muitas as técnicas de detecção de Hg em gás natural reconhecidas (**Tabela 1.1.**). O estudo das concentrações de Hg em gás natural se justifica em função da elevada toxicidade deste metal para os sistemas biológicos, bem como nos danos materiais causados às instalações industriais (Mahmoud, 2006). O

princípio do sistema de monitoramento de Hg em fluxos gasosos envolve a coleta de mercúrio sob temperaturas controladas. O método de detecção final mais adequado para concentrações traço e ultra-traço de mercúrio é a espectroscopia de fluorescência atômica (Almeida et al, 2008; Marins et al, 2000).

Tabela 1.1. Exemplos de técnicas de detecção de mercúrio e os respectivos limites de detecção associados a estas técnicas.

TÉCNICA	LIMITE DE DETECÇÃO (µg)
método calorimétrico	2
espectrometria de massa	0,0001
fluorescência de raios X	0,01
Voltametria diferencial	0,00004
espectrometria de absorção atômica a vapor frio	0,0005
espectrometria de absorção atômica com espectroscopia Zeeman acoplado	0,00007
sensor de Hg piezoelétrico	0,005
detector de Hg com filme de ouro	0,0005
análise por ativação de nêutrons	0,02

Embora as técnicas sejam diversas, o princípio da operação de monitoramento do Hg em amostras de gás consiste em passar um volume conhecido do gás através de um coletor de Hg. O conjunto é então conectado a um analisador de mercúrio onde é aquecido até 800°C, com a liberação do mercúrio adsorvido no coletor carregado em fluxo de argônio. Nestas condições o Hg é liberado na forma elementar e gasosa e arrastado para o analisador (Almeida et al, 2008; Mahmoud et al, 2006).

1.4.3. Remoção de Hg do gás natural

Em sistemas de gás natural, o acúmulo de mercúrio presente principalmente na “cabeça” do poço leva à corrosão das estruturas de alumínio presentes contaminando catalisadores. O requisito básico visado na remoção do

mercúrio é a redução das concentrações deste metal a níveis extremamente baixos no gás. Diversas técnicas industriais possibilitam a remoção do Hg contido no gás natural, embora a maioria possua também suas limitações. Entre elas: quimisorção usando carvão ativado impregnado com iodeto com bons resultados em tratamento de altas concentrações, carvão ativado impregnado com compostos sulfatados (técnica mais usada por ser viável economicamente embora apresente problemas em tratamento de concentrações baixas), amalgamação com alumina impregnada com prata, zeólitas com prata, sulfetos e óxidos metálicos (são efetivos, mas envolvem altos custos e investimentos associados a seu uso), e adsorção ácida em ácido crômico e permanganato é usada com restrições severas, pois aumenta a corrosividade e mostra baixa capacidade de saturação. O uso de soluções oxidantes como as de permanganato, hipocloritos e vanadatos apresentam problemas de regeneração, o que eleva os custos de tratamento. Reações químicas com ácido sulfídrico aumentam a corrosividade, condensação e separação e mostram baixa capacidade de retenção e elevada capacidade de contaminação dos sistemas. Os mesmos problemas estão associados à remoção por ação de hidrocarbonetos líquidos. Problemas a parte, o uso de adsorventes com este fim tem diversas vantagens: podem ser usados a seco ou em ambiente líquido, retém compostos organo-mercuriais, não há risco de perda de compostos sulfurosos por sublimação ou diluição já que todos os compostos de enxofre encontram-se fortemente ligados e em geral são materiais de baixo custo a se considerar sua capacidade de regeneração que o mantem útil por vários anos.

Em estudos de especiação do Hg, outros autores mostraram que os adsorventes podem ser seletivos para uma determinada espécie de mercúrio em detrimento de outras. Assim a prata metálica usada como adsorvente demonstrou que possui menor afinidade na coleta de dimetilmercúrio que o ouro metálico (Aeschliman et al, 1999).

A remoção da maior parte do mercúrio nas plantas de gás natural é uma constante e uma necessidade posto que sua presença constitui um risco operacional mesmo em pequenas concentrações. Assim, as concentrações finais de Hg encontrados no gás transportado ou comercializado são uma ou duas ordens de grandeza menores que as concentrações medidas em poços. Os dados são em torno de 0,14 a 0,38 ngL^{-1} no gás transportado para o Brasil a partir da Bolívia (Lacerda et al, 2006). Um exemplo de tratamento do Hg contido em gás natural é o desenvolvido na planta de gás de Salam do campo de gás de Salam situado a 70 km de Martrouh no Egito (Figura 1.7.).

O sistema é extremamente complexo, porém o princípio é relativamente fácil de ser compreendido. Inicia com uma separação do gás em três fases constituintes que seguem a uma unidade de remoção de mercúrio, a seguir o gás pré-tratado segue a uma unidade com glicol necessário para a remoção de água contida no gás então este é desviado para unidade que tem como função separar traços hidrocarbonetos líquidos mais leves condensados a baixas temperaturas. A partir daí o gás segue por um sistema de membranas que reduzirá a quantidade de gás carbônico no gás que será exportado como produto final (Mahmoud et al, 2006)

A unidade de remoção de Hg de gás condensado na planta de Salam é carregada com 19 ton de catalisador de alta porosidade por adsorventes esféricos de diferentes diâmetros a base de sulfetos, específico para este fim.

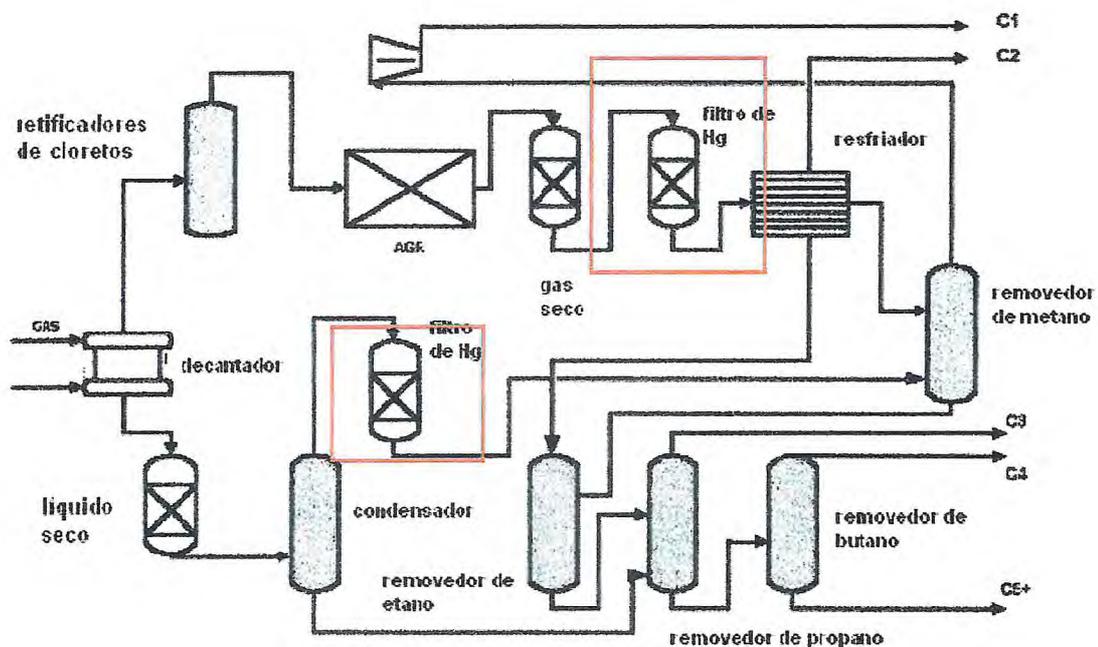
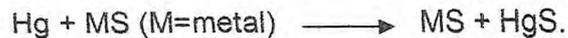


Figura 1.7. - Planta de tratamento típica de gás condensado com os filtros de remoção de Hg associados ao sistema.

Estes adsorventes são peneiras moleculares que geralmente contêm prata na sua superfície, e que em média são capazes de tratar cerca de $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na unidade de Salam o adsorvente é conhecido como puraspec 1156 (capacidade de remoção de até $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que é colocado em um tanque cilíndrico onde o mercúrio é removido irreversivelmente através das ligações estabelecidas entre

o metal e o adsorvente. A reação de remoção do mercúrio com o sulfeto metálico forma espécies estáveis de sulfeto de mercúrio segundo a reação simplificada:



O mercúrio reativo é então incorporado desta forma ao adsorvente. A unidade de remoção do Hg é carregada com puraspec 1156 constituída por um cilindro com um distribuidor na porção superior do conjunto e uma válvula de alívio de pressão à esquerda ao lado do distribuidor. A porção central do conjunto mede 2,7 m e contém o adsorvente puraspec (Mahmoud et al, 2006) (Figura 1.8.).

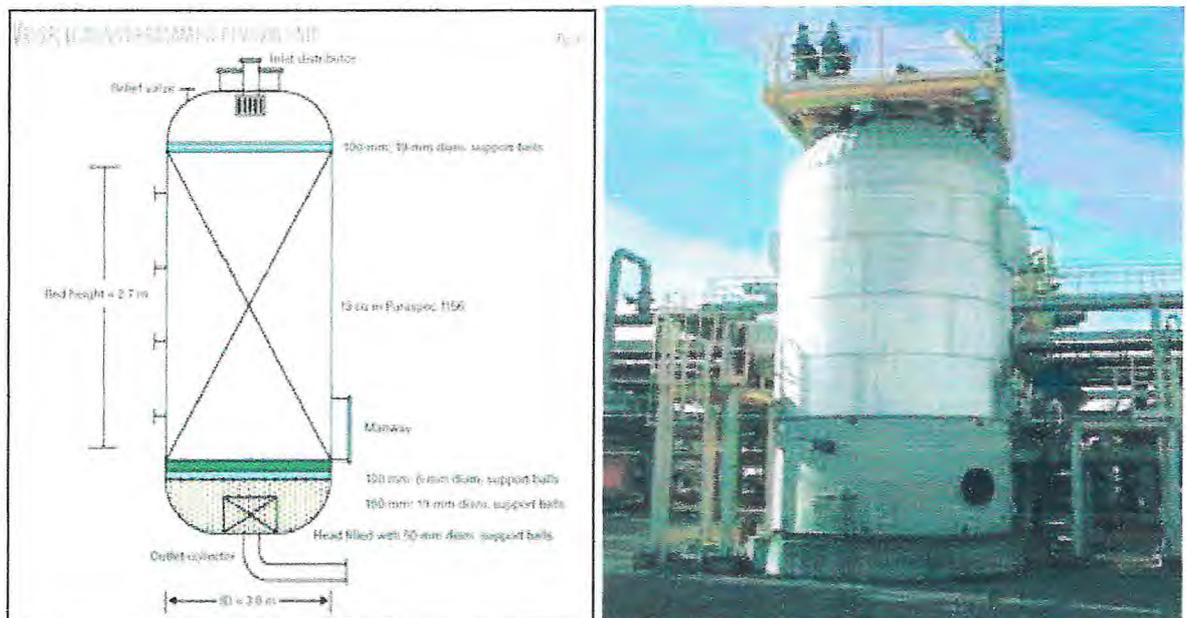


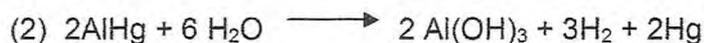
Figura 1.8. - Esquema do filtro de remoção (à esquerda) e o filtro de remoção de Hg associados ao sistema (à direita) (adaptado de Mahmoud et al, 2006).

Outros trabalhos informam que o Hg pode ser coletado em unidade de tratamento com numerosos metais, tais como: prata, ouro, cobre platina, zinco e estanho, porém o mais efetivo em sistemas gasosos é a unidade retentora de ouro. Em função do elevado preço deste tratamento é que se tem buscado cada vez a produção de materiais adsorventes que substituam os conjuntos metálicos, o que

viabilizaria o tratamento do Hg cada vez mais necessário em tempos de valorização das questões ambientais, sobretudo no tratamento de contaminantes cumulativos e tóxicos como o Hg. A captura de Hg em fluxos gasosos é muito efetiva com ouro porque este metal é capaz de coletar com alta eficiência quantidades significativas de mercúrio contidas no gás e porque ao contrário do que sucede com a prata, o ouro não possui afinidade a compostos sulfurosos contidos no gás (Aeschliman et al, 1999).

Catástrofes relacionadas à corrosão de peças de alumínio nas plantas de gás natural têm sido reportadas na Algeria, na Holanda e em outros locais. A combinação do alumínio com a água e mercúrio causa corrosão dos tubos de alumínio das plantas.

O mercúrio elementar amalgama com diversos metais com os quais entra em contato. Com o alumínio a amalgama é mais fraca do que com o próprio metal. A reação de corrosão do alumínio forma hidróxido de alumínio conforme as reações complementares (Aeschliman et al, 1999):



Assim, em função dos diversos aspectos discutidos acima se torna importante a detecção, quantificação e remoção do mercúrio contido em gás natural.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho visou modificar e caracterizar argilas capazes de adsorver de maneira seletiva o mercúrio encontrado no gás natural de petróleo.

2.1. Objetivos específicos

Promover a intercalação com sais oligoméricos de alumínio, e assim desenvolver adsorventes modificados com uso do nitrato de prata (AgNO_3) e cloreto de ouro (AuCl_4) para a adsorção de vapor de mercúrio.

Testar a capacidade de retenção destes materiais, através da comparação de sua eficiência com a dos produtos comerciais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra original foi recebida em um pacote aproximadamente 20 Kg contendo aglomerados de tamanhos diversos formados por sedimentos de cores claras (ricos em areia) e cores escuras (ricos em argila). Sendo em seguida separada em duas frações, que foram caracterizadas, pré-tratada e posteriormente submetidas à síntese e funcionalização.

A etapa de pré-tratamento das amostras consistiu em: remoção da matéria orgânica e homoionização com íons sódio (**Figura 3.1.**). As amostras pré-tratadas foram submetidas à intercalação e pilarização, por fim a funcionalização foi realizada através da impregnação das amostras pilarizadas com íons Ag^+ e Au^{+4} . A cada etapa procedeu-se a caracterização do material preparado.

A metodologia de caracterização da montmorilonita (bentonita) iniciou-se com a separação de uma fração natural (Mont 0) para as seguintes análises: Análise química, difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR), capacidade de troca catiônica (CTC), potencial zeta (PZC), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), área específica (BET) e Capacidade de troca catiônica total (Método Kjeldahl) e parcial (CTC).

Após a caracterização uma fração da amostra natural foi tratada para que a matéria orgânica fosse removida por oxidação. A amostra isenta de matéria orgânica então foi homoionizada via dois métodos: o método de batelada e o método de diálise. As amostras preparadas por batelada (Mont 1) e por diálise (Mont 2) e foram analisadas por DRX, CTC e FT-IR.

Estas amostras foram então intercaladas com solução oligomérica de alumínio gerando Mont 3 e Mont 4 e posteriormente avaliadas pelas técnicas: DRX, FT-IR, CTC, DTA, TGA, BET e MEV. A etapa final de modificação das estruturas dessas argilas (pilarização) resultou nas amostras Mont 5 e Mont 6, que também foram caracterizadas pelas técnicas anteriormente citadas.

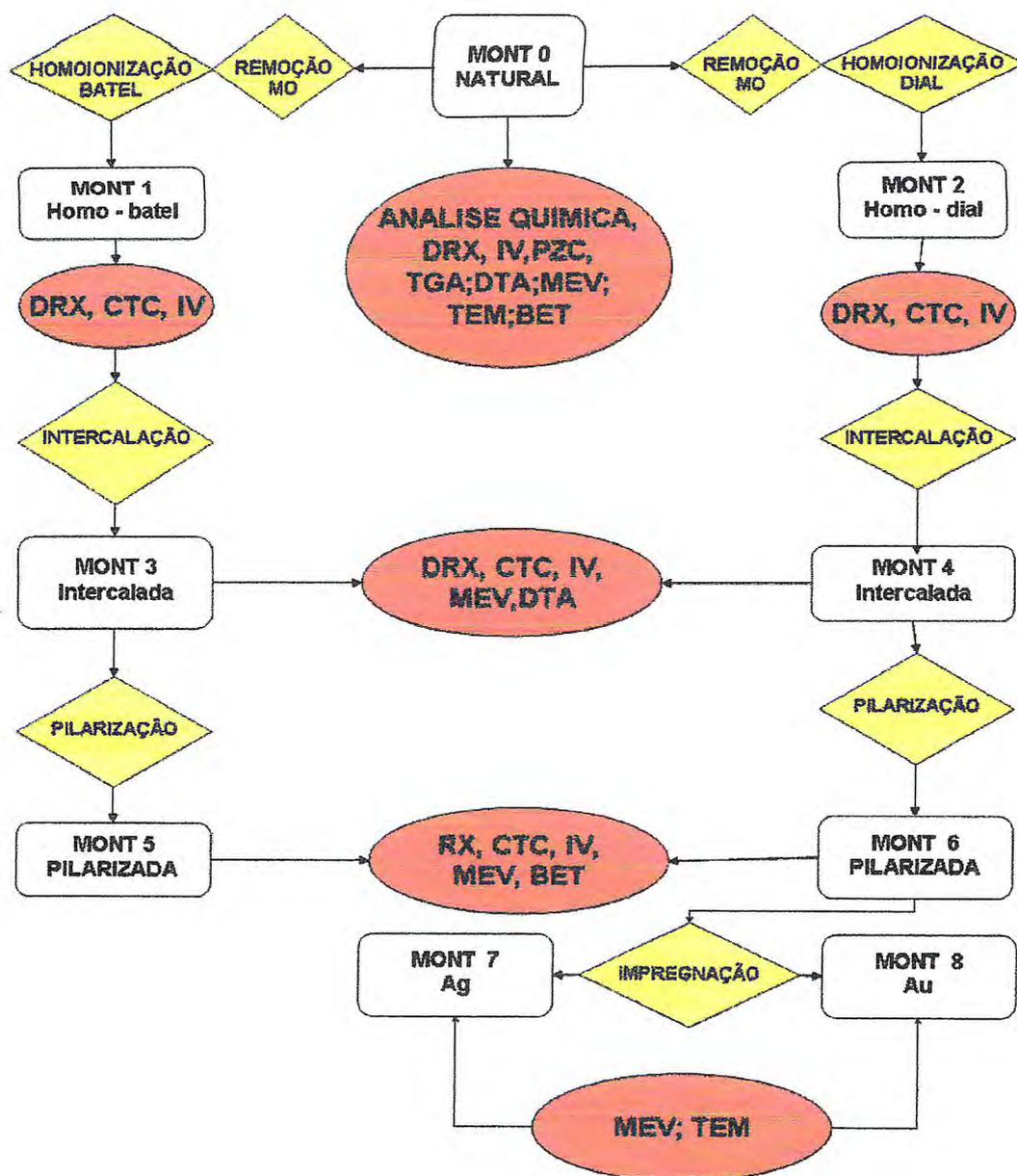


Figura 3.1. – Fluxograma das metodologias empregadas: amostras natural (Mont 0), homoionizadas por batelada e diálise (Mont 1 e 2, respectivamente), intercaladas com íon de kegglin (Mont 3 e 4, respectivamente), pilarizadas (Mont 5 e 6) e impregnadas com prata (Ag/Al - Pilm) e ouro (Au/Al - Pilm).

As amostras preparadas por diálise, homoionizadas em sódio, a amostra pilarizada foram impregnada com prata (Mont 07: Ag/Al - Pilm) e ouro (Mont 08: Au/Al - Pilm) sendo ambas analisadas por FT-IR e MEV.

3.1. Pré-Tratamento da Argila Natural

3.1.1. Remoção da matéria orgânica e homoionização

A preparação da argila para a pilarização inicia-se com a remoção da matéria orgânica natural. A remoção da matéria orgânica das amostras foi realizada através da digestão ou ataque químico do material com hipoclorito de sódio (NaClO). Assim, 200 mL de NaClO 0,1 mol/L foram adicionados a 20 g de argila natural. O sistema foi aquecido em banho maria e agitado por 8 horas. O processo foi repetido por duas vezes.

Em seguida, o material foi colocado em tubos de centrifuga, centrifugado a 800 r.p.m. por 10 min, o sobrenadante descartado a cada operação e o resíduo contido no tubo lavado com solução de Na₂CO₃-NaHCO₃ a 2% sob pH 9,5 usado para estabilizar a estrutura das argilas prevenindo o colapso das estruturas reestabelecendo o pH. A cada lavagem, mais 200 mL da solução tampão foram adicionados com agitação por 6 h e centrifugação, em seguida lavagens com água deionizada por no mínimo cinco vezes. O material foi seco em sistema de banho-maria e em seguida em estufa a 110 ° C (Oliveira, 2004; Roland et al, 2003; Figueiras, 1988).

Após a remoção da matéria orgânica obteve-se a forma homoiônica com solução NaCl 1 mol/L. Assim 10 g de argila foram adicionadas a 100 mL de solução de NaCl e agitada por 8 h. O processo de homoionização e remoção de cloretos foi realizado por dois métodos: batelada e diálise.

No método de batelada, centrifugou-se o material, descartou-se o sobrenadante e o processo foi repetido por mais duas vezes, em seguida, várias lavagens com água deionizada e testes com solução de nitrato de prata foram realizadas para a confirmação da remoção total de íons cloreto presentes.

No método de diálise a argila em solução de NaCl 1M foi colocada em saco de diálise e o mesmo foi colocado em recipiente contendo água deionizada trocada de 2 em 2 h até teste negativo para cloreto.

Após este procedimento, a amostra foi seca em estufa e guardada para novos procedimentos (Moura, 2007; Oliveira, 2004; Figueiras, 1988).

3.2. SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO

3.2.1. Preparação do oligômero e intercalação com íon de Keggin

Ao ser convertida em forma sódica (homoionizada) e removida a matéria orgânica presente, a argila foi submetida ao processo de intercalação com sais oligoméricos de alumínio (Frederico, 2008; Oliveira, 2004; Figueiras, 1988; Ocelli, 1983; Newton et al, 1995). A Intercalação é o termo usado para designar a inserção reversível de polihidroxicações nas argilas. Soluções com polioxocátions de alumínio são preparadas pela hidrólise de um sal de alumínio, tipicamente AlCl_3 , e posteriormente neutralizadas com hidróxido de sódio até uma razão $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ entre 1,8 e 2,4 (Luna et al, 1999). Idealmente, nesta relação hidróxido/alumínio o conteúdo de monômeros é máximo e a partir do aumento da basicidade o número de monômeros decresce gradualmente (Pergher, 2005). A metodologia na produção do oligômero consiste na produção de uma solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4 M (150 mL) que foi inserida no balão de duas bocas, enquanto outra solução de NaOH 0,4 mol/L (300 mL) foi colocada no tubo de adição. A solução de NaOH foi então adicionada, gota a gota sobre a solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ do balão, sob agitação constante e aquecimento a 80 °C. Após a adição, a mistura foi deixada sob agitação por aproximadamente 12 h (**Figura 3.2.**). Após a produção do oligômero, procedeu-se a intercalação deste nas argilas previamente tratadas. Uma suspensão com argilas deve variar entre 2 e 4% posto ser esta a melhor concentração de argila que favorece a intercalação (Moura, 2007). Neste trabalho, a intercalação da argila com o oligômero de alumínio deu-se da seguinte forma: 10 g da argila e 250 mL de água deionizada foram colocados em um erlenmeyer de 1000 mL, o sistema foi agitado por 24 horas. A seguir, adicionaram-se 770 mL de solução intercalante por 16 min com bomba peristáltica. Terminada a adição, a amostra foi agitada por mais duas horas. Após este procedimento, seguidas lavagens com água deionizada foram realizadas até a obtenção de teste negativo para a presença de cloreto (Frederico, 2008; Moura, 2007; Oliveira, 2004).

3.2.2. Pilarização e impregnação com prata e ouro

As amostras intercaladas formaram os pilares durante a calcinação à 400°C, por 4 h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Figura 3.2. – Sistema de refluxo usado na produção do agente intercalante (oligômero) e na intercalação deste nas argilas homoionizadas.

Esta opção foi baseada em estudo de outros autores como Oliveira (2004) que aqueceu a amostra intercalada a 500°C, por 3 h, e Moura (2007) que aqueceu as amostras a 450 °C, por 2,5 h, com rampa de aquecimento de 15°C por minuto.

Confirmado o sucesso da pilarização pela difratometria de raios X, seguiu-se a etapa de impregnação das amostras pilarizadas com a prata e o ouro com fins de funcionalizar para a adsorção de Hg elementar, objetivo deste trabalho.

Neste trabalho a metodologia de impregnação foi similar àquela apresentada na introdução. Aproximadamente 256g de argila pilarizada foram utilizadas na preparação. A esta quantidade de argila, uma solução 1,2 mol/L de nitrato de prata foi adicionada através do método sol-gel. Em outros trabalhos, a argila impregnada com prata foi preparada em um recipiente contendo 1,6 dm³ de água deionizada ao qual foi adicionado 380 g de montmorilonita com solução de AgNO₃. O material foi agitado por 22 h a 60°C, em seguida centrifugado e seco a 105°C por 12 h (Keller-Besrest et al, 1995).

A fixação da prata na argila é parcialmente reversível, mas o percentual de prata liberada versus a prata fixada varia de 60 a 90%, entretanto, como observou-se, a capacidade de retenção não foi reduzida mesmo após a passagem de fluxo gáseo pelas amostras. A metodologia de impregnação do ouro nas amostras pilarizadas foi similar a usada na impregnação da prata. Preparou-se uma solução de AuCl_4 0,20 mols/L que foi impregnada na argila pilarizada pelo método sol-gel (Unal et al, 2006; Wan et al, 2002; Contini et al, 1997; Keller-Besret et al, 1995).

3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS NATURAIS E PILARIZADAS FUNCIONALIZADAS

Diversas técnicas foram usadas na identificação dos minerais componentes e das propriedades das argilas naturais e tratadas: análise química, difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), potencial zeta (PZC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Capacidade de troca catiônica (CTC), análise térmica (TGA, DTG, DTA), e Análise superficial (BET). Os conceitos e procedimentos associados aos métodos utilizados serão descritos a seguir.

3.3.1. Análise por difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X fornece informações importantes na caracterização de sólidos cristalinos. A rede cristalina dos minerais, a clivagem basal e a estrutura planar de alguns minerais são algumas das características avaliadas por este método, que podem esclarecer se a microporosidade no material pilarizado ter sido ou não criada com o processo de pilarização. Através do valor de d para a difração 001 pode-se indicar a distância entre planos basais sucessivos. O grupo estrutural do argilomineral é definido pela distância interplanar, assim espaçamentos de 7, 10 e 14 Å são respectivamente, típicos da caulinita, mica e Montmorillonita. Mais especificamente numa esmectita, por exemplo, a espessura de uma camada é igual a 9,6 Å (Luna et al, 1999)

A técnica se baseia no efeito de difração de radiação X pelos planos do retículo cristalino das argilas estudadas. Tal difração ocorre segundo a lei de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$, onde $n\lambda$ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos de reflexão que possuem índice de Miller (h,k,l) e $\sin \theta$ é o

ângulo de incidência dos raios sobre os planos do retículo cristalino da amostra (Oliveira, 2004).

Os Difrátogramas de Raios X (DRX), foram obtidos em difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB fabricado pela Rigaku (Japão), constituído de um gerador de raios X com potência máxima de 2 kW, tubos de raios X ($K\alpha Cu = 1.5405 \text{ \AA}$ e $K\alpha Mo = 0.7109 \text{ \AA}$), fornos de alta temperatura EDG, fornos de lâmpadas halógenas, com tubo em 40kV e 40mA, usando a geometria Bragg-Brentano em modo contínuo com velocidade de $0.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (2θ) na região entre 5 e 70° para as argilas naturais e entre 3 e 15° para as argilas intercaladas e pilarizadas para caracterizar o material pelo formato dos picos. Devido ao pequeno tamanho das partículas dos argilominerais o pico de difração é largo, a sua altura está relacionada com o grau de cristalinidade e a sua área relaciona-se com a cristalinidade, a ordem estrutural e a composição química da amostra. O espaçamento basal (d_{001}) é obtido da equação de Bragg que pode confirmar o sucesso da intercalação e pilarização (Gomes, 1986; Santos, 1989; Oliveira, 2004; Moura, 2007).

3.3.2. Refinamento dos Difrátogramas de Raios X

Os difratogramas de raios X obtidos foram submetidos à técnica do refinamento através do método Rietveld com o método padrão de difração de pó e o software DBWS9807. Na identificação dos materiais, a medida original no formato ASCII 2θ foi convertida pelo programa ConvX para Phillips PC RD, arquivo de entrada para o programa X'Pert HighScore que apontou as possíveis fases cristalográficas confirmadas pela análise química.

A partir das fases identificadas se fez uma busca no site da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para encontrar os dados cristalográficos das mesmas. Os dados obtidos são inseridos no padrão do arquivo de entrada usado pelo programa DBWS que processou as informações gerando um arquivo de saída com o gráfico calculado e o observado, comparando-os (Moura, 2007; Frederico, 2008). As larguras de pico a meia altura (FWHM) de todos os picos, coeficientes assimétricos, fator de escala, parâmetros de rede e parâmetros polinomiais da linha de fundo foram refinados (Frederico, 2008).

3.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Radiações absorvidas na região do infravermelho correspondem à parte do espectro eletromagnético situado entre a região do visível e das microondas. Esta radiação ao ser absorvida por uma molécula apresenta um espectro com uma série de bandas de absorção com intensidades expressas em termos de transmitância (T) ou absorbância (A) versus frequência. A transmitância é a razão entre a energia radiante de uma amostra e a incidente. Transmitância e absorbância estão relacionadas pela expressão: $A = \text{Log}(T^{-1})$.

Dois tipos de vibrações moleculares são reconhecidas: o estiramento onde a distância entre dois átomos da amostra aumenta e diminui alternadamente (eixo de ligação preservado) e as deformações angulares que envolvem a mudança da posição de átomos em relação ao eixo principal da ligação (Gomes, 1986; Santos, 1989; Oliveira, 2004; Moura, 2007).

Os espectros de absorção de infravermelho identificam, quantificam, e avaliam a estrutura dos minerais, o grupo aos quais pertencem, as naturezas das substituições isomórficas, a distribuição da água contida entre as lamelas, e a presença ou não de impurezas no material. Autores consideram a espectroscopia de absorção na região do infravermelho uma técnica mais sensível a pequenas variações de ordem cristalina que a DRX (Oliveira, 2004).

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente, com melhor sensibilidade, melhor aproveitamento de potência luminosa, calibração de comprimento de onda mais exata, e a eliminação virtual de problemas de radiação. Os espectros de FTIR foram obtidos com 2 mg de amostra triturada e formatada em pastilha de KBr (100 mg) e pressão de aproximadamente 20 kgf/cm² com background no vazio, com alisamento da curva, com ajuste da linha de base e os espectros obtidos no espectrofotômetro IR-PRESTIGE-21 com transformada de Fourier da Shimadzu (Oliveira, 2004).

3.3.4. Potencial Zeta (PZC)

O fluxo de partículas em suspensão é afetado pelas suas cargas eletrostáticas superficiais. Suspensões podem ser floculadas ou defloculadas por meio do controle dessas cargas em suspensão. Elevadas cargas superficiais sejam positivas

ou negativas causam defloculação. Baixas cargas superficiais zero ou próximas deste valor positivo ou negativo causam floculação. O conhecimento e controle do pH da suspensão permitem que o controle de tais cargas seja alcançado. Cada partícula terá inicialmente uma carga superficial que é positiva, negativa ou neutra (Dinger, 2006).

O conceito de potencial zeta está relacionado com a eletrocinética dos colóides. Suspensões coloidais geralmente são aquosas e suas propriedades estão relacionadas às interações de uma partícula coloidal com outras. As forças atrativas superficiais entre os colóides e os líquidos são influenciadas pelos fenômenos eletrocinéticos. Cada colóide contém uma carga positiva ou negativa, e próxima a si forma uma camada (se o colóide é negativo; íons negativos adsorvem neste e vice-versa). O colóide negativo e sua camada positiva produzem um potencial elétrico relativo à solução que possui um valor máximo na superfície e diminui com a distância do colóide. A diferença de potencial e a distância do colóide indicam a força repulsiva entre os colóides. O potencial determinado pelas camadas difusas e de Stern é o potencial zeta. **(Figura 3.3.)**. Medem-se as cargas eletrostáticas superficiais dos materiais medindo-se o potencial zeta de uma partícula.

O potencial zeta é definido ainda como o potencial eletrostático em um plano de cisalhamento de uma partícula. O plano de cisalhamento é uma pequena distância a partir da superfície da partícula. É a distância na qual a camada de fluido presa a superfície da partícula pode ser cisalhada durante o movimento de uma partícula que se move através de um fluido. A camada de fluido no plano de cisalhamento sempre viaja com a partícula. Todo fluido fora do plano de cisalhamento cisalha durante o movimento da partícula e se arranja quando o movimento da partícula cessa. O potencial zeta é o valor do potencial eletrostático nesta distância a partir da superfície da partícula. O potencial zeta tem valores típicos de +100 mV (0,0 mV até -100 mV). Nas argilas, a formação da camada dupla influencia na sedimentação, floculação e viscosidade. Nas suspensões argilosas deve-se diminuir a viscosidade para que liberem facilmente os gases contidos e o potencial zeta é máximo se a viscosidade aparente é mínima.

O potencial zeta é um indicador útil de carga elétrica usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior seu valor, mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas as outras e essa força supera a tendência natural à agregação (Dinger 2006; Liu et al, 2002).

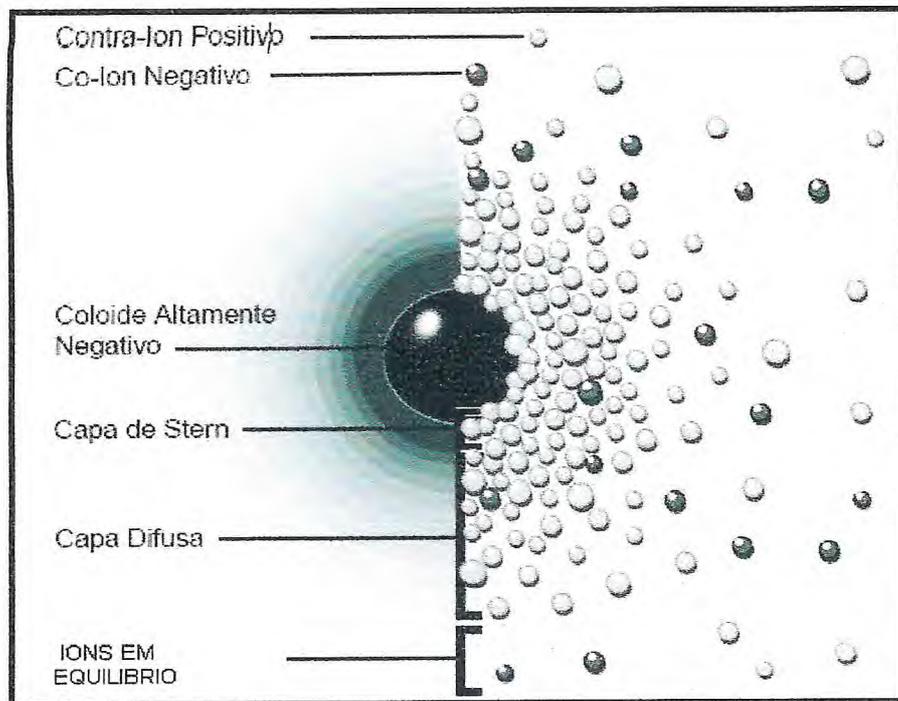


Figura 3.3. - Duas formas de visualizar a dupla camada: a esquerda mostra a densidade de cargas em torno da partícula coloidal e a direita, apresenta a distribuição de íons positivos (partículas brancas) e negativos em torno do colóide (partículas pretas).

Para a determinação do potencial zeta, neste trabalho, 50mL de uma solução de cloreto de sódio 0,1M foram adicionados a 0,1 gramas da argila <200mesh (75 μ m) sob agitação por 10 minutos. Após 24 horas o pH foi medido e a cada 24 horas mais 0,1 gramas da argila foi adicionada sob agitação por 10 minutos e o pH medido. A adição de 0,1 grama a cada 24 horas prosseguiu até o pH estabilizar. A partir dos resultados obtidos foi construído o gráfico de pH versus massa (g) e determinada a natureza de carga das argilas estudadas (Moura, 2007).

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM)

Na microscopia eletrônica, a amostra é atacada por um jato de feixe de elétrons em linhas, assim quando o feixe encontra um ponto da amostra, esta emite elétrons. A interação entre os elétrons com os átomos do corpo sólido possibilita

a ocorrência de fenômenos físicos que formam a imagem das amostras. A energia destes átomos é captada por um detector que transforma a emissão em um sinal elétrico que ampliado e modulado gera uma imagem com diversos tons de cinza, assim uma alta carga de elétrons produz um ponto claro na imagem e baixa carga de elétrons produz um ponto escuro e níveis intermediários produzem graduações de tonalidade cinza.

Mais especificamente, dentro da coluna de alto vácuo do microscópio eletrônico, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 keV a 30 keV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 μm a 6 μm , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise (**Figura 3.4**).

A microscopia eletrônica de varredura (SEM ou MEV) é geralmente usada nas observações de superfície, permite grande profundidade de foco, da ordem 300 vezes maior que o microscópio óptico convencional, que resulta em imagens de aparência tridimensional. Na MEV em coluna de alto vácuo, os elétrons gerados de um filamento de tungstênio são acelerados, o feixe gerado interage com a região de incidência da amostra no que gera sinais detectáveis que formam a imagem. Essa técnica apresenta ampla faixa de contraste e profundidade de foco que permite observar detalhes de uma amostra (Oliveira, 2004).

A morfologia das partículas da montmorilonita foi analisada através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) EDAX DX-4i com detector de EDX de CDU LEAP, modelo XL30 PHILIPS do Departamento de Engenharia Mecânica da UFC. As amostras foram preparadas sobre fita de carbono e metalizadas com ouro. Outra técnica de microscopia usada neste trabalho foi a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em que um feixe de elétrons interage com a amostra, atravessa-a para então formar uma imagem que será ampliada e focalizada em um dispositivo de imagem. Esta técnica permite a geração de imagem em uma resolução significativamente maior do que microscópios ópticos, devido ao pequeno comprimento

de onda dos elétrons que permite que o instrumento seja capaz de examinar os detalhes como única fileira de átomos.

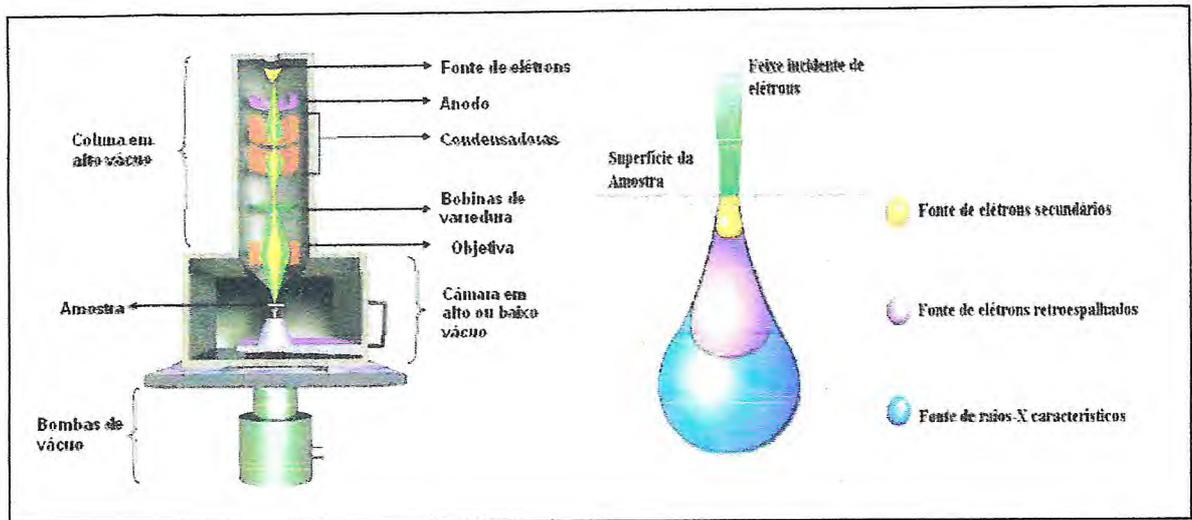


Figura 3.4. – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura. À esquerda: perfil esquemático do MEV. A direita: volume de interação.

A TEM se constitui em um importante método de análise em uma variedade de campos científicos, tanto nas ciências físicas, biológicas e químicas. Um microscópio TEM é composto por vários componentes, que incluem um sistema de vácuo, uma fonte de emissão de elétrons, uma série de lentes eletromagnéticas, bem como chapas eletrostáticas. As duas últimas permitem o operador orientar e manipular o feixe, conforme necessário. Dispositivos de Imagem são utilizados para criar a imagem a ser visualizada.

Assim, na TEM, um feixe de elétrons é gerado em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10⁻⁵ mm Hg. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, forma a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados (**Figura 3.5.**).

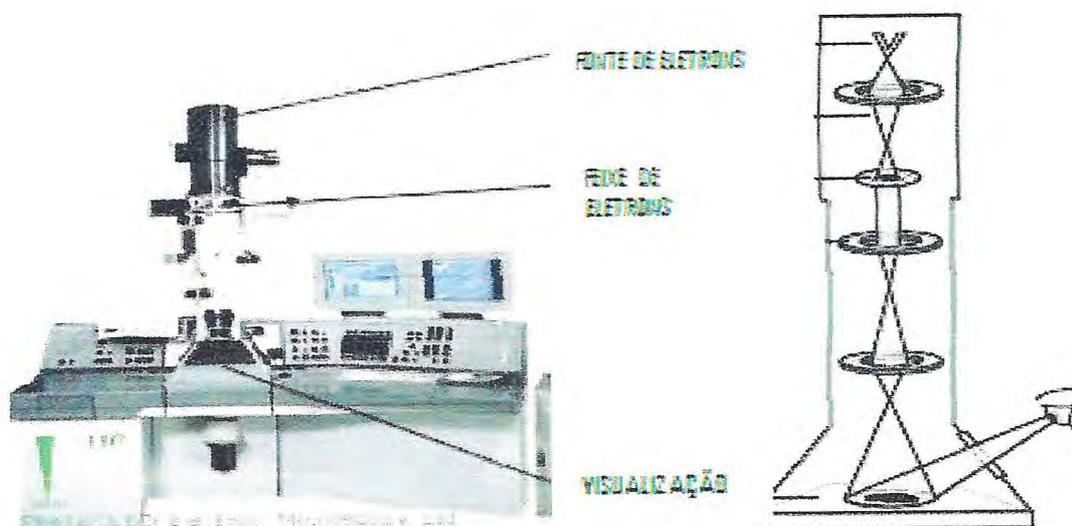


Figura 3.5. – Microscópio eletrônico de transmissão. À esquerda: Visão geral do equipamento, À direita: perfil esquemático do TEM.

Após este processo, as demais lentes restantes aumentam a imagem (Oliveira, 2004). A TEM foi realizada na Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro sob a supervisão do prof. Dr. Flávio Costa Miguens.

3.3.7. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Argilominerais como a montmorilonita são tipicamente catiônicas, pois adsorvem cátions tais como: Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , etc. Cátions adsorvidos por estas partículas podem ser substituídos por outros cátions (trocaíveis). A carga negativa do argilomineral é definida pela capacidade de troca catiônica (Pergher, 2005).

O número total de cátions trocaíveis que um argilomineral pode reter é sua capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC) expressa em meq/100g de argila e também indica a quantidade de cátions que o argilomineral é capaz de permutar por quantidades estequiométricas equivalentes de outros cátions. Na literatura, a montmorilonita possui CTC total entre 80 e 120 mEq/100g, embora estes valores possam chegar a 200 mEq/100g (Oliveira et al, 2004).

Neste trabalho para a determinação da CTC usou-se a metodologia da EMBRAPA (método KCl 1 mol.L^{-1}) e o método de Kjeldahl (método do acetato de amônio) (EMBRAPA,1997).

A substituição isomórfica de cátions nas camadas tetraédricas e octaédricas das argilas gera cargas elétricas a serem neutralizadas por elementos de carga oposta. Este princípio está ligado a determinação da CTC total de uma argila pelo método Kjeldahl que consiste na adição de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ e posterior lavagem com etanol, para determinar a CTC da argila analisada em função da concentração de amônia presente na mesma (Dohrmann, 2006; Dohrmann, 2006; Oliveira, 2004). Como esse método não permite a determinação da concentração de cada espécie responsável pela troca iônica, é necessário suas determinações para avaliar a participação de cada uma nas propriedades dielétricas da argila, e isto pode ser feito através do método EMBRAPA.

3.3.7.1. Método KCl 1 mol.L⁻¹(EMBRAPA)

3.3.7.1.1. Determinação de Al³⁺ trocável

A 2,5 g de argila em erlenmeyer de 150 mL em sistema fechado com parafilme, adicionaram-se 50 mL de solução de KCl mol.L⁻¹. O sistema foi agitado por 24 horas em mesa agitadora orbital TNONTAL modelo TE-141. Após o tempo supracitado o mesmo foi mantido em repouso por 6 horas. Duas alíquotas de 20 mL do sobrenadante foram transferidas para o erlenmeyer de 100 mL para a determinação do conteúdo em Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ trocáveis presentes na amostra. Na determinação do conteúdo em Al³⁺, a uma das alíquotas citadas acima foi adicionado 3 gotas do indicador azul de bromotimol. O sobrenadante foi titulado com solução de NaOH 0,025 mol.L⁻¹ até a obtenção de coloração verde-azulada persistente. A quantidade de Al³⁺ presente na amostra equivale ao volume de solução de NaOH adicionado.

3.3.7.1.2. Determinação de Ca²⁺ + Mg²⁺ e Ca²⁺ trocáveis

A quantidade total de cálcio e magnésio trocáveis foi determinada na mesma alíquota do Al³⁺. Inicialmente, adicionou-se 1 gota de bromo para a destruição do azul de bromotimol ainda presente. A seguir, 2,5 mL do tampão pH 10 e 4 gotas do indicador negro de eriocromo T foram adicionados a alíquota. Como titulante usou-se solução EDTA 0,0125 mol.L⁻¹ até a viragem (vermelho-arroxeadado para o azul puro ou esverdeado).

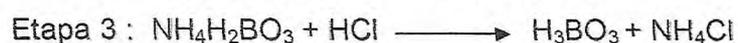
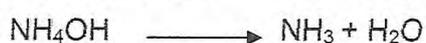
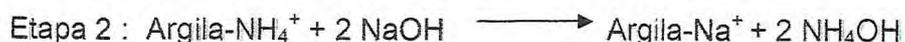
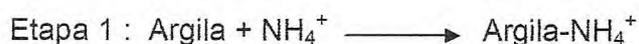
A quantidade total de cálcio e magnésio trocáveis (mol/Kg) equivale ao volume (mL) de EDTA adicionado. A quantidade de cálcio foi determinada



Figura 3.6. - Destilador de Kjeldahl usado na determinação da capacidade de troca catiônica total das argilas estudadas do Laboratório de Físico-química Mineral e Catalise do Departamento de Química da UFC.

Após repouso de 12 h, a amostra foi centrifugada a 6000 rpm e o sobrenadante foi descartado cuidadosamente. O excesso de íons NH_4^+ é eliminado por lavagens com etanol 96 °GL. Na determinação do teor de NH_4^+ , 0,100g da argila foi adicionada ao frasco Kjeldahl do aparelho destilador Kjeldahl TNONTAL TE-036/1 juntamente com MgO em excesso. O íon amônio liberado é adsorvido em ácido bórico 2% e titulado com ácido sulfúrico 0,01N (indicador o verde de bromocresol).

As reações neste processo ocorrem em três etapas:



A concentração de amônia encontrada é usada para o cálculo da Capacidade de Troca Catiônica Total da argila (CTC total) (Oliveira, 2004, Moura, 2007).

3.3.8. ANÁLISE TÉRMICA (ATG, DTG E DTA)

O método de análise térmica diferencial tem tido larga aplicação no estudo de argilas e têm mostrado sua aplicabilidade como método de identificação de argilominerais e suas misturas naturais ou artificiais. Contudo, esta técnica é de uso restrito no caso de mistura de argilominerais devido ao fato de que a posição e a intensidade dos picos de transformações endo e exotérmicas serem alteradas pelas misturas. Trata-se de instrumento de pesquisa muito importante no estudo das argilas, pois permite acompanhar as transformações que sofrem os materiais componentes durante a queima (Santos, 1989).

Entre as diversas aplicações da análise térmica temos: a determinação da pureza e estabilidade térmica de uma substância indicação da composição de misturas complexas, investigação das corretas temperaturas de secagem e decomposição de substâncias. Os métodos de análises térmicas dividem-se em dois grupos: os que medem mudança de peso devido à perda ou ganho de substâncias gasosas e aqueles que medem mudanças de energia em fase sólida. As variações de peso provocadas pela perda de água em suas diferentes formas incluem os grupos OH, anidrido carbônico ou por ganho de oxigênio se medem mediante a análise termogravimétrica (TGA). Concluindo, mudanças de energia do material resultante de transições de fase, decomposições no sólido, reações com gás, transições de segunda ordem (Oliveira, 2004; Gomes, 1986).

Na análise termogravimétrica (TGA), a amostra é aquecida gradualmente em uma função constante de aquecimento ou de tempo com uma termobalança (conjunto de balança de precisão e forno programado). As mudanças de massa e as temperaturas de cada evento são determinadas, anotadas e a partir destes valores são obtidas curvas termogravimétricas (Gomes, 1986; Santos, 1989; Oliveira, 2004; Moura, 2007).

O método consiste em aquecer 10 mg da amostra de argila inicialmente a temperatura ambiente de 1000 °C sob uma taxa de aquecimento igual a 10°C/min em atmosfera inerte e se baseia no princípio de que os argilominerais contém

hidroxilas e moléculas de água na sua rede cristalina com diferentes energias e com diferentes *temperaturas de eliminação, que informam sobre a desidratação* que implica em mudanças estruturais nos argilominerais (Oliveira, 2004; Gomes, 1986).

De fato, a análise termogravimétrica revela modificações de massa durante o aquecimento do material devido a duas causas: decomposição ou oxidação. Usa-se mais a DTG que a TGA posto que a temperatura no início e fim da massa na curva DTG corresponde melhor ao começo e fim da reação enquanto na TGA os pontos críticos tem um *significado variável* e dependem da reação e do porta-amostra (op. cit.).

Assim, mede-se a perda de água que pode estar adsorvida ou fazer parte da estrutura dos minerais de argila a várias temperaturas. Na análise térmica diferencial (DTA), a perda de água é indicada por reações endotérmicas medidas na forma de mudanças de temperatura em relação a uma substância inerte (a temperatura é aumentada a uma *razão fixa conhecida*). Existem temperaturas características para as reações endotérmicas da maioria dos minerais de argila. (op. cit.). Neste trabalho, as análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50H do laboratório de *termoanálise* do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC sendo as amostras selecionadas submetidas a aquecimentos com razões de 10°C/min em cadinho de platina, na faixa de temperatura de 30 a 1000°C em atmosfera de *nitrogênio com fluxo* de 50 mL.min⁻¹.

Cada substância em sua curva de DTA pode revelar pequenas variações cristaloquímicas como estrutura e isomorfismo. Argilas com vários componentes argilosos ou não *apresentam diagnóstico restrito* por DTA, mas para reconhecer componentes fracamente cristalinos ou não no solo e para a identificação de matéria orgânica em argilas esta técnica mostra-se mais significativa que a DRX (Oliveira, 2004; Gomes, 1986).

As curvas Termodiferenciais (DTA) foram obtidas a partir do tratamento de 10 mg da argila aquecidas à razão de 10°C/min, na faixa de temperatura de 30 a 1000°C, em atmosfera de *Ar com fluxo* de 50mL/min em um aparelho Shimadzu ATD-50H.

3.3.9. ÁREA SUPERFICIAL (BET)

A área específica de uma argila é definida como a área da superfície externa mais a área da superfície interna das partículas constituintes

divididas por unidade de massa (m^2/g). De modo geral, as argilas possuem elevada área específica, sobretudo aquelas pertencentes ao grupo das esmectitas como a montmorilonita que não somente possui elevada área superficial externa como também interna e esta é maior que a superfície externa destas argilas. Esta uma propriedade é muito importante em determinadas indústrias em que a relação sólido - fluido depende diretamente da superfície específica do sólido: catálise, cerâmica, branqueamento de óleos, etc. Tal propriedade é muito importante na agricultura e associadas a capacidade de troca catiônica (CTC) pela fixação reversível é responsável pela adsorção dos nutrientes minerais e dos fertilizantes, por ex., NPK no solo (Kiehl, 1980).

A área superficial da Bentonita é reconhecidamente elevada (Moura, 2007; Oliveira, 2004; Konta, 1995). As amostras apresentaram histereses típicas de materiais lamelares que possuem poros do tipo fenda. Observa-se um aumento significativo da área superficial específica da bentonita após ativação ácida que precedeu a intercalação.

Nesta etapa ocorreu substituição dos íons interlamelares pelo íon H_3O^+ , provável dissolução de impurezas e quebra de ligações químicas. Todas estas modificações causaram o aumento da área superficial e volume de poros facilitando a incorporação de matérias como a prata e o ouro. (Guimarães et al, 2006). As bentonitas possuem maiores áreas superficiais e são os principais adsorventes metálicos, justificando sua escolha como material de partida neste trabalho (Brigatti et al, 2004).

Medidas da adsorção física de um gás inerte sobre a superfície interna de um sólido microporoso que informa sobre a natureza dos poros do sólido (Luna et al, 1999). A textura de um sólido pode ser avaliada pelo estudo de suas características superficiais e morfologia interna dos espaços vazios que apresenta, desde os espaços intergranulares dos aglomerados até a distribuição dos poros no seu último nível de resolução, desde a forma das partículas e sua superfície externa até a forma dos poros e a fração de sua superfície interna acessível.

As técnicas de adsorção de gás são as mais usadas e consistem na determinação da quantidade de adsorvato necessária para formar uma monocamada sobre a superfície a ser medida. A isoterma BET desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller é a mais adequada para este fim (Oliveira, 2004). Estes autores mostraram que é possível estender a racionalização de Langmuir para o caso (mais fiel à realidade) de várias camadas adsorvidas, com a equação BET (**Figura 3.7.**).

A equação da isoterma obtida permite a determinação do número de moléculas *necessário para formar* uma monocamada. A área de uma molécula é conhecida e daí determina-se a área específica do material. A quantidade de gás adsorvido pela amostra é determinada pelas mudanças de volume e pressão em um sistema fechado em função da adsorção e também pela medida da variação da concentração de adsorvato em uma corrente gasosa (método dinâmico).

A técnica de fluxo contínuo refere-se à determinação da quantidade de nitrogênio dissolvido pela amostra. Uma mistura gasosa de N₂ diluído em He passa pela amostra, resfria o N₂ líquido, a um determinado valor de pressão parcial de N₂. A amostra adsorverá nitrogênio que será desorvido a temperatura ambiente. O nitrogênio dissolvido no processo causará uma *variação na concentração* da mistura desequilibrando a ponte de condutividade térmica da mistura. Esta técnica é usada de duas formas: primeira, uma mistura gasosa de He/N₂ de composição constante, onde se varia a pressão parcial de N₂ através da variação da pressão total na célula de amostra. A segunda usa uma mistura He/N₂ a pressão atmosférica em que varia a pressão parcial através da composição da mistura gasosa (Oliveira, 2004).

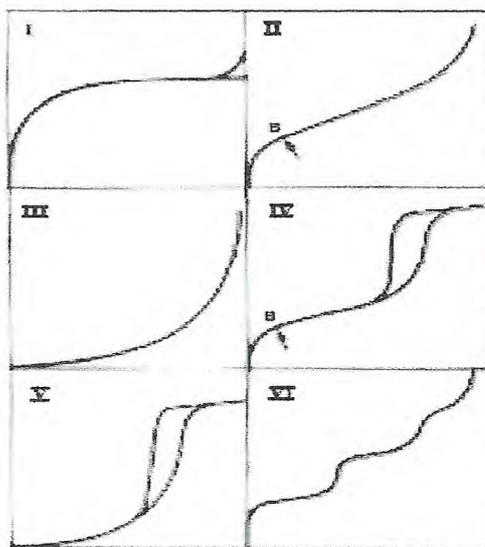


Figura 3.7. – Tipos de isotermas. I: Tipo Langmuir. II: tipo BET. III corresponde a uma isoterma incomum. IV: de poros. V ocorre raramente. VI é obtida na adsorção de gases nobres em sólido uniforme (Teixeira et al., 2001).

Foram realizadas as análises BET da amostra natural no Laboratório de Físico-Química Mineral e Catálise (Lafqminc) do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará (UFC) com amostras tratadas por degaseificação com equipamento ASAP 2020, Micromeritics, a uma temperatura de 350°C. O adsorbato: Nitrogênio, sob as seguintes condições: Faixa de análise (P/P0): 0,06 – 0,997, rampa: 10°/min e tempo de amostragem: 900 min.

Após os procedimentos iniciais de caracterização das argilas, as amostras (pastilha) de argila bentonita pilarizada impregnada com Ag⁺ e Au⁺ foram levadas ao Laboratório de Biogeoquímica Costeira do LABOMAR-UFC da Universidade Federal do Ceará para serem testadas em sua capacidade de remoção do Hg de fluxos gasosos.

3.4. AVALIAÇÃO DAS ARGILAS PRODUZIDAS PARA RETENÇÃO DE Hg

3.4.1. Detecção de Hg de fluxo gasoso

O mercúrio foi determinado por fluorescência (FAS) ou absorção atômica (AAS) (ISO6978-1:2003(E) 2003) que são os métodos mais atuais e reconhecidos para determinação de mercúrio gasoso, utilizando-se, durante o passo de amostragem, o passo de pré-concentração por amalgamação em ouro ou platina, em condições de pressão atmosférica para a faixa de análise de 0,01 a 100 µg/m³ (ISO6978-2:2003-2004). Assim, a detecção final de mercúrio foi feita pelo equipamento da marca Tekram model 2537 (FAS) e pelo analisador de mercúrio Lumex RA 915+ (AAS) (Aeschliman et al, 1999).

A técnica de FAS é frequentemente a mais usada por apresentar melhores sensibilidades, especificidade e linearidade. Interferentes em detectores de FAS são menos importantes que na AAS, devido a maior seletividade do método. O fenômeno denominado “quenching” é o principal mecanismo de interferência negativo para a FAS. Neste fenômeno, os átomos de mercúrio excitados colidem com outros componentes, especialmente oxigênio e assim não emitem fluorescência (Aeschliman et al, 1999) (**Figura 3.8.**). Na FAS, a amostra é carregada para uma célula de quartzo dentro da qual é irradiada por uma lâmpada de mercúrio de radiação 253,65 nm. Os átomos de mercúrio elementar presentes sejam excitados e assim possa ser detectada a radiação associada a este fenômeno. A intensidade desta radiação é diretamente

proporcional à quantidade de mercúrio elementar presente na cubeta. Já que apenas átomos de mercúrio irão fluorescer a esse comprimento de onda é natural maior seletividade deste método comparado a outros. A amostra gasosa é direcionada ao detector pelo gás de arraste, o argônio. O efeito de quenching é eliminado do sistema no passo de pré-concentração.

Neste trabalho os procedimentos de rotina na detecção do Hg foram realizados no laboratório de Biogeoquímica Costeira do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará.

O sistema analítico do laboratório, um fluxo de argônio conduz o Hg dessorvido do sistema em teste ao detector de fluorescência (**Figura 3.9.**). O aquecimento para a liberação do mercúrio amalgamado é conseguido com uma resistência feita de liga metálica de Níquel-Cromo. O processo de detecção é constituído de dois cartuchos ligados em série.

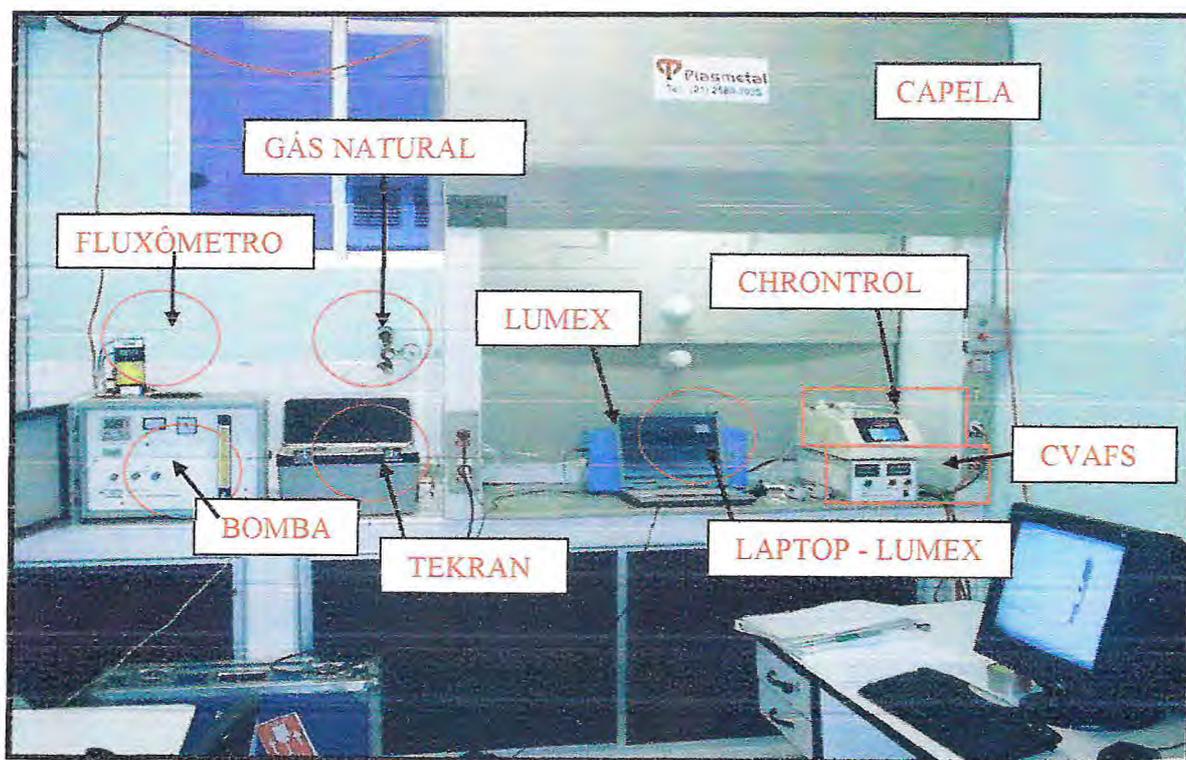


Figura 3.8. - Visão geral dos equipamentos de medição de Hg por fluorescência e absorção usados nos testes de retenção de Hg.



Figura 3.9. - Sistema analítico de dessorção e detecção com detector de fluorescência Tekran 2500.

Na primeira etapa, o Hg é termodessorvido do cartucho e em teste com a argila produzida em uma segunda etapa, o Hg segue através de tubo de teflon até o segundo cartucho analítico conduzido por fluxo de gás inerte que ao ser aquecido libera o mercúrio que será transportado para o detector de fluorescência. O sistema analítico de detecção final do mercúrio gasoso foi calibrado pelo método do vapor saturado de mercúrio e os dados obtidos foram analisados pelo programa data coletor (Almeida et al, 2008). A injeção de vapor saturado de mercúrio foi feita, com auxílio de uma micro-seringa, em linha de argônio, e pré-concentração em cartucho analítico tradicional de ouro. O limite de detecção absoluto foi de 0,09 ng para o detector de fluorescência Tekran e 0,1 ng para o detector de absorção atômica Lumex-Ra915+.

Este limite de detecção foi obtido a partir da relação entre três vezes o desvio padrão da curva de calibração obtida após sucessivas injeções de concentrações conhecidas na linha analítica de Hg vapor estimado por:

$$S_{y/x} = \{(y_i - y)^2 (n - 2)^{-1}\}^{1/2}$$

e a inclinação da linha de regressão da curva de calibração para a faixa de 0,2 – 2,0 ng de Hg. A pressão de vapor de mercúrio como função da temperatura conhecida é expressa pela equação:

$$Hg^0 \left(\frac{pg}{\mu L} \right) = \frac{A}{T} \times 10^{-\left(-B + \frac{C}{T} \right)}$$

onde T é temperatura em K, A = 3216522,61, B = 8,134459741 e C = 3240,871534 (Almeida, 2008).

3.4.2. Preparação dos cartuchos testes

As argilas naturais e modificadas foram estocadas em um tubo de teflon d e ¼ " de espessura e 7 cm de comprimento. A 2,5 cm de uma extremidade foi feito um estrangulamento para acomodação de uma pequena quantidade de lã de vidro (**Figura 3.10.**).

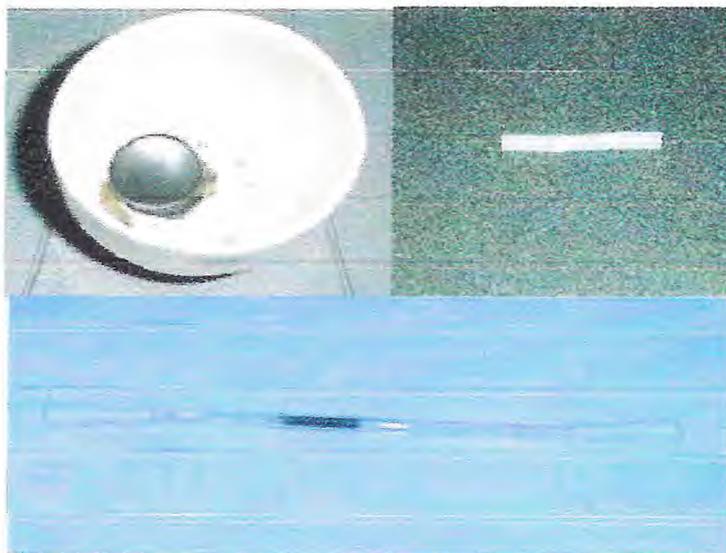


Figura 3.10. - Argila impregnada com prata na forma de pastilha (à esquerda superior), cartucho preenchido com argila com prata para teste de retenção sem aquecimento, (à direita superior) e Cartucho de argila impregnada com prata (abaixo) para testes de dessorção e detecção do Hg retido.

O material foi fragmentado e colocado em um tubo de quartzo denominado *cartucho teste* que foi preenchido com grânulos da argila até aproximadamente 1 cm, e fechado com mais uma pequena quantidade lã de vidro. O cartucho foi acoplado ao sistema analítico, em linha, com fluxo de argônio estabilizado a 80 mLmin^{-1} (Almeida et al, 2008). (Figura 3.11.).

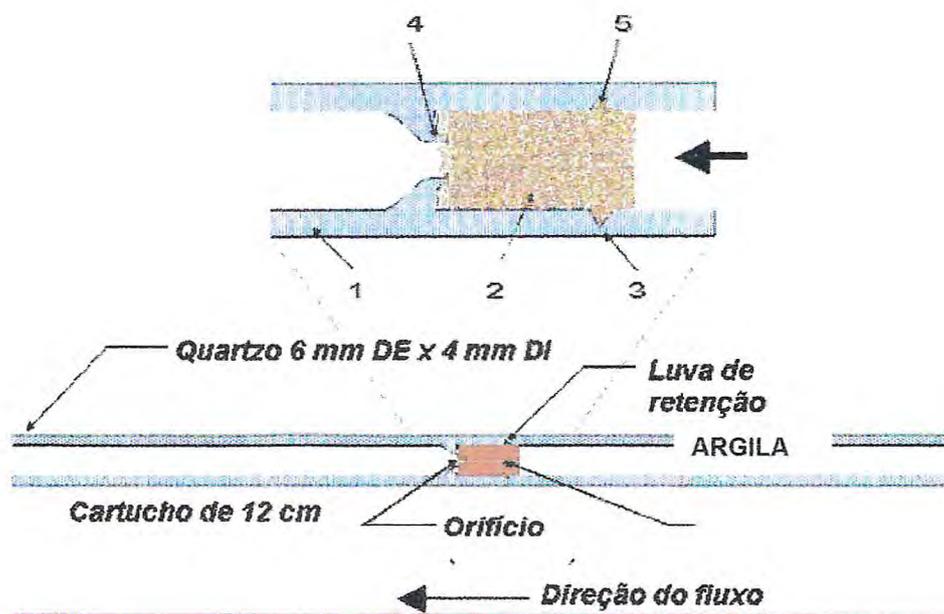


Figura 3.11. – Esquema do cartucho de amostragem para os testes de retenção de Hg.

3.4.3. Teste de retenção de Hg pelas argilas produzidas

Após a calibração do equipamento foram feitos os testes de adsorção e desorção quantitativa de Hg pelas argilas produzidas.

Adições-padrões de vapor saturado de Hg^0 em fluxo de argônio de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foram injetadas no sistema para avaliar a capacidade de adsorção de Hg^0 pelas argilas na primeira etapa. Na segunda etapa, o cartucho teste é retirado e o analítico é aquecido a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para a verificação se houve passagem de Hg pelo cartucho teste (Figura 3.12.).

Qualquer Hg^0 não retido no cartucho em teste foi revelado pela adsorção e posterior detecção de Hg^0 do cartucho analítico.

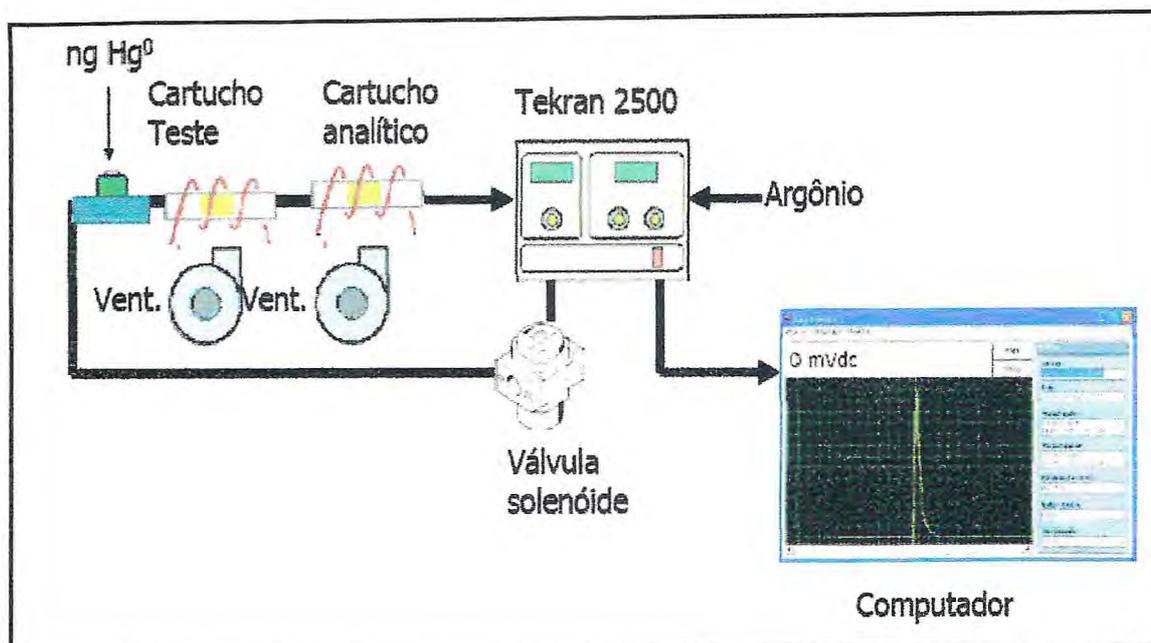


Figura 3.12. – Sistema para avaliação do cartucho teste.

Foram inicialmente testados mediante a injeção de vapor de Hg^0 os cartuchos sem preenchimento, de ouro; contendo amostra natural de argila; e com as amostras homoionizadas em sódio, intercalada e pilarizada. Para estes testes foram feitas duas injeções de 100 μL de vapor saturado a 27° C, o que equivale 2,33 ng de Hg^0 . Todo vapor não retido pela argila em teste foi imediatamente direcionado para o cartucho analítico de ouro puro e detectado. Os resultados destes testes que serão posteriormente comentados mostraram a necessidade de funcionalização das argilas para a retenção seletiva de mercúrio gasoso. Desta forma, foram produzidas as argilas pilarizadas e impregnadas com prata ou ouro.

A Interação entre argilas pilarizadas e Ag^+ é mais efetiva que entre outros materiais e o metal citado é capaz de amalgamar efetivamente com o Hg elementar como mostraram os testes realizados. Embora outros autores que usaram ouro e prata já tenham afirmado que o ouro é melhor coletor de mercúrio de fluxos gasosos que a prata, argumentam que a prata tem eficiência comprometida pelos teores de enxofre que podem estar contidos nestes fluxos. Tal afirmativa não se

verificou plenamente nos ensaios deste trabalho onde ouro e prata foram funcionalizadas em argilas pilarizadas (Aeschliman et al, 1999).

A argila pilarizada com prata foi testada através de triplicatas de adições padrões de vapor de mercúrio a linha analítica de 0,2; 0,9 e 1,8 ng, em fluxo de argônio de 80 mLmin⁻¹. Estes valores foram comparados estatisticamente aos valores correspondentes da curva de calibração realizada no sistema tradicional analítico através do teste estatístico U de Mann-Whitney.

A argila pilarizada e impregnada com ouro foi testada a partir de adições padrões de vapor de mercúrio a linha analítica de 1,556 ng, em fluxo de argônio de 80 mLmin⁻¹.

O breakthrough (transbordamento) de um adsorvente gasoso é definido como 5% da quantidade de analito que não é coletado pelo adsorvente. Neste caso, é quando 5% do mercúrio não coletado no primeiro cartucho de amostragem passou para o segundo cartucho do sistema analítico (Sallsten; Nolkranz, 1998).

O breakthrough fornece a partir de que volume amostrado a capacidade do cartucho amostrador é ultrapassada deixando a coleta de ser representativa, para um dado teor de Hg no fluxo gasoso.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Argilas naturais

4.1.1. Resultado da difratometria de raios X

A amostra estudada foi caracterizada como material cristalino evidenciado pelas reflexões verificadas no difratograma de raios em posições compatíveis com análises descritas por outros autores (Lantenois et al, 2008; Oliveira, 2004).

No difratograma com o 2 θ até 70° foi possível determinar que a argila estudada é do tipo esmectita dioctaédrica, posto que o pico 060 visto no difratograma em d igual a 1,49 Å típico destas argilas (Lantenois et al, 2008; Oliveira, 2004) (**Figura 4.1.**).

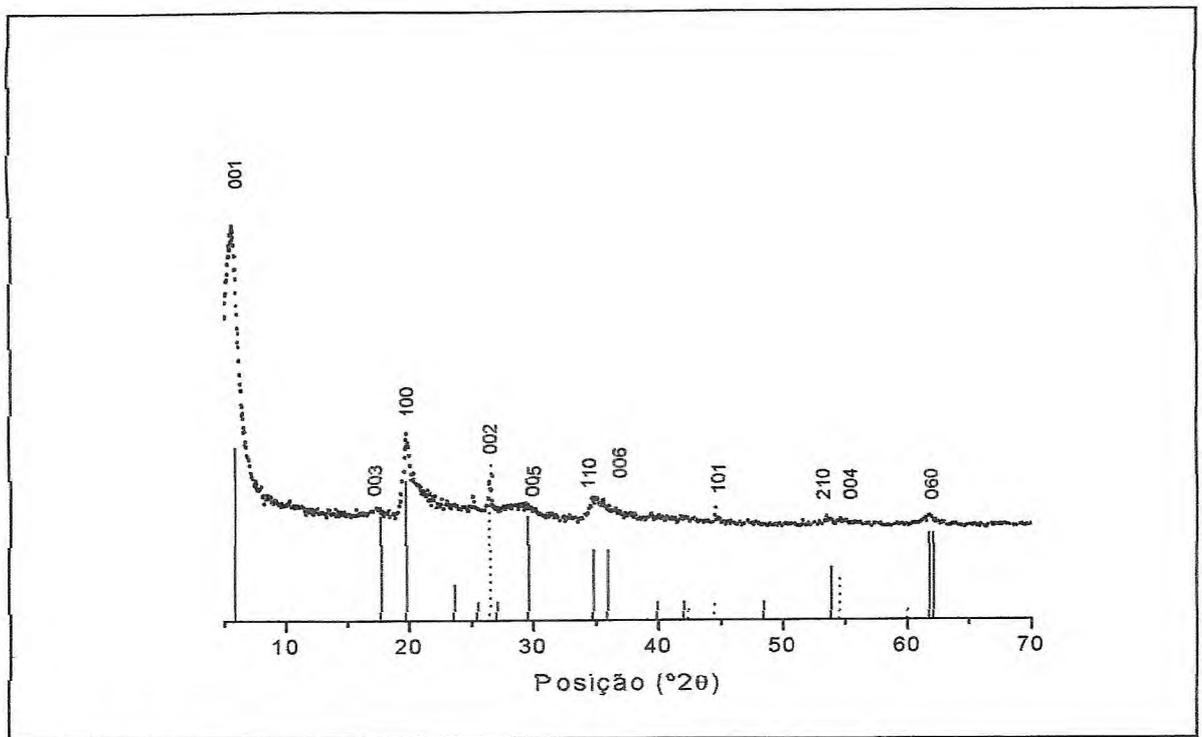


Figura 4.1. – Difratoograma de raios X após refinamento pelo método de Rietveld da Montmorilonita Natural: A – Experimental: Real (—), calculado(---)padrão montmorilonita e (.....) padrão quartzo(.....).

Através desta técnica foram identificados dois minerais: quartzo e a montmorilonita, entretanto pode-se observar a presença de quartzo em MEV. A montmorilonita é o mineral predominante na mistura. Entretanto, deve-se ressaltar que diversos autores identificam a existência de múltiplas fases minerais ocorrentes como *minerais acessórios* constituintes das bentonitas locais tais como: micas, calcita, dolomita, de sulfeto de ferro além de óxidos de cálcio, magnésio e potássio (Frederico, 2008).

4.1.2. Fórmula empírica da argila natural a partir da análise química total

Os resultados obtidos na análise química referem-se aos elementos pesquisados na forma oxida e principalmente aquelas espécies químicas relacionadas à estrutura das argilas e as propriedades específicas importantes neste trabalho (Santos et al, 2007; Moura, 2007; Oliveira, 2004; Gomes, 2002; Sousa Santos, 1989; Gomes, 1986).

Os principais componentes das montmorilonitas determinados foram os óxidos, principalmente a alumina e sílica que compõem 26,2 e 60,2% nas amostras naturais, mostram que esta argila não é altamente aluminosa já que não possui aplicações refratárias. O conteúdo de SiO_2 obtido em análise química das amostras é devido a presença de silicatos e sílica livre. A sílica livre é responsável pela redução da plasticidade e pela baixa retração linear destas argilas (**Tabela 4.1.**). Diversos minerais de ferro são encontrados nas argilas: hematita, magnetita, limonita, lepitocrocita, goetita e pirita. A presença destes minerais ferruginosos confere a estes materiais cores de argila queimada e a redução da refratariedade. Com 1 % de óxidos ferruginosos a cor das argilas é amarela, e intensifica-se à medida que os teores de ferro aumentam. (op. cit).

Os dados obtidos na tabela 4.1. mostram que a relação Si/Al é 2:1. A relação Si/Al encontrada condiz com argilas esmectitas que apresentam camadas octaédricas de Al^{3+} ou Mg^{+2} com OH^- ou O^{2-} situadas entre camadas tetraédricas de Si^{2+} . Assim exibem carga elétrica residual negativa devido ao isomorfismo onde íons de alumínio são substituídos por íons de magnésio ou ferro. Esta carga preferencial negativa típica explica a propriedade das esmectitas em adsorver cátions, fato que contribui com objetivos deste trabalho (Moura, 2007; Pergher, 2005; Oliveira, 2004).

A análise indicou a presença de CaO e MgO nas amostras naturais em teores de 2,5 e 4% respectivamente. Estes valores são esperados na montmorilonita natural onde ocorrem como íons trocáveis ou na composição de minerais outros como: calcita, dolomita, magnesita, etc. Na_2O e K_2O encontrados em pequenas quantidades geralmente são participantes de feldspatos, micas ou cátions trocáveis e como a montmorilonita é um argilomineral que por diagenese formou-se a partir deste mineral tais teores são esperados. O teor de matéria orgânica não foi quantificado neste trabalho, mas a sua presença verificou-se remoção da mesma quando as argilas adquirem a cor clara típica destes processos de remoção da matéria orgânica. A presença de matéria orgânica explica o caráter plástico devido à presença de ácidos húmicos que agem como colóides hidrofílicos das partículas de argilominerais e também tem muita influencia na capacidade de troca catiônica. A estrutura da argila estudada revela que a fórmula química esperada da montmorilonita estudada neste trabalho é $\text{Ca}_{0,20}\text{Na}_{0,11}\text{Fe}(\text{Al}_{1,46}\text{Mg}_{0,54})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

4.1.3. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da argila natural

A natureza heteroiônica da montmorilonita natural foi evidenciada pela CTC que apresentou Al^{3+} ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Na^+ , K^+ e Fe^{3+} igual a 96,5 meq de CTC total para 100g de argila (**Tabela 4.1.**), e justifica o tratamento de homoionização catiônica a ser realizado antes da intercalação com íon de Keggin posto que a heterogeneidade do material tende a influenciar negativamente nas propriedades cristalográficas da amostra pilarizada (Moura, 2007; Oliveira, 2004).

Os valores parciais obtidos para o material estudados concordam com os observados na literatura. As argilas são classificadas como naturais e o elevado teor de cátions presentes confere natureza alcalina a estas amostras (Moura, 2007; Oliveira, 2004)

Tabela 4.1. - Capacidade de troca de cátions (CTC) determinada pelo método EMBRAPA do KCl para a bentonita (Montmorilonita) de cor cinza que analisou os íons Al^{3+} , Ca^{2+} , e Mg^{2+} trocáveis.

Método	Espécie analisada	CTC (mEq / 100g)	
		Parcial	Total (por carga)
Mont 0 (natural)	Al^{3+}	5,94	17,8
	Mg^{+2}	17,11	34,2
	Ca^{+2}	5,75	11,5
	Na^+	5,2	5,2
	K^+	1,1	1,1
	Fe^{3+}	8,9	26,7
CTC TOTAL		96,5 mEq / 100g	

O valor obtido de CTC parcial determinou valores próximos aos resultados obtidos pelo método do acetato de amônio (CTC total). A CTC total concordou com os dados obtidos na literatura que atribuem a estas argilas valores de CTC total entre 80 e 150 meq/100 g de amostra. Os argilominerais deste grupo (esmectitas) são possuidores dos maiores valores de CTC entre os minerais só ultrapassado pelas zeólitas (Frederico, 2008; Moura, 2007; Oliveira, 2004; Gomes, 2002).

4.1.4. Potencial zeta (PZC)

O potencial zeta neste trabalho foi observado de forma indireta pela medição do pH de argila em solução de NaCl conforme descrito na metodologia. Entretanto, outros trabalhos têm reportado sobre a relação entre o potencial hidrogeniônico e o potencial zeta. A conclusão é de que as medidas são inversamente proporcionais de tal forma que à medida que o pH da solução aumenta os valores de PZC diminuem (Kosmulski et al, 2006; Dinger, 2006). O potencial zeta foi determinado em seguidas medidas até pH constante (**Figura 4.2.**).

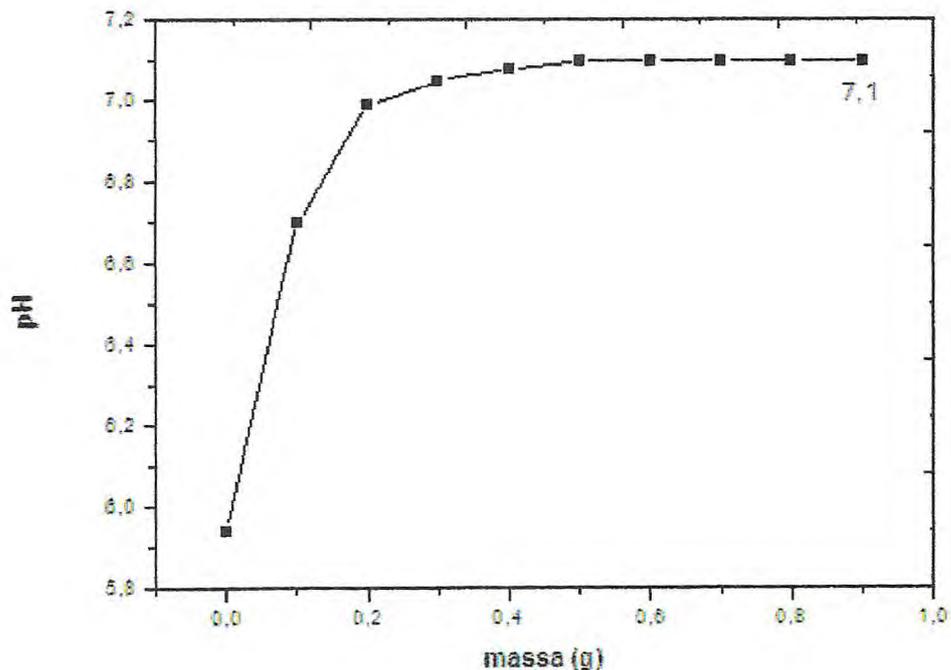


Figura 4.2. - Medidas de massa de argila versus pH da bentonita natural (Montmorilonita).

A estabilização da solução em pH 7,1 indica o surgimento de uma dupla *camada elétrica* e substituições dos cátions Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ e Al^{3+} . Em função da natureza ligeiramente básica da argila, usou-se um intercalante ácido, a solução oligomérica composta predominantemente pelo íon de Keggin- ($\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{+7}$).

4.1.5. Matéria Orgânica

Diversos autores afirmam a necessidade da remoção da matéria orgânica como condição importante na otimização do processo de intercalação e pilarização das amostras que gera materiais mais estáveis que aqueles formados a partir de amostras naturais. A matéria orgânica em geral encontra-se associada a água e assim tem a ver com a capacidade de hidratação deste materiais. Esta é uma variável importante posto ser a água um interferente importante na caracterização e no tratamento destas argilas (Moura, 2007; Mikutta et al, 2005 Oliveira, 2004). Nos espectros de Infravermelho a presença da matéria orgânica nas amostras naturais foi verificada em $2920\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$ na região de estiramento de C-H dos alcanos ($3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$) na montmorilonita natural (Figura 4.3.).

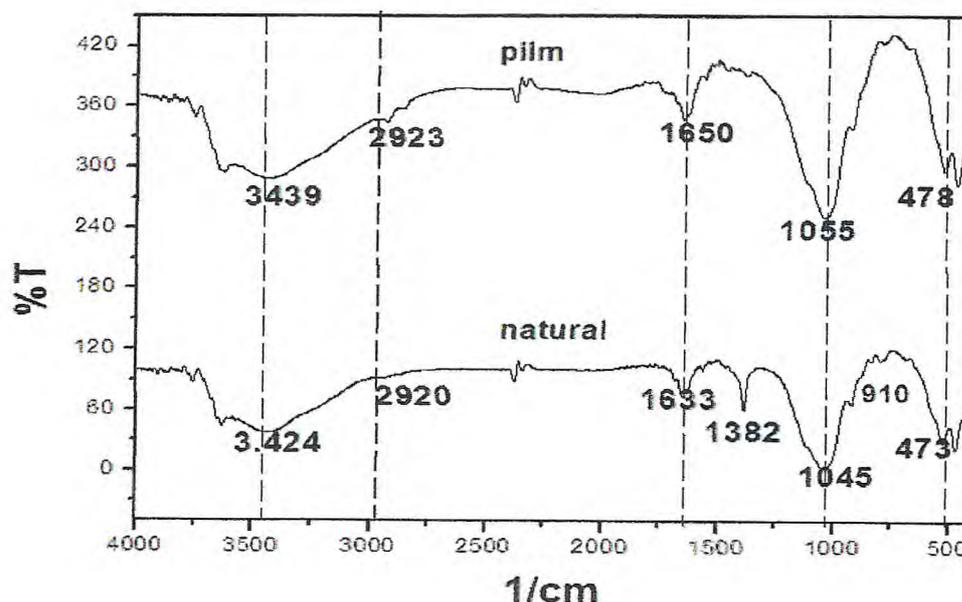


Figura 4.3. – Espectro de infravermelho da bentonita natural (Montmorilonita) e pilarizada.

Como se pode observar as amostras naturais exibiram a banda característica da *matéria orgânica* enquanto as amostras pilarizadas não a apresentam, ainda nota-se nas amostras pilarizadas (pilm) a ausência da banda em 1382 cm^{-1} referente ao estiramento CH de alcanos.

4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão da Montmorilonita das amostras naturais (SEM/TEM)

A análise das amostras por microscopia eletrônica possibilitou uma visão geral de distribuição das partículas (Figura 4.4.).

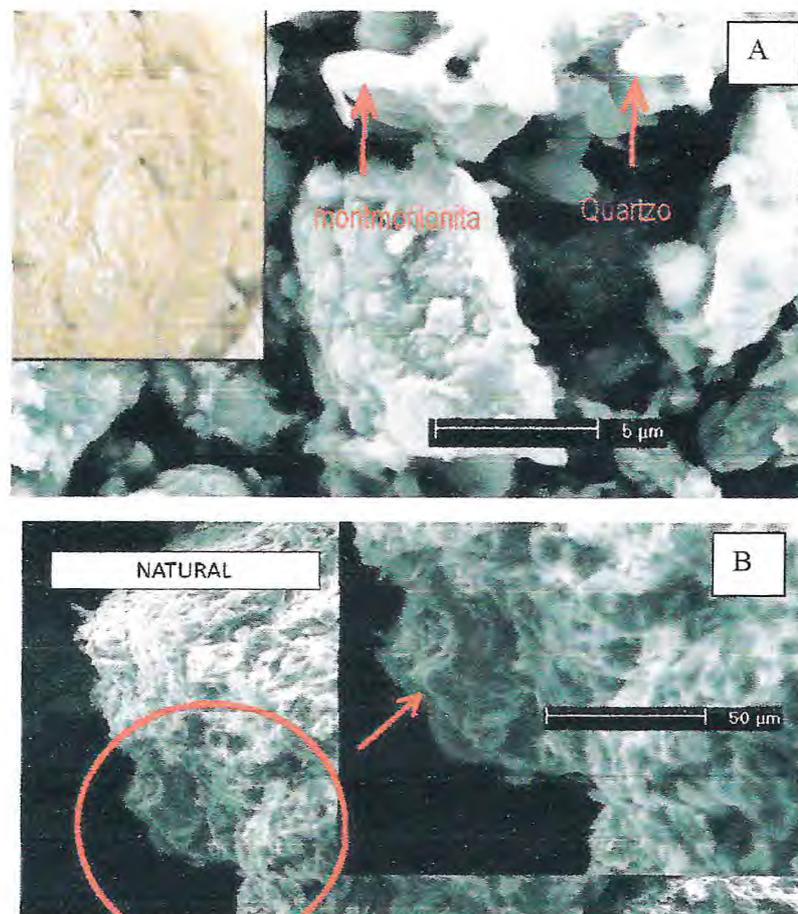


Figura 4.4. – Micrografia Eletrônica de Varredura da Montmorilonita (10.000x): A) Natural macroscópica e aumento 10.000X; B) lamelaridade da argila natural em aumento de 1000 X.

A análise revelou a presença de cristais em tamanhos e formas heterogêneas distribuídas de forma pouco homogênea, algumas se mostram lamelares e verificou-se ainda a ocorrência de camadas e cavidades típicas do material natural que apresenta macro e mesoporosidade e é constituído por aglomerados de perfil irregulares ora nas formas lamelares presentes ora em empilhados destas lamelas (tactóides) isolados ou associados entre si em aglomerados de diversas dimensões (Silva et al, 2006). A observação das lamelas argilosas permite deduzir a região de fixação de elementos e compostos de interesse neste trabalho.

A aparência de aglomerado da bentonita natural deve-se ao fato destas argilas serem de difícil filtração, formam com a água uma suspensão gelatinosa de secagem muito lenta que geram aglomerados grandes e coesos depois de seca, e mesmo após a secagem é rápida a capacidade de rehidratação destas argilas. A visualização destas estruturas permite compreender a alta capacidade de hidratação destes materiais o que já havia sido discutido como resultado de outras técnicas analíticas. A cor das argilas naturais e modificadas é um importante aspecto a ser discutido. Esta característica macroscópica pode ser observada em trabalhos anteriores (Guimarães et al, 2006). Variações nas cores das argilas naturais quando pilarizadas e impregnadas são comuns.

A remoção da matéria orgânica, por exemplo, em argilas cinza costuma mudar a cor da argila natural para cores mais claras e o processo de intercalação/pilarização costuma dar as argilas tons mais claros que vão de cinza a bege. Sabe-se que a impregnação de metais na estrutura das argilas modifica sua cor natural e que a cor apresentada após a impregnação é função direta do diâmetro das partículas do impregnante dependendo da forma como ocorre a absorção de luz por estas partículas dentro dos poros e canais das argilas. Assim, macroscopicamente é possível avaliar superficialmente a interação entre o substrato argiloso e o metal impregnado (Yaohui et al, 2009).

A observação desta característica: a mutação das cores das argilas mediante a mudança de condições físicas e ou químico a que o material foi submetido é importante de modo geral, entretanto deve-se ressaltar que os autores citados não fazem alusão a quaisquer modificações estruturais sofridas pelas argilas na sua mudança de cor, presumindo-se que o material mantém suas características mais íntimas o que é importante no objetivo principal deste trabalho. Posteriormente, nos

testes de adsorção será discutido sobre o efeito da modificação da cor das amostras durante os testes para a remoção de Hg de fluxos gasosos.

O hábito lamelar e a ocorrência de uma clivagem basal perfeita dos minerais argilosos constituem fatores importantes na plasticidade aliados a clivagem basal perfeita. As argilas esmectíticas de modo geral, apresentaram partículas lamelares de perfil irregular, contorno mal definido tendendo a agregação em aglomerados de placas finas.

4.1.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho das amostras naturais (FT-IR)

Por FT-IR, pode-se verificar a existência de dois grupos de hidroxilas: as externas e internas. Na região entre 3695 e 3655 cm^{-1} as absorções que apareceram como bandas largas são referentes ao estiramento das hidroxilas externas (livre da superfície interna, $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$) e em 3626 cm^{-1} das hidroxilas octaédricas internas ($\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$), todas pertencentes à camada octaédrica e das moléculas de água ligadas aos cátions interlamelares destas argilas (**Figura 4.5.**).

As hidroxilas da superfície interna estão voltadas para as cavidades interlamelares. Entre 1679 e 1652 cm^{-1} tem-se bandas de deformação δ H-O-H da água absorvida e devido à forte interação O-H, que propicia a manifestação de acidez destas argilas. As diversas OH estruturais da camada octaédrica e a água adsorvida na superfície ou interlamelar conferem a elevada capacidade de hidratação observáveis nos espectros das argilas naturais (Moura, 2007; Oliveira, 2004)

De fato a estrutura apresentada pelo espectro da argila natural e modificada revelou um material argiloso com grande capacidade de hidratação tanto nos planos das argilas como entre moléculas em ligações de hidrogênio.

A presença da matéria orgânica foi denotada pelas bandas de estiramentos C-H de alcanos entre 3000 e 2840 cm^{-1} , assim indica a necessidade da remoção desta em favor de melhor rendimento no processo de tratamento da argila natural como visto em outras avaliações deste trabalho (op.cit.).

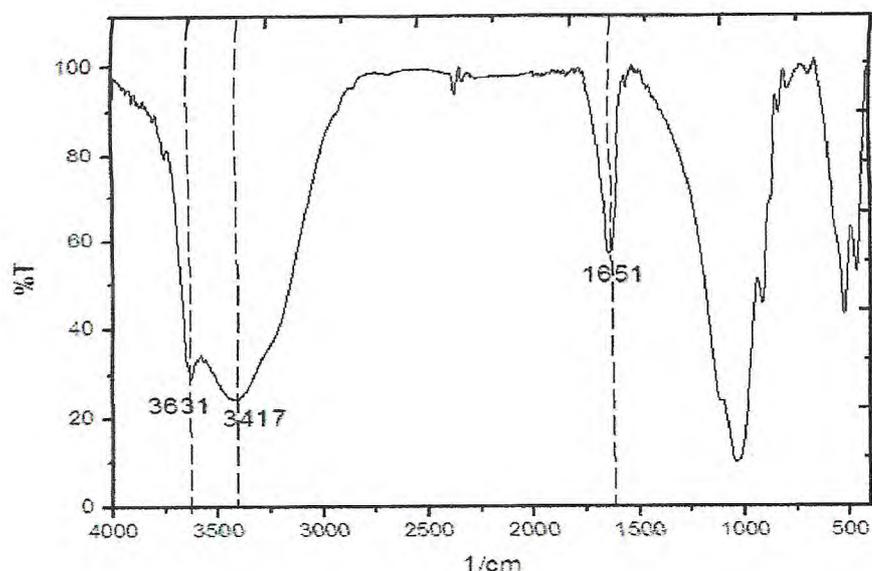


Figura 4.5. - Espectro de infravermelho da montmorilonita (bentonita) natural estudada evidenciando as bandas do espectro associadas à capacidade de hidratação deste material.

Entre 1150 e 960 cm^{-1} foram observadas vibrações de estiramento Si-O e entre 960 e 550 cm^{-1} vibrações das deformações δ R-O-H dos grupos octaédricos (R = íons alumínio, ferro ou magnésio).

Próximo a 918 cm^{-1} ocorreram bandas de estruturas dioctaédricas observáveis nas argilas em geral, exceto na vermiculita. Em 550 cm^{-1} observou-se vibrações no plano dos íons octaédricos e seus oxigênios adjacentes (op. cit.). Foram ainda observadas bandas em 470,63 e 528,5 cm^{-1} associadas à presença da ligação Si-O-Si, em 696,3; 794,67 e 835 cm^{-1} associadas a presença de SiO_2 , em 918,12 cm^{-1} relacionada a ligação Al-OH dos octaedros estruturais das argilas, e duas bandas em 1114 e 1043 cm^{-1} associadas ao estiramento na ligações SiOAl (Frederico, 2008; Moura, 2007; Oliveira, 2004).

Na pilarização, amostras naturais foram modificadas estruturalmente alterando posições de átomos e ligantes, por isto a banda de absorção da montmorilonita sódica em 3424 cm^{-1} passou a valores maiores na amostra pilarizada em 3430 cm^{-1} de forma que ligações de hidrogênios interlamelares foram destruídas na pilarização (**Figura 4.6.**).

As bandas de absorção em 473 e 478 cm^{-1} tanto nas argilas naturais quanto nas pilarizadas referem-se à ligação Si-O-Si, em 696,3; 794,67 e 835

cm^{-1} associadas a SiO_2 e estas bandas estão relacionadas à acidez de Bronsted típica das argilas, enquanto a acidez de Lewis está associada aos pilares de óxido de alumínio. Em $918,12 \text{ cm}^{-1}$ tem-se a ligação Al-OH dos octaedros da estrutura das argilas, em 1114 e 1043 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação Si-O-Al. Em 1640 cm^{-1} e 3630 cm^{-1} das OH componentes das estruturas da bentonitas e do estiramento das pontes de hidrogênio interlamelares OH—H. (Oliveira, 2004)

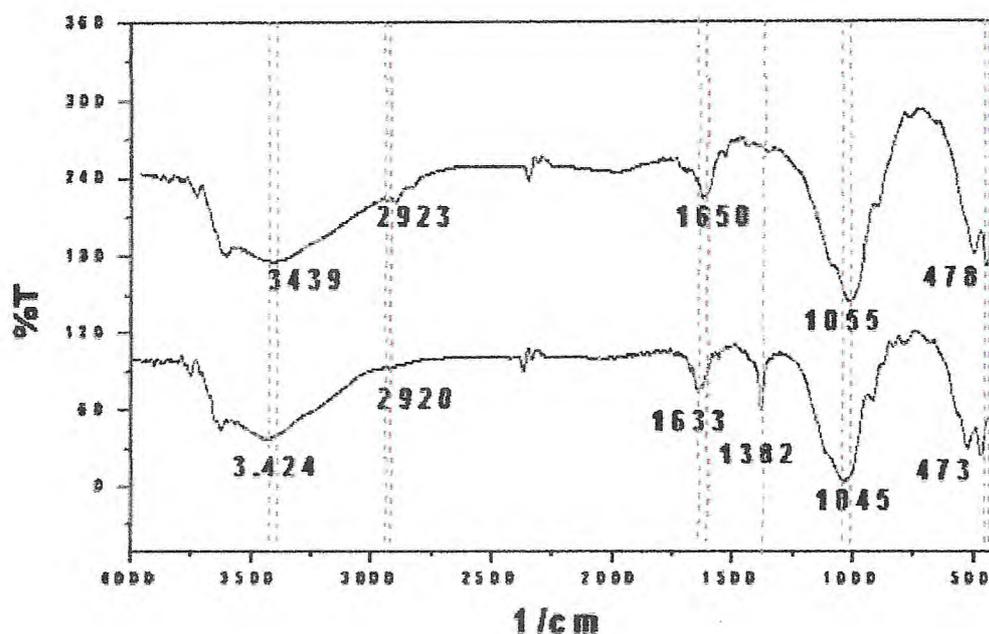


Figura 4.6. - Espectro de infravermelho da montmorilonita natural (Mont 0-superior) e da amostra pilarizada (Mont 6-inferior).

Notável ainda foi a diminuição da banda ligada a água nas argilas pilarizadas em relação às naturais que ocorre devido a calcinação do material e remoção da matéria orgânica que contribui para a adsorção catiônica e hidratação.

As amostras apresentam espectros similares salvo no que se refere a redução da banda associada à matéria orgânica ao compararem-se amostras naturais e tratadas.

4.1.8. Área superficial (BET)

A análise superficial da montmorilonita natural estudada relevou ainda a mesoporosidade (isoterma do tipo IV) predominante no material, comprovada

pela presença de histerese mostrada na isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da argila natural o que *concorda* com os resultados obtidos para a mesma argila em outros trabalhos. (Guimarães et al, 2006) (Figura 4.7).

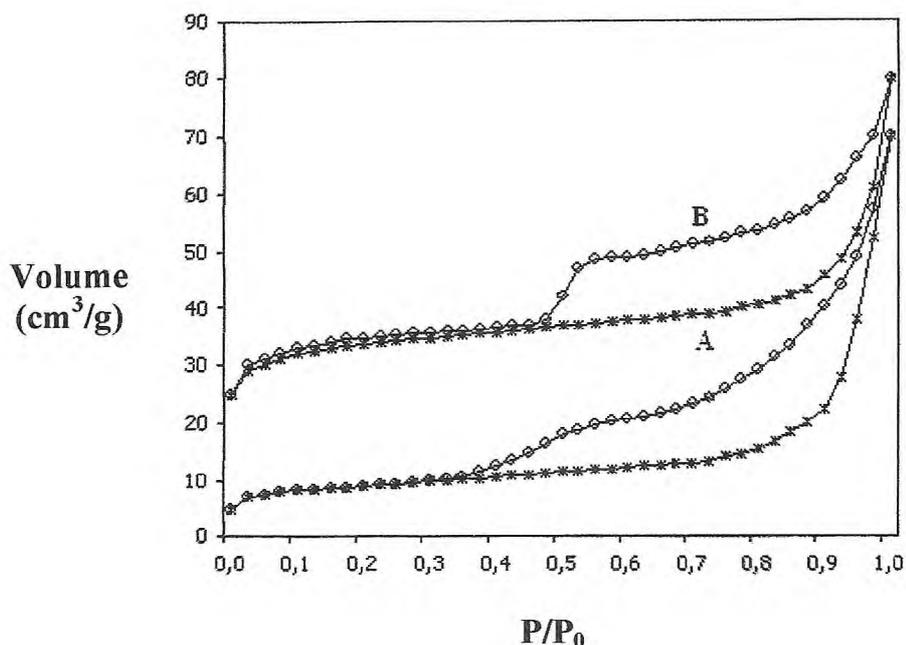


Figura 4.7. - Isotherma de adsorção-dessorção. A – montmorilonita natural; B – montmorilonita pilarizada.

A área superficial das argilas naturais e pilarizadas foi respectivamente $100,32$ e $164,78 \text{ m}^2/\text{g}$ (modelo BET) e de $136,15$ e $185,26 \text{ m}^2/\text{g}$ (modelo Langmuir) o que denota o aumento da área superficial promovido pelo processo de pilarização a que foram submetidos às argilas naturais. O volume total de poros também aumentou passando de $66,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ nas argilas naturais para $88,63$ nas argilas pilarizadas (Figura 4.8).

Este fato é positivo no que se refere à obtenção do material esperado a ser impregnado com ouro e prata para a remoção de Hg^{2+} de gás natural posto que com o aumento da área tem-se também um aumento da adsorção do material.

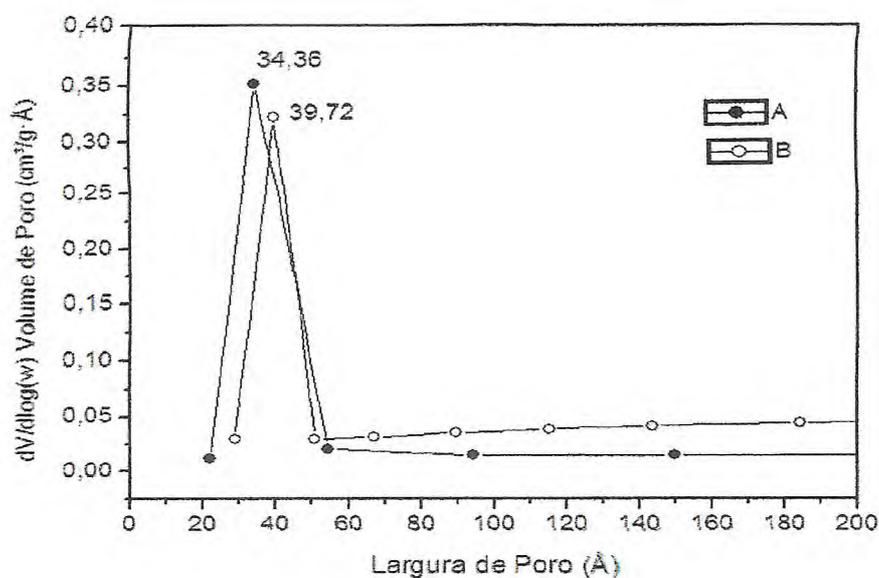


Figura 4.8. – Largura de poro das argilas naturais e pilarizadas.

O processo de pilarização mostrou a formação de um material com uma distribuição de poros mais homogênea.

4.2. – Modificação Estrutural e Química das Argilas

Os processos de homoionização, intercalação e pilarização envolveram em algum nível modificações na estrutura das argilas no que se refere a mudança na distância interplanar das mesmas. O aumento na adsorção de Hg^{2+} em argilas funcionalizadas foi devido à funcionalidade do ligante, no caso a Ag e o Au impregnados na argila, reconhecidos pela capacidade de amalgamação com o Hg.

4.2.1. Homoionização

O enriquecimento em sódio obtido pela homoionização conforme descrito anteriormente não modificou a estrutura das argilas, porque melhorou a distribuição do oligômero durante a pilarização das amostras. Este fato foi confirmado pela menor largura a meia altura e maior deslocamento do pico de difração das amostras intercaladas oriundas das argilas homoionizadas pelos dois métodos usados. (Moura, 2007).

Assim, a homoionização se constituiu em um passo importante na produção de argilas pilarizadas mais estáveis e com maior capacidade de retenção, principalmente pelo fato de colocar nos interstícios e lamelas das argilas os mesmos íons assim conduziu a uma homogeneidade no espaçamento interno das mesmas. Os aspectos discutidos acima por si justificaram a necessidade deste tratamento inicial de modificação das argilas naturais. Como descrito anteriormente existem diversas técnicas de homoionização de argilas na literatura (Moura, 2007; Tejedor, 2001).

Neste trabalho dois métodos foram utilizados: o método da diálise e o denominado como batelada conforme descrito pela literatura de referência. (Moura, 2007).

4.2.1.1. Diálise

A melhor cristalinidade das amostras homoionizadas com íons Na^+ por diálise permitiu decidir por estas como as amostras a serem intercaladas com o oligômero (Figura 4.9.).

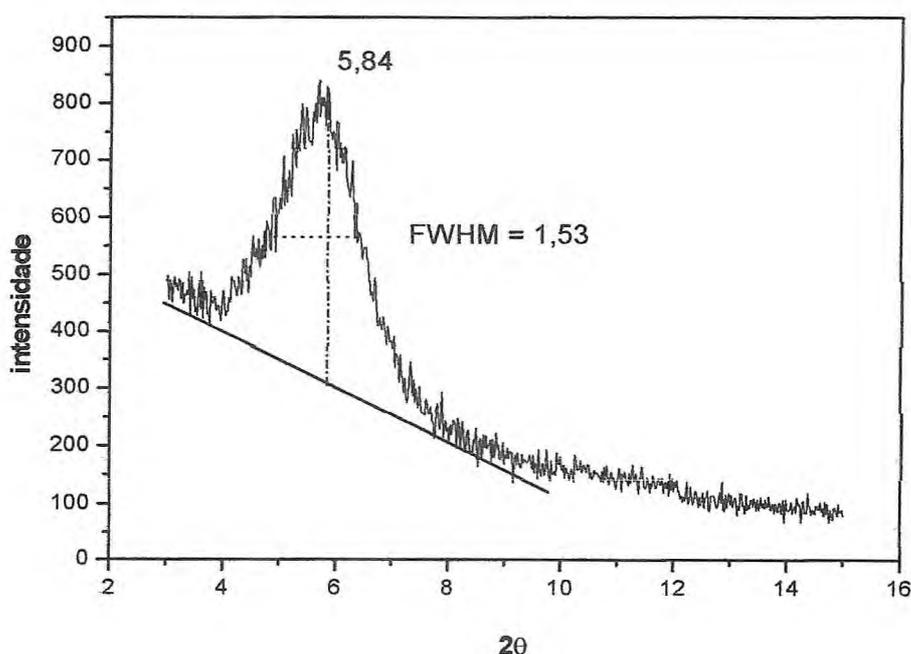


Figura 4.9. - Difratograma de raios X para a montmorilonita da argila homoionizada pelo método de diálise.

O pico de difração com 2θ em $25,68^\circ$ (equivalente a $15,6 \text{ \AA}$) mostrado no difratograma das argilas homoionizadas em sódio pelo método da diálise, apresentou menor largura a meia altura que as demais amostras naturais, sem matéria orgânica e homoionizadas por batelada, o que nos permite deduzir que esta amostra apresentou melhor cristalinidade que as demais. Posteriormente, em testes de adsorção de mercúrio em fluxos gasosos também se chegou a mesma conclusão sobre a melhor eficiência das argilas homoionizadas em sódio por diálise em relação às homoionizadas pelo método de batelada, como será discutido a seguir. Assim optou-se por argilas pré-tratadas desta forma (diálise) como material a ser intercalado com o íon de Keggin e pilarizado.

4.2.1.2. Batelada

O método de batelada usado na homoionização em sódio foi descrito na seção metodologia deste trabalho (Figura 4.10.).

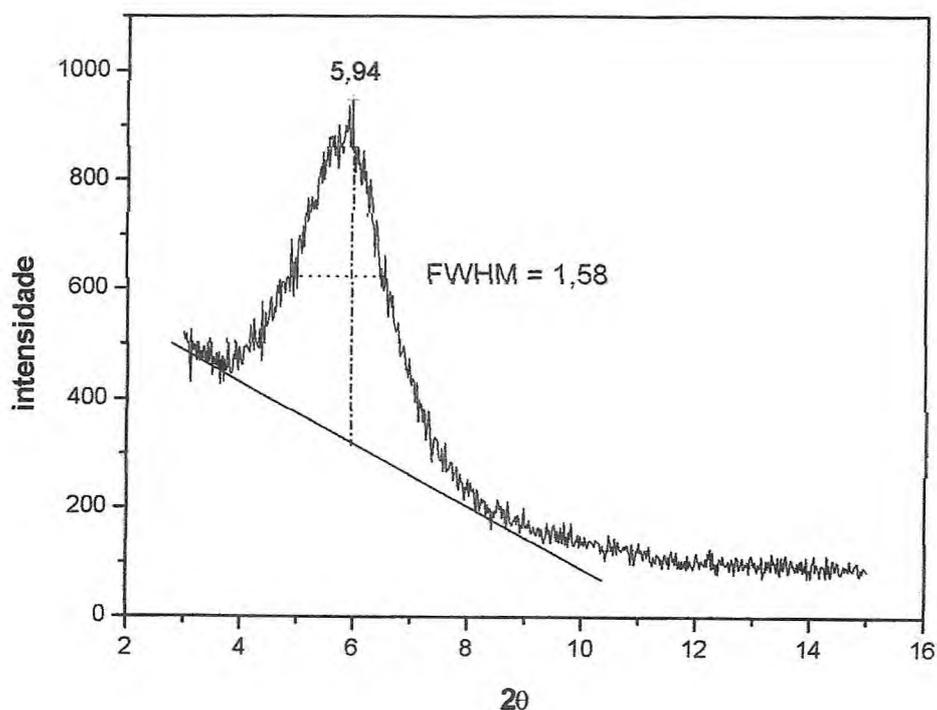


Figura 4.10. - Difratograma de raios X para a montmorilonita da argila homoionizada por batelada.

Como se pode observar a amostra homoionizada por batelada apresentou maior largura a meia altura do principal pico de difração que as demais amostras naturais e homoionizadas pelo método de diálise e embora se possa afirmar que a estrutura das argilas não foi comprometida pela remoção da matéria orgânica ou pela homoionização (independente de qual método utilizado), deve-se considerar que amostras mais cristalinas serão menos favoráveis a pilarização e, portanto deve-se usar neste processos as argilas homoionizadas por diálise.

De fato, desde o início, este método mostrou-se pouco eficiente primeiramente pela elevada perda de material durante o tratamento (Deficiências no material de coleta como baixa resistência mecânica dos tubos de centrifuga plásticos e no equipamento de centrifugação disponível) e por fim pela menor capacidade de retenção do mercúrio apresentada por estas amostras (de batelada) em relação às tratadas pelo método da diálise.

4.3. Intercalação/Pilarização

Antes da intercalação como já citado anteriormente, as argilas foram tratadas com solução de hipoclorito de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para oxidar a matéria orgânica e com solução de NaCl 1 MolL^{-1} para torná-la homoiônica posto que a heterogeneidade é uma característica prejudicial à melhor pilarização das amostras.

O processo de intercalação com oligômero de alumínio (ion de Keggin) teve por objetivo proporcionar as argilas maior distância interbasal e o processo de pilarização que consiste na formação de pilares entre as lamelas argilosas para formar a estrutura lamelar estável que tomaria as argilas um substrato viável para a utilização mesmo se o material fosse submetido a temperaturas superiores.

4.3.1. Difratomia de Raios X das Argilas Intercaladas e Pilarizadas

As amostras natural e pilarizada foram submetidas à difratometria de raios X (DRX) a fim de se verificar evidências de sucesso nas modificações relacionadas com os processos de intercalação e pilarização.

Devido à calcinação na pilarização observaram-se reduções nas intensidades dos picos de difração relacionados aos planos de difração da montmorilonita no difratograma. A 400°C o tratamento térmico necessário para a pilarização alterou a composição de outros minerais presentes como o quartzo quando

modificou a posição deste mineral em relação a sua origem nas amostras naturais e intercaladas (Figura 4.11.).

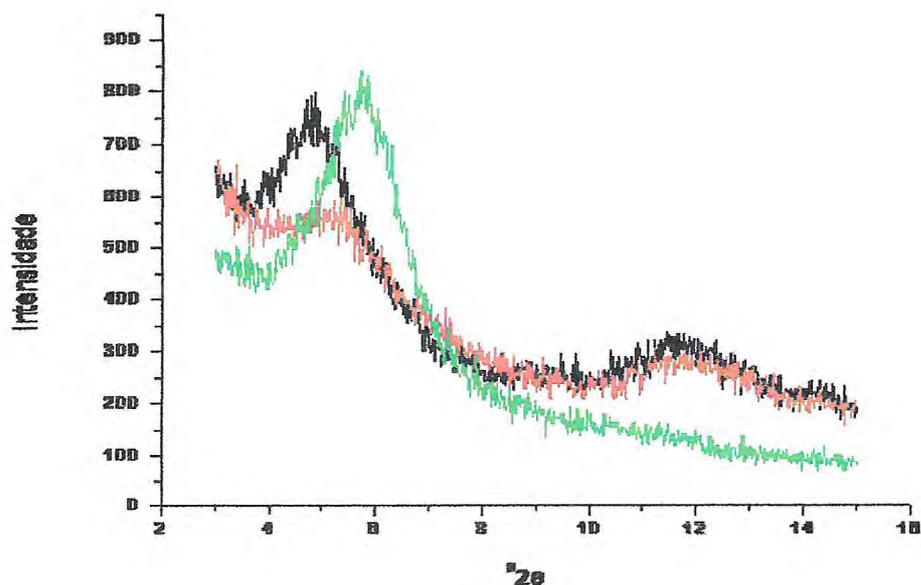


Figura 4.11. - Difratogramas de raios X da argila natural (em verde), intercalada (em preto) e da amostra pilarizada (em vermelho).

Houve alterações nos valores de 2θ . A argila passou de 2θ igual a 5,7 na amostra natural para 4,8 na amostra intercalada para daí sofrer nova modificação durante a pilarização onde o valor de 2θ passou a 5,1 na amostra pilarizada comprovando a expansão do espaço interlamelar desta em relação à estrutura da argila natural em valores compatíveis com os observados na literatura. (Brigatti et al, 2005; Oliveira, 2004, Moura, 2007).

4.3.2. Análise Térmica das Argilas Intercaladas e Pilarizadas

Análise termodiferencial e termogravimétrica das amostras mostrou que até 100°C há perda de água fisicamente adsorvida correspondente à água coordenada aos cátions de troca contidos nas argilas naturais. As amostras naturais que mostraram maior estabilidade térmica foram aquelas com menor conteúdo de matéria orgânica intrínseco (ou seja, aquelas amostras submetidas a remoção da

matéria orgânica). A análise térmica das amostras naturais estudadas revelou a alta capacidade de *hidratação das argilas esmectíticas* como já é reconhecido em diversos trabalhos anteriores e citados neste. É possível deduzir a necessidade de se remover a matéria orgânica que é em parte responsável por esta capacidade de hidratação e inferir que a elevada *estabilidade térmica das amostras tratadas* está relacionada também com a diminuição do conteúdo de água nas mais diversas formas contidas no interior das argilas (Oliveira, 2004; Sousa Santos, 1989).

O tratamento térmico a que foram submetidas às amostras intercaladas na pilarização formam os pilares típicos, o que garante melhor resistência térmica do material, entretanto também é responsável pela desorganização nos empilhamentos das camadas *provocando a redução na intensidade dos picos*, aumento na largura a meia altura e diminuição das distâncias interbasais correspondentes (Figura 4.12.).

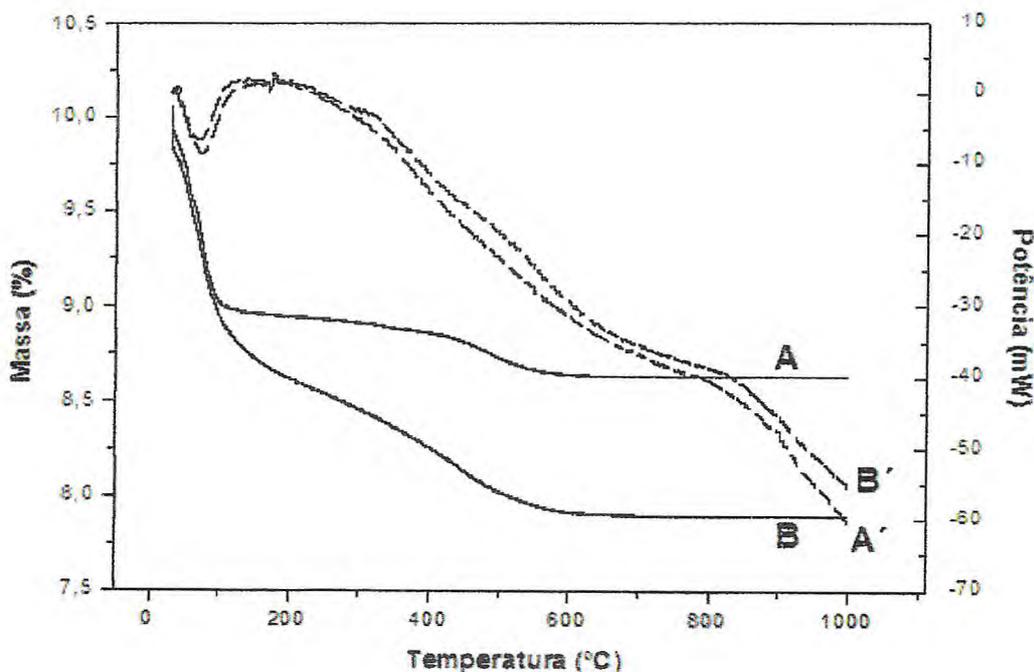


Figura 4.12. - Análise termogravimétrica (A - natural e B - intercalada), e análise termodiferencial (A' - natural e B' - intercalada).

Os resultados obtidos sugerem para as argilas naturais uma perda de massa em seguidos eventos térmicos na medida em que o material é submetido a elevações de temperatura. Assim abaixo 100 °C tem-se Perda de água fissorvida,

Entre 150 e 200°C nova perda de massa que pode ser atribuída a desidroxilação de compostos de ferro associados ao sistema, entre 400 e 550 °C perda de massa em função da desidroxilação das esmectitas, entre 800 e 900 °C ocorre o colapso da estrutura das esmectitas e acima deste valor ocorre à formação de fases cristalinas.

Como citado anteriormente o processo de homoionização foi responsável pela estabilização térmica inicial apresentada pelas amostras homoionizadas em relação às amostras naturais isto porque entre outros fatores a redistribuição dos íons *interlamelares* e *natureza dos cátions* de troca influenciam o comportamento térmico das argilas.

O processo de intercalação/pilarização aperfeiçoou a estabilização térmica iniciada com a homoionização o que pode ser comprovado pela observação da curva de termogravimetria e termodiferencial das amostras naturais e pilarizadas.

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão das argilas Intercaladas e Pilarizadas

Na MEV, a montmorilonita pilarizada aparentemente apresenta pouca ou nenhuma modificação podendo-se observar na porção superior direita (Figura 4.13. A e B).

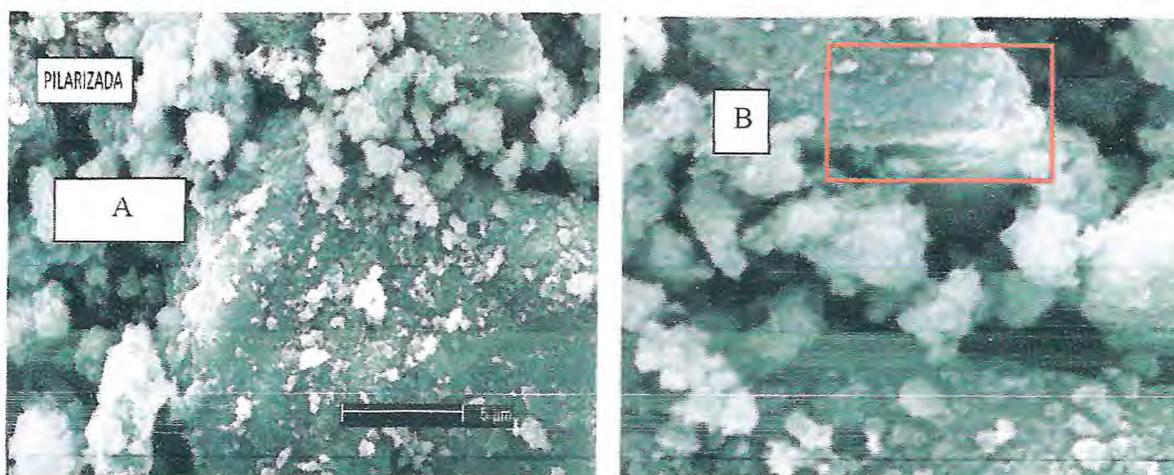


Figura 4.13. – Micrografia Eletrônica de Varredura da Montmorilonita (10.000x): A) pilarizada e B) Detalhes do arranjo estrutural da argila pilarizada.

Ainda sobre as figuras supracitadas deve-se observar a distribuição *irregular e de tamanhos variados* das partículas argilosas onde de fato as partículas maiores ocorrem como aglomerados na forma de tactóides tão característica das montmorilonitas. Esta conformação das argilas dificulta a visão geral da lamerização das argilas.

4.4. Funcionalização Química da PILM

Inicialmente a impregnação da argila foi feita com o 2-mercaptobenzotiazol para em seguida impregnar o íon Ag^+ . Isto se justifica, pois este metal apresenta grande afinidade pelo grupo sulfidril a contido no 2-mercaptobenzotiazol que o oxida facilmente ficando incorporado à estrutura. A diferença de textura entre as amostras *naturais e impregnadas* com 2-MBT é nítida. A amostra impregnada com 2-MBT e funcionalizada com Ag mostra-se com uma camada de recobrimento sobre as partículas argilosas, não se pode evidenciar a ocorrência das partículas de prata ou presença de sua dispersão na *matriz argilosa* em análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura, entretanto a textura granular denotada por saliências e reentrâncias perceptíveis nestas micrografias pode indicar os *sítios de adsorção* superficiais das partículas impregnadas. (Figura 4.14).



Figura 4.14. - Micrografia ampliada que exibe a bentonita natural impregnada com MBT.

A funcionalização da argila com o 2-MBT e com a prata ou ouro provavelmente ocorreu através da reação de condensação direta entre as hidroxilas presentes na superfície externa e nas bordas dos cristais e as moléculas de 2-mercaptobenzotiazol. Estudos anteriores sugerem que a modificação estrutural atribuída a funcionalização não provocou o colapso da estrutura, pois as reflexões características da montmorilonita na difratometria de raios X permaneceram (Guimarães et al, 2006).

As argilas pilarizadas foram usadas como suporte para impregnação da prata e do ouro para os fins deste trabalho. A confirmação da pilarização no material permitiu o passo seguinte na confecção do material adsorvente. A submissão do material impregnado com prata a fluxos contínuos ou lavagens com água ou solvente específico conduziram a certa perda de material adsorvido no que resultou em mudanças graduais na coloração das amostras em função da diminuição da concentração do impregnante na amostra, como discutidas em seções posteriores deste trabalho. Tal redução não é drástica o suficiente para alterar a capacidade de retenção de mercúrio pelas amostras preparadas com este fim em seguidos testes de retenção) com o mesmo material (Yahoui et al, 2009).

A TEM de amostras impregnadas com ouro foi avaliada em trabalhos anteriores. Tal como sucede neste trabalho a distribuição das partículas de ouro dá-se a princípio de forma aparentemente aleatória em diâmetros variados dispersos sobre a matriz argilosa, entretanto uma observação mais acurada denota faixas regulares de distribuição lineares das partículas de ouro na argila (na figura 5.15. em vermelho) provavelmente em canais e poros regulares da matriz ou ainda dispostos sobre a superfície das lamelas das mesmas (Yahoui et al, 2009) (Figura 4.15.).

Sobre as amostras impregnadas com ouro, diversos autores descrevem um padrão irregular de distribuição das partículas na matriz da montmorilonita onde os aglomerados de ouro mostram-se com diâmetros heterogêneos (Keller-Besrest et al, 1995; Unal, et al, 2006).

Quanto à localização do ouro nas argilas, os íons Au^+ encontram-se nas cavidades hexagonais dos tetraedros de silício ou associados aos átomos de oxigênio e silício dos referidos tetraedros ou em bandas nas diferentes configurações do oxigênio contidos nos planos das argilas. Esta associação Au-O está relacionada com o isomorfismo típico que submete estas argilas e que confere aos átomos de oxigênio uma carga negativa residual capaz de atrair e adsorver os íons de prata, que fixam-se ao substrato (Keller-Berest et al, 1995).

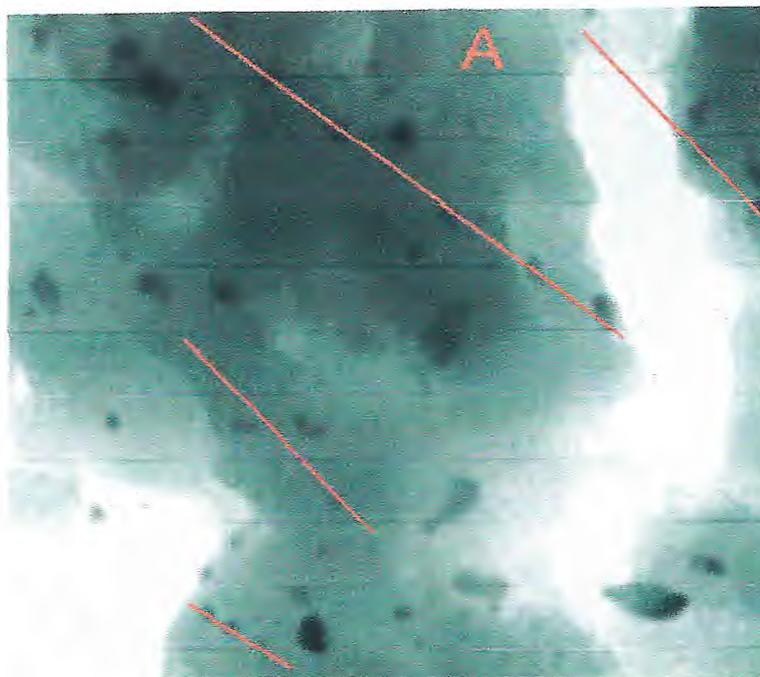


Figura 4.15. – Micrografia Eletrônica de Transmissão da Montmorilonita pilarizada impregnada com Au evidenciando organização das partículas de Au na estrutura das argilas (em vermelho).

Foram obtidas imagens de TEM para as argilas pilarizadas e impregnadas com Au. Amostras da argila pilarizada foram tratadas com 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT) e em seguida impregnadas com ouro e prata em função da melhor homogeneidade e afinidade conhecida da prata pelos radicais sulfidrilas presentes neste composto (Mercier et al, 1995).

A TEM da argila pilarizada impregnada com Au evidenciou distribuição aparentemente irregular e heterogênea das partículas de Au na matriz da amostra, porém um exame mais detalhado revela a ocorrência de porções mais regularmente distribuídas do ouro na amostra. O aspecto coloidal e lamelar da matriz amostral é típico da montmorilonita e a ocorrência de partículas de ouro (embora em tamanhos e morfologias distintas) apresentam ordem de grandeza similar fato que denota o modo de distribuição destas partículas na macro e mesoporosidade da montmorilonita.

4.5. Testes de Retenção

4.5.1. Resultados de retenção de Hg das argilas natural e pilarizada

Os cartuchos inicialmente testados de argila natural, intercalada e pilarizada não apresentaram retenção satisfatória em comparação com o coletor de ouro comercial tradicionalmente usado para pré-concentração e amostragem de vapores de Hg. Estes testes são apresentados na Figura 4.16. A pequena retenção mostrada pela argila natural, pico 4, provavelmente foi devido à presença de matéria orgânica ou a elementos associados ao material que tinham afinidade pelo mercúrio. O pico 3 representa a retenção quantitativa do Hg pelo cartucho de ouro puro comercial.

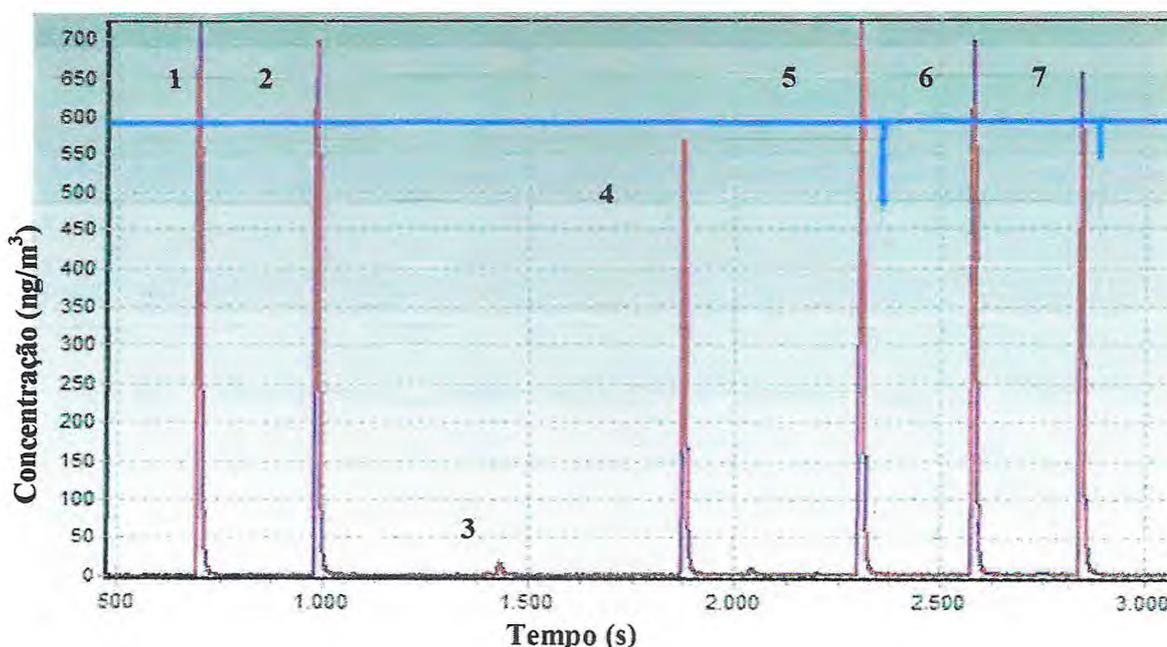


Figura 4.16. – Picos (1 e 2) correspondentes a injeção de vapor de Hg⁰ anteriores ao cartucho sem preenchimento, (3) retenção quantitativa do cartucho de ouro; (4) retenção não significativa pelo cartucho contendo amostra natural de argila; não retenção pelos (5, 6 e 7) cartuchos contendo as amostras homoionizadas em sódio, intercalada e pilarizada.

O próximo material testado foi a bentonita pilarizada e impregnada com prata elementar que foi encaminhada ao Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Instituto de ciências do mar (LABOMAR-UFC) na forma de pastilha. A amostra foi fragmentada e inserida em um tubo de quartzo conforme apresentado anteriormente. O

sistema de detecção usado foi composto pelo detector de fluorescência e o detector de absorção atômica. O cartucho teste foi ligado em série com o cartucho analítico em linha com fluxo de argônio estabilizado em 80 mLmin^{-1} . como descrito na metodologia.

O novo material reteve o vapor saturado de mercúrio injetado e dessorveu quantitativamente ao ser aquecido a 450°C . Ou seja, todo Hg injetado foi retido pela argila pilarizada impregnada com prata (Figura 4.17). Num segundo passo esta argila foi aquecida e liberou as quantidades exatas adsorvidas. De fato, outros autores afirmam que entre 300 e 900°C a forma elementar, metil e dimetilmercúrio são liberados dos coletores que as contém, o que justifica os aquecimentos desta ordem em ensaios de retenção do mercúrio. As primeiras termodessorções do cartucho teste liberaram as concentrações de Hg injetadas e vapor d'água, após 20 termodessorções o cartucho ainda assim continuou a liberar Hg e vapor de água em pequenas quantidades antes de estabilizar. Porém como vapor d'água é um interferente significativo para a determinação por fluorescência atômica optou-se por pré-tratar as argilas. Assim, a argila foi aquecida em mufla à 400°C , por 4 horas, para a remoção da água e posterior uso como cartucho de amostragem. O que se verificou foi que o cartucho manteve suas características de adsorção e dessorção do analito.

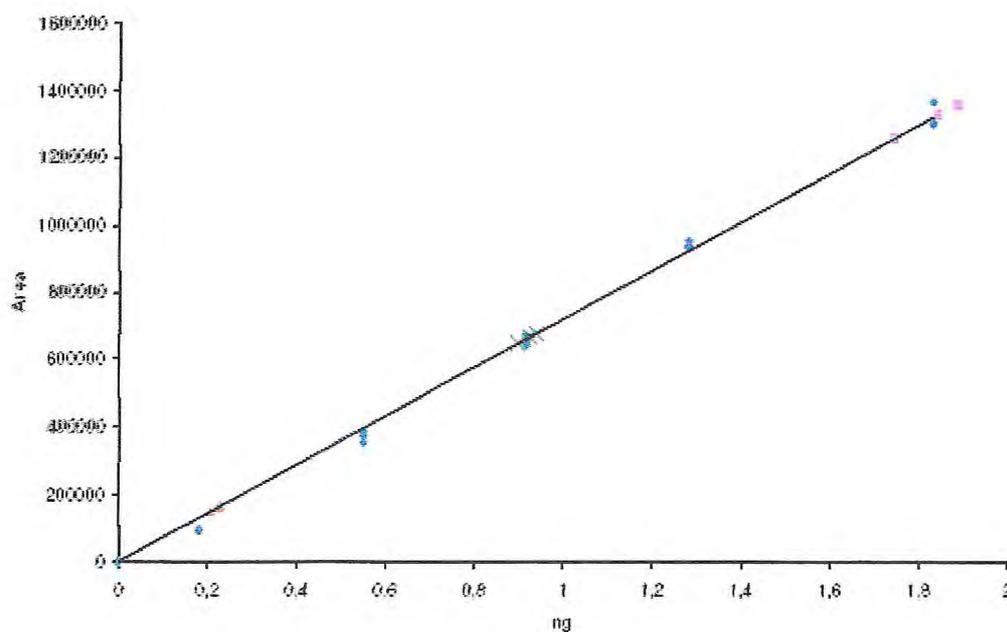


Figura 4.17 - Curva de calibração do cartucho analítico a 24°C e representação da recuperação das adições padrões realizadas.

A avaliação estatística foi realizada comparando-se as adições-padrões aos valores correspondentes da curva de calibração mostraram diferenças significativas ($p < 0,05$) para as adições de $0,2 \text{ ng Hg}^0$ no cartucho de argila impregnado com prata em relação ao cartucho analítico de ouro.

Testes realizados sem injeção de vapor de Hg com esta argila mostraram pequenas liberações de Hg provavelmente dos reagentes manipulados durante a produção da argila, ou mesmo adsorvidos do meio ambiente durante as diversas manipulações do material, esta contaminação provavelmente é responsável pela adsorção-dessorção não exata para as adições de $0,2 \text{ ng}$, fato que não foi observado em adições-padrões de quantidades maiores ($0,9$ e $1,9 \text{ ng}$). Os procedimentos de avaliação da bentonita pilarizada impregnada com prata mostraram que esta argila manteve sua capacidade de coleta e dessorção quantitativas de mercúrio elementar gasoso.

4.5.2. Retenção da argila pilarizada funcionalizada com ouro

Os testes com amostras de argila pilarizadas e impregnadas com ouro também foram realizadas no LABOMAR-UFC (Figura 4.18).

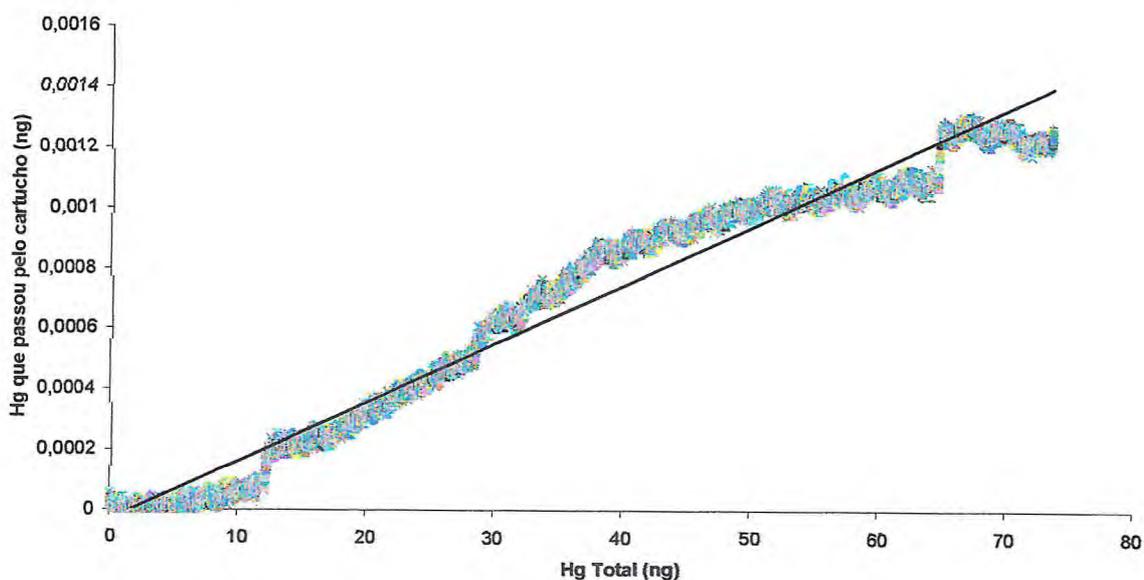


Figura 4.18 – Relação entre a quantidade de mercúrio total contínuo para a argila impregnada com ouro.

O resultado foi positivo, posto que não se verificou sinal de Hg após o aquecimento do cartucho analítico o que comprova que o cartucho com argila pilarizada funcionalizada com ouro foi capaz de reter o mercúrio injetado. Os testes foram realizados em sistema de adição/detecção em fluxo contínuo, com vazão de 1 L/min e a quantidade de mercúrio presente em cada litro foi de 300 ng. Estes testes estão representados na Figura 4.18.

Conforme pode-se observar na Figura 4.18, a capacidade de retenção do mercúrio foi sendo modificada ao longo destes testes com a argila impregnada com ouro pelo método de diálise. Assim, a partir destes dados foi determinado o *breakthrough* da quantidade total de Hg enviada ao cartucho até a passagem de mais de 5% do total emitido pelo tubo de permeação (*breakthrough*) foi de 107 L.

Os testes de retenção e de *breakthrough* também diferenciaram a qualidade entre os procedimentos de impregnação do metal seletivo a Hg que foi usado para funcionalizar a argila. A comparação entre as amostras deu-se pela massa de mercúrio retida para cada amostra de argila. A amostra pilarizada e impregnada com ouro homoionizada por diálise reteve maior massa de mercúrio que a pilarizada e impregnada com ouro pelo método de batelada.

A massa de mercúrio obtida foi de 32, 9 e 63 ng respectivamente para as amostras de argilas testadas: pilarizada por batela e diálise com ouro. Embora estes resultados sejam positivos quanto a capacidade de retenção das argilas pilarizadas funcionalizadas com ouro, observou-se, porém que estas não liberam quantitativamente o mercúrio injetado. Nos testes com argila pilarizada com ouro para cada injeção de 1,556 ng de mercúrio foi liberada 0,75 e 0,82 ng (duplicata) com uma eficiência média em torno de 51 % onde se pode concluir que nestas condições o material é pouco competitivo como amostra analítica.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na caracterização das amostras naturais e modificadas mostram que a seqüência: remoção da matéria orgânica, homoionização, intercalação e pilarização resultou na produção de um material de elevada estabilidade térmica, que incrementou sua acidez. A análise química do material confirmou o esperado pela literatura e geologia local e a natureza esmectítica destas amostras, os

principais componentes destas argilas são a alumina e sílica com relação Si/Al igual a 2:1. A análise microscópica revelou a presença de cristais em tamanhos e formas heterogêneas, algumas se mostram lamelares. A ocorrência de porosidade no material natural e nas amostras pilarizadas e impregnadas revelaram a ocorrência de porções mais regularmente distribuídas do Au impregnado. A heterogeneidade do material (CTC igual a 95,6 meq /100 g de argila) justificou a homoionização catiônica em sódio e isto juntamente com a remoção da matéria orgânica foi em parte responsável pelo sucesso da pilarização das argilas comprovada pela melhoria de sua estabilidade térmica em comparação as amostras naturais (Evento térmico de desagregação da água adsorvida $t_{\text{natural}} = 58,77^{\circ} \text{C}$; $t_{\text{pilarizada}} = 70,15^{\circ} \text{C}$). O material é mesoporoso (BET) e possui elevada área superficial que aumenta na medida em que ocorre pilarização.

O material foi caracterizado como argiloso com grande capacidade de hidratação (UV-VIS), ao ser impregnado com o 2-mercaptobenzotiazol mostrou elevada interação deste com as argilas tratadas. A escolha da substância impregnante das argilas deu-se pela afinidade desta com o analito. O impregnante inicial 2-mercaptobenzotiazol mostrou-se pouco efetivo para a retenção de Hg elementar. Novas pesquisas levaram a impregnação e redução de soluções de prata e ouro nas amostras pilarizadas que desta feita lograram o êxito esperado. A argila bentonita pilarizada e impregnada com prata pode ser usada com fins analíticos, posto que foi capaz de reter o Hg^0 injetado e o dessorveu quantitativamente a 450°C . O sucesso deveu-se tanto em razão do aumento da área superficial das argilas durante o processo de pilarização quanto pela impregnação da mesma com o sal de prata. As amostras impregnadas com ouro também foram capazes de reter Hg^0 injetado, entretanto não foram capazes de liberar proporcionalmente o Hg retido o que inviabilizou o uso analítico destas amostras. Em outras oportunidades seguindo o mesmo procedimento foi possível obter-se novas amostras de argilas modificadas que obtiveram os mesmos resultados do material inicialmente produzido o que denota a possível reprodutibilidade das amostras.

Os resultados obtidos nos testes de comparação das amostras de argilas pilarizadas com ouro e com prata permitem conclusões significativas sobre o destino ser dado à estes materiais. Devido à sua relativa facilidade em liberar o mercúrio capturado, as amostras pilarizadas e impregnadas com prata parecem servir com eficiência ao propósito de monitoramento do mercúrio em fluxos gasosos contaminados com este metal, enquanto que as amostras pilarizadas e impregnadas

com ouro por apresentarem resistência a liberação do mercúrio capturado serviriam a confecção de *filtros de contenção do mercúrio em plantas de tratamento de gás natural*.

Sendo assim conclui-se que o material final selecionado para ser usado em testes analíticos de adsorção de Hg contido em gás natural deve ser as amostras pilarizadas com íon de Keggin e impregnadas com prata. O material produzido gerou uma patente registrada no INPI. A importância dos resultados obtidos justifica a necessidade de prosseguimento nos estudos e experimentos envolvendo estas argilas modificadas com fins de tratamento do *gás natural*.

1. Aeschliman, D.B. and Norton G.A. Collection and thermal evolution behaviors of different mercury species captured with gold. *Environ. Sci. Technol.* 33. p. 2278-2283. 1999.
2. Almeida, M.A.; Marins V. R.; Paraquetti H.H.M.; Lacerda L.D. Methodology optimization and application for measurement of gaseous elemental mercury in the Amazon Atmosphere. *Journal Brazilian Chemistry Society*, Vol 19.No. 7. 1290-1297. 2008.
3. Almeida, R.N.H.M. et al., Extração de matéria orgânica aquática por abaixamento de temperatura: uma metodologia alternativa para manter a identidade da amostra. *Química Nova*, 26 (2): p. 208 - 212. 2003.
4. Aranha, I. B.; OLIVEIRA, C. H. Caracterização mineralógica das bentonitas chocolate e verde lodo de Campina Grande - PB. In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas - Minas Gerais. 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Livro de Resumos, 2000.
5. Araújo, S.S., Araújo, P.E.R., Raposo, C.M., Carvalho, L.H., Silva, S.M.L. Influência da purificação e organofilização da argila nas propriedades de nanocompósitos pp/bentonita. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2006.
6. Bailey S.W. *Clay Minerals. Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy.* 177-193. 1988..
7. Benvindo Da L. e Oliveira H. C. Rochas e Minerais industriais. – Rio de Janeiro. CETEM/MCT726 P. 2005.
8. Beurlen H. *The mineral resources of the Borborema Province in Northeastern Brazil and its sedimentary cover: a review.* *Journal of South American Earth Sciences*, Volume 8, Issues 3-4. 1995.
9. Brigatti M.F.; Colonna S.; Malferrari D.; Medicic L.; Poppia L. *Mercury adsorption by Montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS,*

- and EXAFS study. Applied Clay Science. Volume 28, Issues 1-4. 2005.*
10. Carriazo J. et al., Synthesis of pillared clay containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis today: Selected Contributions of the XIX Ibero American Catalysis Symposium – Selected Contributions of the XIX Ibero American Catalysis Symposium, 107-108; P.126-132. 2005.*
 11. Coelho, A.C.V. e Souza S.P., *Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. Química Nova 30(1): p. 1282-1294 . 2007*
 12. Contini A. C., Cozza C., Barbaro M., Marabini A.M. Infrared study of 2-mercaptobenzotiazole and two of its derivatives adsorbed on PbS. *Int. J. Miner. Process. 51 283-291. 1997.*
 13. CPRM. Atlas do plano estadual de recursos hídricos da Paraíba. Geologia do estado da Paraíba. 2005.
 14. Dana, J.D., Manual de mineralogia. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 1984.
 15. De Stefanis A. et al. Towards designing pillared clays for catalysis. *Catalysis Today: Nano-structured materials for catalysis, 2006.*
 16. Dinger, D. *Medidas de pontos isoelétricos sem o uso de analisador de Potencial Zeta, Cerâmica Industrial, 11(3): p. 23-24. 2006.*
 17. Dohrmann R. Cation exchange capacity methodology II: A modified silver-thiourea method. *Applied Clay Science 34. p. 38–46. 2006.*
 18. Dohrmann. R. Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect Cation exchange capacity and exchangeable Cation results. *Applied Clay Science 34. p. 31–37. 2006.*
 19. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo. 2a.ed. Rio de Janeiro. 1997.*

20. Figueras, F. *"Pillared Clays as Catalysis"*. Catal. Rev. Sci. Eng. Vol. 30 (3) pp. 457-499. 1988.
21. Frederico C. W. Avaliação de argilas regionais e obtenção de zeólita X para a utilização em catálise. Universidade Federal do Ceará. Tese de doutorado. 83 p. 2008.
22. Gomes C. S. F. ARGILAS. Aplicações na indústria. Ed. O liberal, empresa de artes gráficas Ltda. Aveiro. Portugal. 2002.
23. Gomes, C.S.F., Argilas - O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 457p. 1986.
24. Gopinath T.R., Almeida Cruz V.C. & Freire J.A. Estudo Comparativo da Composição Química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba. Revista de Geologia, Vol. 16, Nº 1, 35-48, 2003.
25. Guerra, L.D. Airoidi. C. Ribeiro, R. V. Performance of modified montmorillonite clay in mercury adsorption process and thermodynamic studies. Inorganic Chemistry communications 11. 2006.
26. Guimarães A.M.F., Ciminelli V. S.T., Vasconcelos W. L. FUNCIONALIZAÇÃO DE ARGILA NATURAL COM MERCAPTOORGANOSSILANO. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2006.
27. Ignez P. G., Adejardo F. Da S. F., Almeida C. N., Van Schmus W.R., Araújo J. M.M., Melo S. C., Melo E.B. Brazilian (Pan-African) granitic magmatism in the Pajeú-Paraíba belt, Northeast Brazil: an isotopic and geochronological approach. Precambrian Research, Volume 135, Issues 1-2, 10 p. 23-5. 2004.
28. ISO 6978:1992(E). Natural gás - Determination of mercury. Miller, J. C. & J. N. Miller (1993). Statistics for analytical chemistry. Chichester, Ellis Horwood Limited. 1992.

29. ISO6978-1:2003(E). Natural gás - Determination of mercury - Part 1: Sampling of mercury by chemisorption on iodine. 2003.
30. ISO6978-2:2003. Natural gás - Determination of mercury - Part2: Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy - Technical 1, ISO: 17p. 2004.
31. Jeffrey, H., Bassett, J., Mendham, J., e Denney, R.C., Vogel: Análise Química Quantitativa. 5a. ed. Trad. Horácio Macedo. Rio de Janeiro: LCT. P. 629. 1992.
32. Keller-Besrest F., Cnazeth S. B. Souleau C. EXAFS structural investigation of a silver-added Montmorillonite Clay. Materials Letters 24 17-21. 1995.
33. KIEHL, E. J. Manual de edafologia: relações solo-planta. São Paulo: Ceres, p. 216-227, 246-260. 1979.
34. Konta J. Clay and man: Clay raw materials in the service of man. Applied Clay Science 10. p. 275-335. 1995.
35. Kosmulski M. and Dahlsten P. High ionic strength electrokinetics of clays minerals. Colloides Surface A.: Physicochemistry Enginerm Aspects. 291. p. 212-218. 2006.
36. Krauskopf K. B. introdução à geoquímica. Ed. Usp. São Paulo. 300 p. 1972.
37. Lacerda, L.D. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de Gás natural no Brasil. Química Nova. Vol. XY. No. 00. 2006.
38. Lajunen, L.H.J., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. Royal Society of Chemistry. Cambridge. 1992.
39. Lantenois S.; Champallier R.; Beny J.M.; Muller F. Hidrotermica synthesis and Characterization of dioctahedral smectites: A Montmorillonites séries. Applied Clay Science. 38. 165-178 p. 2008.

41. Liu, J., Zhou, Z., Xu, Z. e Masliyah, J., Bitumen–Clay Interactions in Aqueous Média Studied by Zeta Potential Distribution Measurement, *Journal of Colloid and Interface Science*, 252: p. 409–418. 2002.
42. Luna F. J. e Eschuchardt Ulf., Argilas Pilarizadas – uma introdução. *Química Nova*, 22. 1999.
43. Mahmoud, A. E. Egyptian gás plant employs absorbents for Hg removal. *Oil e gás Journal* Dec. 11. 2006
44. Marins, R. V., J. B. de Andrade, et al. "Sampling techniques for the assessment of anthropogenic vapour and particulate mercury in the Brazilian Amazon atmosphere." *Journal of Environmental Monitoring* 2(4): 325-328. 2000.
45. McLemman, S.M. & Taylor, S.R., Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends. *The Journal of Geology*, 99: 1-21. 1991.
46. Mei Z. Shen Z. Wang W. e Zhang Y. Novel sorbents of non-metal-doped spinel Co_3O_4 for the removal of gás phase elemental mercury. *Environmental Science technology*. 47. p. 580-585. 2008.
47. Menezes R. R., Neves G. A., Ferreira H. C. Caracterização de argilas plásticas do tipo "ball clay" do litoral paraibano. *Cerâmica* vol.49 no.311. São Paulo 2002.
48. Mercier, L.; Detelier C. Preparation, Characterization and Applications as Heavy Metals Sorbents of Covalently Grafted Thiol Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite. *Journal of Environmental Science Technology*, v.29, p.1318-1323, 1995.
49. Mikutta R., Kleber M., Kaiser K. e Jahn R. Organic Matter Removal from Soils using Hydrogen Peroxide, Sodium Hypochlorite, and Disodium Peroxodisulfate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69:120-135. 2005.
50. Moura, C.P., Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores a base de argilas pilarizadas com alumínio e alumínio-lantânio úteis a reação de aminação redutiva de aldeídos aromáticos. *Universidade Federal do Ceará*–Dissertação de mestrado. P 90. 2007.

51. Murray H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectites and palygorskite: a general overview. *Applied clay science* 17. p. 207-221. 2000.
52. Newton L.D.F.; Yoshitaka G. and Wagner L.P. 2- mercatobenzothiazole clay as matrix for sorption and preconcentration of some heavy metals from aqueous solution. *Analytica Chimica Acta* 306. 1995
53. Ocelli M.L. & Tindwa R.M. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with Cationic oxyaluminium pillars. *The clay mineral society*. Vol.31.nº 1 p. 22-28. 1983.
54. Oliveira J., Callapez P. e Dias E. Será que as rochas estão em formação? 2002. Disponível em: <http://fossil.uc.pt/pags/transf.dwt>. Acesso em: 08 de maio de 2008.
55. Oliveira, A.L.N.F., Pilarização das Argilas Montmorilonita e Estevensita com Oligômero de Alumínio. Caracterização e Estudo de Propriedades Catalíticas em Reações de Hidroisomerização de n-Octano, in *Química Orgânica e Inorgânica*. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza. p. 1 - 122. 2004.
56. Oliveira, R., & Begonha, A., Almeida, A. 2002. Stone decay in the building of the Faculty of Sciences in Porto. In: *Conference on Natural and Cultural Landscapes: the Geological Foundations. Session 5:" How should we manage landscapes at the local scale?"* Dublin. 2002.
57. Paiva L. B. de, Morales A. R., Díaz F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation, compounds and Characterization techniques. *Cerâmica* 54.213-226. 2008.
58. Pergher, S.B.C.; Detoni C. e Mignoni M.L. *Materiais Laminares Pilarizados*. Ed. Edifapes. RS. 2005.
59. Petta R. A. e Barbosa R.V. N. Tectônica e Vulcanismo Meso-Cenozoico na Bacia de Boa Vista (PB). *Revista de Geologia*, Vol. 16, nº 1, 135-142, 2003.
60. Popp, J. H. *Geologia geral*. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1985.

61. Roland P.; Gösta A. Experience from preparation and application of till/bentonite mixtures. *Engineering Geology*. Volume 21, Issues 3-4. 2003.
62. Samouëlian A., Cornu S. Modelling the formation and evolution of soils, towards an initial synthesis. *Geoderma*, Volume 145, Issues 3-4, 15, Pages 401-409. 2008.
63. Santos P.S. e Coelho, A.C.V. Argilas quimicamente modificadas - uma revisão. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1282-1294. 2007
64. Santos, P.S., *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 2a. ed. Vol. 1. São Paulo: Edgar Blucher Ltda. p. 47-48. 1989.
65. Shelley R.C. *Elements of petroleum geology*. 2a. Ed. Academic Press Ed. 470 p. 1985.
66. Silva, A. A.; Pereira, K.R de O.; Rodrigues, M. G.F; Valenzuela-Diaz ,F. R. Caracterização de duas argilas esmectitas do município de Boa Vista-PB/ sítio Juá. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2006.
67. Snowdon, L.R. Natural gás composition in a geological environment and the implications for the processes of generation and preservation. *Organic geochemistry*. 32. p. 913-931.2001
68. Soares M. R.; Alleoni L.R.F.; Vidal-Torrado P., Cooper M. Mineralogy and ion exchange properties of the particle size fractions of some Brazilian soils in tropical humid areas. *Geoderma* 125. 355-367. 2005.
69. Suguio, K.S.P., Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 500p. 1980.
70. Suslick, S. B. Recursos minerais e sustentabilidade. Campinas, São Paulo. 246 p. 2005.
71. Teixeira W et al. Decifrando a terra. Editora: Oficina de Textos, São Paulo. 557p. 2001.

72. Tejedor A. de L., Nunes D. G. e Rubio J. Remoção de íons pesados com bentonitas modificadas. VI SHMMT / XVIII ENTMME. Rio de Janeiro. 2001.
73. Unal U., Ida S., Shimogawa K., Altuntasoglu O., Izawa K., Ogata C., Inoue T., Matsumoto Y. Electrochemical behavior of Ag⁺ intercalated layered oxides. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 595 95–102. 2006.
74. Wan J. e Tokunaga T. K.. On Partitioning of Clay Colloids at Air–Water Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 247, 54–61. 2002.
75. Yaohui L., Hong L., Zhen W., Shujiang L., Lujiang H., Yuanhua S., Duo Liu, Jiyang W. Boughton R.I. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. *Journal of Membrane Science* 331. 50–56 p. 2009.
76. Zorano S. de S., N.M.A.L.d., Barbosa R.V. N. e Silveira Dias L.G., Geology and tectonics of the Boa Vista Basin (Paraíba, northeastern Brazil) and geochemistry of associated Cenozoic tholeiitic magmatism. *Journal of South American Earth Sciences*. : p. 391–405. 2005.