



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
CAMPUS DE CUITÉ**

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE TIOFENO POR ADSORÇÃO
UTILIZANDO ARGILA DO CURIMATAÚ PARAIBANO.**

MARIA DO SOCORRO BEZERRA DA SILVA

CUITÉ – PB

2011

MARIA DO SOCORRO BEZERRA DA SILVA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE TIOFENO POR ADSORÇÃO
UTILIZANDO ARGILA DO CURIMATAÚ PARAIBANO.**

Monografia apresentada ao Curso de Química da
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, como
forma de obtenção do Grau de Licenciatura em Química.

Professora Orientadora: Dr^a Joana Maria de Farias Barros

CUITÉ – PB

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

S586e Silva, Maria do Socorro Bezerra da.

Estudo da remoção de tiofeno por adsorção utilizando argila do Curimataú paraibano. / Maria do Socorro Bezerra da Silva – Cuité: CES, 2011.

77 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2011.

Orientadora: Joana Maria de Farias Barros.

1. Tiofeno - remoção. 2. Argila – Curimataú – PB. 3. Adsorção - tiofeno. I. Título.

CDU 547.732

MARIA DO SOCORRO BEZERRA DA SILVA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE TIOFENO POR ADSORÇÃO
UTILIZANDO ARGILA DO CURIMATAÚ PARAIBANO.**

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande -
UFCG , para obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª Dr^ª Joana Maria de Farias Barros (Orientadora)
UFCG/CES/CUITÉ

Prof^º Dr^º Marciano Henrique de Lucena Neto
UFCG/CES/CUITÉ

Prof^º Dr^ª Ana Regina Nascimento Campos
UFCG/CES/CUITÉ

Aos meus pais;

Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar.

Bertrand Russell

A todos meus amigos (a);

"Não conheço ninguém que conseguiu realizar seu sonho, sem sacrificar feriados e domingos pelo menos uma centena de vezes. Da mesma forma, se você quiser construir uma relação amigável com seus filhos, terá que se dedicar a isso, superar o cansaço, arrumar tempo para ficar com eles, deixar de lado o orgulho e o comodismo. Se quiser um casamento gratificante, terá que investir tempo, energia e sentimentos nesse objetivo. O sucesso é construído à noite! Durante o dia você faz o que todos fazem. Mas, para obter um resultado diferente da maioria, você tem que ser especial. Se fizer igual a todo mundo, obterá os mesmos resultados. Não se compare à maioria, pois, infelizmente ela não é modelo de sucesso. Se você quiser atingir uma meta especial, terá que estudar no horário em que os outros estão tomando chope com batatas fritas. Terá de planejar, enquanto os outros permanecem à frente da televisão. Terá de trabalhar enquanto os outros tomam sol à beira da piscina. A realização de um sonho depende de dedicação, há muita gente que espera que o sonho se realize por mágica, mas toda mágica é ilusão, e a ilusão não tira ninguém de onde está em verdade à ilusão é combustível dos perdedores, pois... Quem quer fazer alguma coisa, encontra um MEIO.

Quem não quer fazer nada, encontra uma DESCULPA."

Roberto Shinyashiki

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado muita força e muita luz nos momentos mais difíceis, me mostrando que com fé e vontade tudo pode ser realizado.

Aos meus pais Josefa e Jacinto, que mesmo não tendo escolaridade, sempre tiveram orgulho e contribuíram para minha formação de uma forma indireta, mais sempre presentes.

Aos meus irmãos (a) Verônica, Patrícia, Aparecido, Aparecida e Priscila, pela admiração, pela força e pelo companheirismo.

Ao amor da minha vida Davyson Lucas, meu sobrinho filho o qual amo muito.

O que faz andar o barco não é a vela enfunada, mas o vento que não se vê (Platão). Agradeço a professora e orientadora Joana Barros, pela dedicação, paciência e compromisso com as atividades do nosso trabalho. Muito obrigada professora.

O que é um amigo? Uma única alma habitando dois corpos. Agradeço as minhas amigas inseparáveis Cristiane, Gerlanea, Gerlandia, Jaqueline, Josileide e Jubelita pelo companheirismo, atenção, cumplicidade e dedicação em todos estes anos de curso e pela força imensa que me deram na conclusão deste trabalho.

Um agradecimento muito especial ao meu grande amigo e colega de turma Alex Messias, que sempre esteve ali pronto a ajudar, não só a mim, mais a todos que o procurava, quero dizer-te que você foi uma peça fundamental para a conclusão deste curso e deste trabalho, sempre me encorajou me incentivou e me deu forças em tudo. Não importa o que as outras pessoas falem de você, o importante é que você continue sendo a pessoa que sempre foi. Se mudar mude para melhor.

É preciso que o discípulo da sabedoria tenha o coração grande e corajoso. O fardo é pesado e a viagem longa. Especialmente ao meu querido coordenador de curso, que é a pessoa mais dócil e meiga deste mundo Marciano Lucena, que ajudou a todos, sempre carinhoso e atencioso.

“De longe, o maior prêmio que a vida oferece é a chance de trabalhar muito e se dedicar a algo que valha a pena”. Meu muito obrigado a todos do meu trabalho que sempre estiveram dispostos a me ajudarem. Patrícia, Mariazinha, Finha, Alessandra, Lourival, Valdir e Vanderlei.

Minhas amigas Suerda, Joseilza, Ana Cleia, Dayana que contibuiram para minha formação de uma forma indireta, mais presente.

Meu agradecimento mais especial a Justino, namorado, professor, amigo e pai, nesta fase tão difícil da minha vida. Sempre esteve do meu lado, sempre me apoiou em tudo, foi meu suporte, minha base, minha fortaleza. “Há uns que nos falam e não ouvimos; há uns que nos tocam e não sentimos; há aqueles que nos ferem e nem cicatrizes deixam, mas há aqueles que simplesmente vivem e nos marcam por toda vida- Hannah Arendt”. Muito obrigada, você foi essencial.

Agradeço a UFCG, pela estrutura e corpo docente capacitados para minha formação.

Agradeço o UFRN, pelo empréstimo do laboratório para minhas pesquisas e aos técnicos que me ajudaram a realizá-las.

Há todos os meus professores de curso, profissionais extremamente qualificados e empenhados na transmissão dos conhecimentos e orientação da prática de ensino, em especial, prof^a Dr^a Joana Barros, prof^o Gecílio, prof^a Josivânia, prof^a Cláudia, prof^a Marta, prof^o José Carlos, prof^a Jaqueline, prof^o Paulo Sérgio e prof^a Vivian que marcaram muitas fases na minha formação.

Ao professor e amigo Francisco Jose Victor de Castro por acreditar que tudo ia dar certo.

Agradecimento muito especial ao meu amigo e professor Renner Leite que também me deu uma força enorme para conclusão do trabalho.

Agradeço muitíssimo a Fernanda, secretária da Coordenação de Química, pela dedicação e atenção, sempre que precisava dela.

RESUMO

A preocupação com a poluição ambiental contribuiu para o aumento da exigência de um controle mais rígido na emissão de poluentes de automóveis, especialmente, por meio da redução na emissão de enxofre. Essa situação gerou a necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados nos combustíveis. Dessa forma, busca-se desenvolver metodologias para preparar e caracterizar novos adsorventes com elevada capacidade de remoção de enxofre. As regulamentações internacionais vêm estabelecendo uma crescente redução do teor de enxofre nos combustíveis, alcançando níveis de 10ppm. A utilização de argilominerais para adsorção de contaminantes, em efluentes aquáticos e gasosos, tem despertado grande interesse de pesquisadores, uma vez que estes materiais são de baixo custo e apresentam em suas composições várias possibilidades de sítios adsorptivos. Os contaminantes de enxofre presentes no petróleo e derivados são os sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados, benzotiofeno e dibenzotiofenos. A maioria desses compostos pode ser removida pelo processo de Hidrodessulfurização (HDS), entretanto compostos heterocíclicos que contém enxofre são refratários à hidrodessulfurização. O processo de adsorção tem se mostrado de alta eficiência e baixo custo para remoção desses tipos de compostos. Este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade adsorptiva de um argilomineral da região do Curimataú Paraibano. O material foi coletado na região de nova floresta - PB em sua forma natural. A caracterização do material foi realizada por fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDX), difração de raios-X (DRX), análise térmica (TG/DTG) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR). Em seguida, o material foi testado como adsorvente para remoção de tiofeno em corrente gasosa. A identificação e a quantificação do composto sulfurado foram realizadas por cromatografia em fase gasosa com detecção PFPD. Os resultados mostraram alta eficiência para o processo, sendo o argilomineral capaz de remover 100% desse composto por 21 horas.

Palavras Chave: Adsorção, argilomineral, tiofeno, PFPD

ABSTRACT

The environmental pollution increased the need for tighter controls on emissions of pollutants from cars, trucks, bus and motorcycles, especially by reducing the emission of sulfur. This situation has highlighted the need for further research on removal of sulfur in fuels. Thus, it has been developed methods to prepare and characterize new adsorbents with high capacity for sulfur removal. The international regulations have established an increasing reduction of sulfur in fuels, reaching levels of 10 ppm. The use of clay for adsorption of contaminants in aquatic and gaseous effluents, has promoted great interest of researchers, since these materials are inexpensive and offer many possibilities in their compositions of adsorptive sites. The contaminants of sulfur present in petroleum and its derivatives are the aliphatic sulfides, disulfides, thiophene and its alkylated derivatives, and benzotiofeno dibenzotiofenos. Most of these compounds can be removed by the process of hydrodesulfurization (HDS), but sulfur-containing heterocyclic compounds are refractory to hydrodesulfurization. The adsorption process has shown high efficiency and low cost to remove these types of compounds. This study aimed to evaluate the adsorptive capacity of a clay mineral in the region of Paraíba Curimataú. This material was collected in the region near the city of Jacana / an RN in their natural form. The characterization of the material was performed by X-ray fluorescence with energy dispersive (EDX), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTG) and infrared spectroscopy (FT-IR). Then the material was tested as an adsorbent for the removal of thiophene in the gas stream. The identification and quantification of sulfur compounds were performed by gas chromatography with detection PFPD. The results showed high efficiency for the process, the clay mineral being able to remove 100% of this compound for 21 hours.

Keywords: adsorption, clay minerals, thiophene, PFPD

As conquistas são fáceis de fazer, porque as fazemos com todas as nossas forças; são difíceis de conservar, porque as defendemos só com uma parte das nossas forças.

Barão de Montesquieu

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Diferenças entre adsorção física e química.....	31
Tabela 02 – Capacidade de troca de cátions (CTC) de alguns argilominerais.....	40
Tabela 03 – Distância interplanar basal da argila sem tratamento e tratada com sais quaternários de amônia.....	46
Tabela 04 – Valores da área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET.....	51
Tabela 05 - Composição química em % dos óxidos dos elementos.....	67
Tabela 06 – Propriedades físicas do adsorvente.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Representação estrutural do tiofeno.....	25
Figura 02 – Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas: (a) estrutura de argila policatiônica; (b) estrutura de argila monocationica; (c) estrutura de argila organofílica.....	42
Figura 03- Estrutura de duas lamelas da montmorilonita.....	43
Figura 04 - Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.....	44
Figura 05 - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.....	45
Figura 06 - Síntese da argila organofílica a partir da bentonita sódica.....	45
Figura 07 - Reservas de bentonitas no Brasil.....	47
Figura 08 - Difração de Raios X em um cristal.....	51
Figura 09 – Etapas num processo analítico visando a Análise Química pó CG.....	56
Figura 10 - Representação de um cromatograma.....	57
Figura 11 - Ilustra o sistema experimental utilizado na reação de dessulfurização de tiofeno.....	62
Figura 12 - Cromatograma típico de injeção de reagente.....	63
Figura 13 – Difratoograma de raios-X do argilomineral em estudo.....	65
Figura 14 – Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do argilomineral em estudo.....	65
Figura 15 – Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho.....	66
Figura 16 – Concentração do tiofeno em função do tempo do processo.....	68
Figura 17 – Percentual de remoção do tiofeno a partir do argilomineral.....	69
Figura 18 - Representação esquemática da adsorção de tiofeno em um adsorvente e o efeito da temperatura.....	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATD	Análise Térmica Diferencial
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
BT	Benzotiofeno
BUN	Bentonit União Nordeste
CG	Cromatografia Gasosa
CONANA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Iônica
DBT	Dibenzotiofenos
DFC	Detector Fotométrico de Chama
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raio X
EDX	Energia Dispersiva de Raios x
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
FRX	Fluorescência de Raios X
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
IUPAC	Uniao Internacional de Química Pura e Aplicada
PFPD	Flame Photometric Detector
PPM	Parte por Milhão
TG/DTG/DTA	Análise Térmogravimétrica

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	18
1.1. Introdução.....	18
1.2. Objetivos.....	21
1.2.1. Objetivo Geral.....	21
1.2.2. Objetivos específicos.....	21
II. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1. Poluição e meio ambiente.....	22
2.1.1. Compostos sulfurados.....	22
2.1.2. Remoção de compostos sulfurados.....	23
2.1.3. Adsorção de compostos sulfurados.....	23
2.2. Tiofeno.....	24
2.3. O controle tecnológico dos compostos de enxofre na indústria do petróleo.....	24
2.4. Tecnologias de dessulfurização.....	26
2.4.1. Processos de dessulfurização.....	27
2.5. Adsorção.....	27
2.5.1. Tipos de Adsorção.....	28
2.5.1.1. Adsorção Física.....	28
2.5.1.2. Adsorção Química.....	30
2.5.2. Fatores que Influenciam e controlam a Adsorção.....	31
2.5.2.1. Temperatura.....	32
2.5.2.2. Natureza do solvente (adsorvivo).....	32
2.5.2.3. pH da solução.....	32
2.5.2.4. Velocidade de adsorção.....	32
2.5.2.5. Natureza do adsorvente.....	32
2.5.2.6. Estrutura do poro.....	33
2.5.2.7. Área superficial do adsorvente.....	33
2.6. Adsorventes.....	34
2.6.1. Adsorventes mais utilizados industrialmente.....	35
2.6.1.1.1. Carvão Ativado.....	36
2.6.1.1.2. Sílica-gel.....	36

2.6.1.1.3. Alumina ativada.....	37
2.6.1.1.4. Peneiras moleculares.....	37
2.6.1.1.5. Zeólitas.....	38
2.6.1.1.6. Terra-fuller.....	38
2.6.1.1.7. Bauxita.....	39
2.6.1.1.8. Argilas ativadas.....	39
2.7. Argilominerais.....	39
2.7.1. Argilas.....	39
2.7.1.1. Bentonita.....	41
2.7.1.1.1. Inchamento lamelar.....	43
2.7.1.1.2. Reservas de argilas bentonitas.....	46
2.7.2. Análise química das argilas.....	48
2.8. Técnicas de caracterização.....	50
2.8.1. Área superficial específica (BET).....	50
2.8.2. Difração de Raio x.....	51
2.8.3. Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA).....	53
2.8.4. Espectroscopia na região do infravermelho.....	54
2.8.5. Fluorescência de raios-X com Energia Dispersiva.....	55
2.9. Cromatografia.....	55
2.9.1. Cromatografia gasosa.....	56
2.9.2. Conceitos e parâmetros obrigatórios.....	57
2.9.3. Detecção por PFPD.....	57
III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	59
3.1. Material Adsorvente.....	59
3.2. Caracterização Físico-Química.....	59
3.2.1. Difração de raios x (DRX).....	59
3.2.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA).....	59
3.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	60
3.2.4. Fluorescência de raios-X com energia dispersiva.....	60
3.2.5. Área superficial específica (BET).....	60
3.3. Avaliação das propriedades adsorptivas através da dessulfurização de tiofeno.....	61

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1. Caracterização Físico-Química.....	64
4.1.1. Difração de raios x.....	64
4.1.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA).....	65
4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	66
4.1.4. Fluorescência de raios-X com energia dispersiva.....	67
4.1.5. Área específica.....	67
4.2. Dessulfurização usando tiofeno como molécula sonda.....	68
V. CONCLUSÕES.....	71
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Nos tempos atuais, a preocupação com a conservação dos recursos naturais, e com a degradação da biosfera pelo homem está se tornando alvo de grande destaque e importância. A proteção ambiental, que antes era vista pelos empresários como ângulo defensivo, estimulando apenas o cumprimento da legislação, começa a ser considerada uma necessidade, pois além de reduzir certos desperdícios de matérias-primas e contribuir para o bem estar da sociedade, assegura uma boa imagem para as empresas que aderem às propostas ambientalistas. Ao longo de décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d' água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento (FREIRE *et al.*, 2000).

Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras. No entanto, não menos importante é a contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos (FREIRE *et al.*, 2000).

A conscientização e o interesse da população a respeito dos poluentes específicos que causam problemas à saúde pública e à qualidade ambiental têm levado os órgãos governamentais a conduzir, nos últimos anos, o estabelecimento de limites rígidos e níveis ambientais aceitáveis desses poluentes (HAITAIO *et al.*, 2004).

A necessidade de reduzir a poluição atmosférica e obter cada vez menos poluente é hoje uma das principais preocupações da maioria dos países do mundo.

Um estudo relevante é o da dessulfurização, que procura eliminar ou reduzir os compostos de enxofre presentes em combustível, cuja presença de enxofre esteja fora dos padrões estabelecidos pelas normas nacionais e reguladoras. Muitos óxidos puros e mistos de metais de transição foram investigados como adsorventes para remoção de H₂S de gases de combustão à alta temperatura. Óxidos que contêm níquel são semicondutores e geralmente são bons catalisadores, usados para aplicação em processos de dessulfurização (REICHHOLD e HOFBAUER, 1995). Esta preocupação com o meio ambiente está provocando o surgimento de leis mais rígidas na Europa, nos

Estados Unidos e no Brasil, as quais restringem fortemente o teor de enxofre na gasolina e no diesel. Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis são principalmente os sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados, benzotiofeno (BT) e dibenzotiofenos (DBT). Estes compostos têm uma importante contribuição na poluição atmosférica em grandes centros urbanos, quando, em combustão, são transformados em óxidos de enxofre que levam à formação de chuva ácida e de materiais particulados.

A legislação dos países desenvolvidos, como os Estados Unidos da América e alguns países europeus limitaram o teor de enxofre a 15 e 10ppm, respectivamente (McCORMICK, 2005). Até o final do século passado, ambos aceitavam respectivamente até 350ppm e 500ppm de enxofre liberados na atmosfera por queima de combustíveis. As novas legislações ambientais estão cada vez mais exigentes e requerem reduções substanciais no conteúdo de enxofre em combustíveis para transporte. O Brasil até 2003, tinha uma legislação precária que permitia a liberação de até 40.000ppm, e somente a partir de 2004 começou a buscar índices de liberação de 500ppm de enxofre. Atualmente, a legislação definiu a redução do teor de enxofre no diesel metropolitano para 10ppm a partir de 2009 (CONAMA, Resolução 403, 2008).

As três principais justificativas para o atual interesse na diminuição dos teores de enxofre nos derivados do petróleo, de ordem estrutural, jurídica e tecnológica são: A primeira diz respeito ao fato de que os combustíveis fósseis são, e ainda serão nas próximas décadas, a principal fonte de energia primária da humanidade. Aproximadamente 65% da energia consumida no mundo são provenientes de combustíveis fósseis. Hoje, estimativas apontam que o consumo mundial de petróleo é da ordem de 76,8 milhões de barris diários, um consumo que em conjunto com as diversas atividades industriais começou a gerar sérios problemas ambientais, uma vez que o ecossistema terrestre já não consegue assimilar e processar com a velocidade adequada a grande quantidade de poluentes gerados pela queima dos combustíveis, entre eles o enxofre. A segunda justificativa diz que, devem ser levadas em consideração as intensas pressões legislativas que a indústria petrolífera vem sofrendo nos últimos anos, com a tentativa de imposição de uma legislação internacional de controle e qualidade dos combustíveis. O acordo internacional mais notório foi assinado em Kyoto (conhecido como Protocolo de Kyoto), em 1997, que propôs metas que visavam controlar a emissão de gases poluentes, especialmente os fósseis. Desde Kyoto,

foram estabelecidos protocolos e limites muito rígidos quanto à redução do teor de enxofre a curto prazo, tendo em vista a completa eliminação deste contaminante a longo prazo.

A terceira justificativa é a dificuldade em reduzir o enxofre em combustíveis a níveis abaixo de 350ppm, pois nesses níveis os métodos se tornam extremamente dispendiosos. Isso se deve ao fato de que, no petróleo, há vários compostos orgânicos derivados de enxofre, e a grande maioria deles pode ser simplesmente removida por processos catalíticos comuns de dessulfurização até o limite de 350ppm. No entanto, há uma classe de compostos derivados de tiofenos que são extremamente refratários aos processos catalíticos de dessulfurização mais utilizados. Esses compostos são comumente conhecidos como dibenzotiofenos (DBT), e para baixar o teor de enxofre é necessário retirá-los, o que é difícil e caro.

Ao se entender o desenvolvimento compatível com a preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento de efluentes se fazem necessárias, a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública. As argilas apresentam alta viabilidade técnico-econômica decorrente do seu potencial de adsorção, que associado à sua disponibilidade abundante as torna adsorventes de baixo custo.

A remoção de metais pesados por argilas, baseada na tecnologia de purificação da água, tem sido investigada como alternativa aos métodos tradicionais. Argilas do tipo esmectítico são a de maior utilização industrial, sendo considerada a mais interessante das argilas industriais. Todavia em diversos casos faz-se necessário submetê-las a tratamentos físicos e químicos para aprimorar suas potencialidades.

Tendo em vista a possibilidade de uma alternativa de remoção de tiofeno por adsorção em argila esmectítica organofílica, o presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência de argilominerais da região do Curimataú, como adsorvente de baixo custo na remoção de compostos sulfurados usando o tiofeno como molécula sonda.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência, de argilominerais da região do Curimataú, como adsorvente de baixo custo na remoção de compostos sulfurados usando o tiofeno como molécula sonda.

1.2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser resumidos nos seguintes aspectos:

- ✓ Caracterizar o argilomineral a ser usado como adsorvente por Área superficial específica (BET), difração de raios – X, Análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e Fluorescência de raios-X com energia dispersiva;
- ✓ Verificar a adsorção de nitrogênio (BET) para obtenção da área superficial e volume de poros;
- ✓ Estudar a eficiência do adsorvente na dessulfurização de tiofeno via cromatografia em fase gasosa e detecção PFPD seletivo a enxofre.

II. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Poluição e meio ambiente

Com o crescimento da economia ocorrido devido à industrialização, começaram a surgir problemas relacionados ao meio ambiente: aquecimento global, destruição da camada de ozônio, utilização demasiada de recursos não-renováveis, contaminação e exploração dos oceanos entre outros, o que culminou com o despertar de uma consciência ecológica. (ROCHA *et al.*, 2004).

Compostos contendo Enxofre estão presentes nos derivados de petróleo em concentrações bastante significativas. A presença de compostos sulfurados em frações de petróleo é altamente indesejável, devido à ação corrosiva e poluição atmosférica promovida por gases prejudiciais ao meio ambiente gerados durante a combustão, tais como SO₂ (dióxido de enxofre) e SO₃ (trióxido de enxofre). Com isso, a exigência por combustíveis mais limpos e um rigoroso controle destes poluentes emitidos por automóveis tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados em combustíveis, sobretudo diesel e gasolina.

2.1.1 Compostos sulfurados

O Enxofre corresponde de 0,04 a 5,0% (mm) do petróleo bruto convencional, e em termos gerais, petróleos de densidades mais elevadas possuem teores superiores (KROPP *et al.*, 1997; ALVES *et al.*, 1999). Estes compostos são também causadores de corrosão, venenos para catalisadores metálicos, como os de platina, empregados na reforma catalítica de naftas visando à produção de aromáticos e gasolina de alta octanagem, e os de níquel empregados na reforma a vapor, visando a produção de gás de síntese CO (monóxido de carbono) e H₂O (água) FARO Jr., 1994.

O Enxofre pode estar presente no petróleo na forma de sulfetos, polisulfetos, tiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (THOMAS, 2001). Para frações do petróleo com alto ponto de ebulição estes compostos possuem predominantemente anéis tiofênicos, que incluem tiofenos, benzotiofenos,

dibenzotiofenos e seus derivados alquilados, mais difíceis de serem removidos através da hidrodessulfurização (SHOREY, 1999).

2.1.2 Remoção de compostos sulfurados

Existe uma grande variedade de estudos sobre remoção de compostos da família dos sulfurados de combustíveis. O processo HDS tem sido amplamente utilizado nas indústrias por ser um método eficiente para remoção de sulfurados (mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e benzotiofenos) do diesel e da gasolina.

As altas pressões e temperaturas associadas com hidrodessulfurização não apenas aumentam significativamente o custo como também possuem um grande potencial em alterar as características desejáveis dos destilados. Portanto, existe um incentivo para desenvolver técnicas complementares efetivas de redução de enxofre, usando-se condições mais amenas como, por exemplo, pressões muito baixas e temperatura de até 75°C (WISMANN e GANGWAL, 2003). Diante disso, a dessulfurização por adsorção tem sido apontada como um processo promissor nos dias atuais para produzir combustíveis mais limpos para o futuro (ROCHA, 2010). A adsorção não se trata de um processo substitutivo da hidrodessulfurização, mas de um complemento a ela, já que as correntes contaminadas com compostos de enxofre remanescentes podem ser removidas em operações a temperatura e pressão ambiente (BABICH e MOULIJIN, 2003).

2.1.3. Adsorção de compostos sulfurados

O processo de adsorção é baseado na habilidade de um adsorvente sólido adsorver seletivamente compostos orgânicos de enxofre das correntes da refinaria. Este processo surge como uma alternativa econômica e eficiente para complementar o processo de HDS, com a vantagem de não comprometer a octanagem da gasolina e poder realmente conferir níveis muito baixos de enxofre, devido as suas condições amenas de operação.

O grande desafio da dessulfurização por adsorção é o desenvolvimento de adsorventes com elevada capacidade de adsorção e seletividade pelos compostos sulfurados em detrimento aos compostos aromáticos, nitrogenados e olefinas, que

também estão presentes nos combustíveis. Durante os últimos anos, diversos trabalhos foram publicados sobre a aplicação da adsorção na dessulfurização de combustíveis líquidos sendo que grande parte destes utilizam adsorventes nos quais foram adicionados metais de transição, pois se sabe que estes apresentam a característica de formarem ligações químicas de complexação (complexação- π) com os compostos sulfurados. Vários autores [Oliveira *et al.* (2009), Hernandez-Maldonado *et al.* (2005), Ma *et al.* (2002), Tian *et al.* (2006) e Ma e Yang (2007)] evidenciaram o uso destes metais para aumentar a capacidade de adsorção de compostos sulfurados.

2.2. Tiofeno

O tiofeno é um hidrocarboneto constituído por quatro átomos de Hidrogênio (H) e um de Enxofre (S) ligado a quatro átomos de Carbono (C), formando um pentágono regular podendo ser considerado, por isso, uma molécula cíclica. Compostos análogos ao tiofeno são o furano e o pirrol os quais têm seu heteroátomo sendo, respectivamente, o Oxigênio (O) e o Nitrogênio (Azoto) N no lugar do enxofre.

Devido à sua estrutura anelar e ao fato de possuir no anel um elemento diferente do carbono (sendo os mais comuns o oxigênio, enxofre ou nitrogênio), o tiofeno é um composto heterocíclico.

O tiofeno é considerado um composto aromático (possui um cheiro agradável), devido a possuir um anel benzênico na sua cadeia carbônica, no entanto, um carbono é substituído por um átomo de enxofre. Tendo em conta a sua configuração eletrônica, ele faz parte dos hidrocarbonetos aromáticos visto que os elétrons que pertencem à segunda ligação são capazes de se mover por todo o anel. Por esta razão a fórmula estrutural do tiofeno pode, e é geralmente representada por um círculo no interior do pentágono.

2.3. O controle tecnológico dos compostos de enxofre na indústria do petróleo

As indústrias de petróleo têm investido em novas tecnologias de remoção de enxofre com o intuito de diminuir os gastos e, principalmente, de melhorar o rendimento para atender às novas especificações ambientais (ZANNIKOS *et al.*, 1995).

A técnica de remoção dos compostos sulfurados presentes nos derivados de petróleo utilizada, convencionalmente é o hidrorefino. O processo de refino para a redução do teor de enxofre tem utilizado a técnica de hidrodessulfurização profunda, sendo necessária conversão acima de 95% de compostos contendo enxofre presentes nos derivados para se obter os teores reduzidos necessários às novas especificações da legislação. Como isso não ocorre, tem-se buscado novas tecnologias ou catalisadores melhores para estes processos e, por isso, o problema da dessulfurização tem sido campo fértil para a pesquisa (OLIVEIRA, 2008).

A remoção de enxofre de combustíveis fósseis foi motivada pelas novas especificações legais do teor de enxofre. Entre os gases poluentes, foi à redução do teor de enxofre a que apresentou maior demanda tecnológica. Isso se deve ao fato do enxofre estar presente nos combustíveis, não na forma elementar, e sim como heteroátomo, ou seja, como compostos organossulfurados. Estes compostos incluem tióis (sulfetos, RSH), dissulfetos (RSSR') e aromáticos, inclusive tiofeno, dibenzotiofeno (DBT) e compostos relacionados (GATES, 1992). A grande maioria deles pode ser removida via processos catalíticos de dessulfurização, tais como HDS (hidrodessulfurização profunda). Porém, os compostos derivados do tiofeno são extremamente refratários ao processo HDS convencional (SHAFI e HUTCHINGS, 2004). Essa classe de organossulfurados possui o átomo de enxofre fechado em cadeias laterais (Figura 01), o que dificulta o hidrotreatamento.

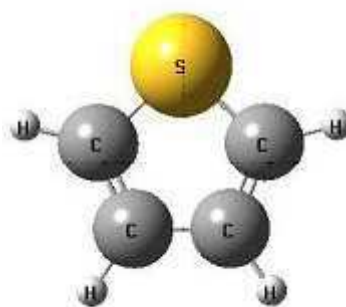


Figura 01- Representação estrutural do tiofeno. (ALECRIM, 2005)

HDS é um processo que implica grandes investimentos em instalações; além de operar sob elevadas temperatura (300 – 340 °C) e pressão de hidrogênio (20 – 100 atm de H₂), utiliza catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio (Co-Mo/Al₂O₃, Ni-

Mo/Al₂O₃) no processo (YANG *et al*, 2003 e HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2003). No caso da gasolina, outro agravante é que o processo de hidrodessulfurização promove a hidrogenação de outros compostos insaturados, podendo diminuir a sua octanagem. Faz-se necessário então o desenvolvimento de rotas alternativas que não utilizem o hidrogênio e operem em condições mais brandas do que a HDS (ULLER *et al*, 2003). Novas propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são mais viáveis e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de, seletivamente, capturar compostos como tióis, tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização.

2.4. Tecnologias de dessulfurização

A crescente exigência por combustíveis mais limpos e o rigoroso controle dos gases emitidos por automóveis tem levado ao desenvolvimento de pesquisas na área de remoção de compostos sulfurados em combustíveis. No caso da gasolina, sabe-se que a maior fonte de compostos sulfurados é a nafta de craqueamento, que contribui com 90 a 99% do teor de enxofre no produto final. Dessa maneira, muitas das técnicas atuais são destinadas a reduzir o teor de enxofre da gasolina de FCC (craqueamento catalítico fluido), como, por exemplo, o fracionamento das naftas do FCC, hidrotratamento, tratamento cáustico ou a combinação de pré- fracionamento e hidrotratamento.

A hidrodessulfurização (HDS) é um dos métodos mais utilizados na remoção de enxofre, entretanto, existem alguns compostos difíceis de serem retirados, tais como os tiofenos e seus derivados. O principal composto refratário a este processo é o 4,6-dimetildibenzotiofeno que apresenta alto peso molecular. Entretanto, de forma a reduzir cada vez mais os teores de enxofre, atenção especial vem sendo dada ao uso da adsorção para remoção de compostos sulfurados, combinada ao hidrotratamento (HDT) (TIAN *et al.*, 2005), uma vez que reduzir o nível de enxofre nos combustíveis para valores inferiores a 50ppm através da hidrodessulfurização (HDS) apresenta necessidade de condições de operação mais severas, o que ocasiona a saturação das olefinas e, conseqüentemente, a perda de octanagem.

2.4.1. Processos de dessulfurização

O processo de dessulfurização baseia-se na capacidade de um material sólido (adsorvente), inicialmente livre de composto sulfurado, adsorver seletivamente compostos sulfurados presentes na corrente de refino. Nesse processo, o adsorvente, contido em uma coluna sob passagem de fluxo, torna-se saturado do composto sulfurado num determinado tempo caracterizando o “*breakthrough*” do composto saturado. Atingindo esse estágio, o adsorvente deve ser regenerado para evitar a contaminação da corrente tratada (IRVINE, 1998).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorbato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade real e aparente, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, quanto à natureza do adsorbato, a adsorção depende: da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorbato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996).

As forças presentes na adsorção física dependem diretamente da natureza do sólido e do sorbato, podendo ser classificadas em forças dispersão-repulsão (Van de Walls), que estão sempre presentes, forças eletrostáticas (polarização e dipolo) e forças de interação sorbato-sorbato (RUTHVEN, 1984).

2.5. Adsorção

A adsorção é um processo de separação, tecnologia importante e muito usada na Engenharia Química e Ambiental. O fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (BLANCO, 2001). Isso acontece quando duas fases imiscíveis são postas em contato, ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. Por isso a adsorção

ocorre, porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano balanceadas, portanto, possuem certo grau de insaturação (RAMALHO, 1983; CIOLA, 1981). A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois, com a diminuição da energia livre superficial, diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo de elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (CIOLA, 1981). A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (CIOLA, 1981). O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST *et al.*, 1982). Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

2.5.1. Tipos de Adsorção

2.5.1.1. Adsorção Física

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST *et al.*, 1982; RUTHVEN, 1997). Envolve fenômeno de condensação ou atração por forças de *van der Waals* (CIOLA, 1981). No interior do sólido, moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas as forças de equilíbrio. Por causa dessas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato. Este fenômeno é chamado de adsorção física (RAMALHO, 1983). Na adsorção física

nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir (FOUST *et al.*, 1982). Equação 1.

$$\theta_A = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (1)$$

Nesta equação, K_A representa a constante de equilíbrio adsortivo ($L \text{ mg}^{-1}$), C_A a concentração de adsorbato na fase líquida (mg L^{-1}) e n a intensidade adsortiva. O valor de n pode ser igual a 1, descrevendo então a isoterma de Langmuir, que considera adsorção em monocamadas, ou pode ser diferente de 1, considerando adsorção em multicamadas, previsto pela isoterma de Freundlich. Defini-se o parâmetro θ_A como a fração dos sítios ocupados por adsorção do componente "A" em relação ao total de sítios ocupados na saturação, podendo-se representá-lo de acordo com a Equação 2:

$$\theta_A = \frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} \quad (2)$$

sendo Q_A a concentração de adsorbato na fase sólida (mg g^{-1}) e Q_A^{SAT} um parâmetro constante que representa a concentração máxima de sítios disponíveis do material adsorvente por grama de sólido (grama de adsorbato na saturação por grama de sólido), também denominado de capacidade máxima adsortiva.

Reescrevendo-se a Equação 1, em função da capacidade máxima adsortiva e da concentração do adsorbato na fase sólida, obtém-se a Equação 3:

$$\frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (3)$$

Reorganizando-se a Equação 3 e ajustando-se um valor para n , pode-se obter uma curva linear, conforme expressa a Equação 4:

$$\frac{1}{Q_A} = \frac{1}{K_A Q_A^{SAT}} \left(\frac{1}{C_A} \right)^n + \frac{1}{Q_A^{SAT}} \quad (4)$$

Os parâmetros K_A e Q_A^{SAT} podem ser determinados pelos coeficientes angular e linear da reta formada. Os valores de C_A são determinados experimentalmente, enquanto que os valores de Q_A podem ser calculados através do balanço geral representado pela Equação 5:

$$Q_A = \frac{(C_{A0} - C_A)V}{m_s} \quad (5)$$

sendo C_{A0} (mg L^{-1}) a concentração inicial do adsorbato, V (L) o volume da solução e m_s (g) a massa do adsorvente.

2.5.1.2. Adsorção Química

Adsorção química são aquelas nas quais formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (CIOLA, 1981; RUTHEVEN, 1997). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (FOUST *et al*, 1982). Na tabela, as principais diferenças entre adsorção física e química são apresentadas.

Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e química (Ruthven, 1984).

<i>Parâmetro</i>	<i>Adsorção Física</i>	<i>Adsorção Química</i>
Calor de adsorção	Baixo (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Natureza da fase Adsorvida	Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas, não havendo dissociação das espécies adsorvidas	Ocorre somente em monocamadas (pode envolver dissociação)
Faixa de Temperatura	Só é significativa a baixas temperaturas	É possível sob grandes faixas de temperatura
Forças de adsorção	Não há transferência de elétrons, embora o adsorbato possa ser polarizado	Há transferência de elétrons conduzindo a formação de ligação entre adsorbato e adsorvente
Reversibilidade	Rápida, não ativada (ou pouco ativada) e reversível	Ativada, por ser lenta e irreversível

2.5.2. Fatores que Influenciam e controlam a Adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorbato e as condições de adsorção (SALAME *et al.*, 2003; ANIA *et al.*, 2002). Muitos fatores podem influenciar no grau de adsorção de um composto sobre uma superfície porosa. A seguir, será apresentado um resumo sobre alguns destes fatores.

2.5.2.1. Temperatura

Normalmente, com a elevação da temperatura há uma redução na adsorção, o que se deve, em parte, às moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais, sendo, conseqüentemente e provavelmente, dessorvidas da superfície. Contudo, deve-se considerar que alguns sistemas podem ter esta capacidade elevada (COONEY, 1999).

2.5.2.2. Natureza do solvente (adsortivo)

Tendo em vista que a principal função do solvente (adsortivo) é participar da formação da interface, a influência deste componente tem um efeito bastante relevante, não podendo o mesmo competir com a superfície do sólido em atrair o soluto. A título de informação, tem-se que a adsorção de um soluto orgânico presente em um solvente orgânico é muito menor do que quando o mesmo está presente em solução aquosa (COONEY, 1999). A taxa de adsorção é determinada, principalmente, pela tensão interfacial sólido-líquido e, sendo esta uma medida difícil de ser obtida, normalmente faz-se uma aproximação deste valor à tensão superficial do líquido com o ar (ROBERT, 1989).

2.5.2.3. pH da solução

O efeito do pH da solução é extremamente importante quando as espécies a serem adsorvidas são capazes de sofrer ionização no pH prevalecente, o que dificulta o processo de adsorção (ROBERT, 1989).

2.5.2.4. Velocidade de adsorção

Embora a adsorção física de gases ou vapores sobre adsorventes sólidos seja extremamente rápida, a adsorção em fase líquida ocorre de maneira bem mais lenta. A viscosidade da solução é um fator ativo sobre a velocidade de adsorção, sendo possível que, diminuindo a viscosidade por aquecimento, haja um aumento na velocidade. Esta é uma das grandes razões pelo qual a descoloração de soluções viscosas (óleos, xaropes, etc.) por adsorventes sólidos deve ser efetuada a temperaturas elevadas (ROBERT, 1989). Levando em consideração que o aumento da temperatura não afetará as propriedades destas soluções.

2.5.2.5. Natureza do adsorvente

Tendo em vista que a substância a ser adsorvida deve mover-se dentro do adsortivo, que pode apresentar uma certa viscosidade, o adsorvente a ser utilizado em

fase líquida deve ter, em geral, características diferentes daqueles que são utilizados em processos em fase gasosa.

Nos adsorventes empregados em processos onde a fase fluida é um gás, uma elevada capacidade de adsorção está ligada a uma superfície interna bastante desenvolvida. O diâmetro dos capilares que produzem esta área deve ter abertura suficiente para permitir a penetração das moléculas do adsorbato.

Quando os adsorventes trabalham em processos em meio líquido, sofrem inicialmente ação na superfície externa. A superfície interna destes sólidos deve ser acessível através de poros ou capilares com diâmetros superiores aos necessários para uma adsorção rápida de gás. A difusão do adsorbato em direção à superfície interna opera-se lentamente no solvente e deve ser ainda mais lenta dentro dos capilares menores (ROBERT, 1989).

2.5.2.6. Estrutura do poro

A estrutura do poro é importante devido ao seu diâmetro, que pode agir como agente controlador no processo de adsorção, permitindo que partículas de diâmetros menores possam penetrar no interior do sólido e excluindo aquelas com diâmetro superior (COONEY, 1999).

2.5.2.7. Área superficial do adsorvente

Normalmente, imaginamos que a quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida é diretamente proporcional a área superficial interna, o que nem sempre é verdade. Deve-se ter em mente que a medida da área superficial é normalmente obtida através da quantidade de N_2 (gás nitrogênio), que é uma molécula pequena, que pode ser adsorvida a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (ponto de ebulição do N_2). Quando o processo visa a adsorção de uma molécula maior, grande parte desta área superficial interna torna-se inacessível.

A superfície de alguns adsorventes e, portanto, suas capacidades adsorptivas podem ser alteradas se algumas espécies são adsorvidas ou se alguns tratamentos são efetuados visando modificar drasticamente suas propriedades e carga superficial (COONEY, 1999).

O processo de adsorção é espontâneo e, portanto, tem lugar com uma diminuição da energia livre de adsorção. As interações eletrostáticas aparecem, fundamentalmente, quando o adsorbato é um eletrólito que está dissociado ou protonado em solução aquosa sobre as condições experimentais usadas. Estas interações podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo das cargas de densidade sobre o adsorvente e adsorbato, e das forças iônicas da solução. As interações não eletrostáticas são sempre atrativas e incluem as forças de *van der Waals* e as interações hidrófobas (CASTILLA, 2004).

2.6. Adsorventes

Uma das etapas do desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é a escolha do adsorvente adequado ao processo em estudo. Para alcançar um alto grau de adsorção um adsorvente deve ter uma alta área específica, a qual implica em uma estrutura altamente porosa, com microporos.

Segundo GUERASIMOV *et al.* (1977) o adsorvente pode extrair mais o adsorbato quanto mais desenvolvida for sua superfície. A superfície que corresponde a 1g de adsorvente é denominada superfície específica, sendo esta grandeza normalmente medida em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os adsorventes ativos, ou seja, os que têm capacidade de adsorção elevada por modificações na superfície possuem superfície específica bastante elevada. Muitos sólidos têm a capacidade de adsorver espécies de gases e líquidos. Entretanto, poucos possuem seletividade e poder suficiente para torná-los adsorventes comerciais. Uma grande área superficial específica (área por unidade de volume) é atingida por técnicas de produção de adsorventes que resultam em sólidos com uma estrutura microporosa (SEADER e HENLEY, 1998). As propriedades adsorptivas dependem da natureza da superfície sólida e do tamanho e distribuição do poro. Adsorventes típicos comerciais podem ser adquiridos em forma de grânulos, esféricos, pellets cilíndricos, flocos e/ou pós, de tamanho variando de 50 μm a 1,2 cm, com áreas superficiais específicas de 300 a 1200 m^2/g (SEADER e HENLEY, 1998). Esta divisão é um pouco arbitrária levando-se em consideração que o tamanho do poro é relativo ao tamanho da molécula do adsorbato a ser adsorvida. Pela definição da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), o microporo tem menos de 20 Å (2,0 nm), um mesoporo tem de 20 a 500 Å e um macroporo é maior que 500 Å (50 nm).

Nos microporos (poros que são ligeiramente maiores do que a molécula de adsorbato) a molécula nunca escapa do campo de forças da superfície sólida, mesmo quando está no centro do poro; desta forma considera-se que todas as moléculas encontram-se na fase adsorvida.

Os mesoporos contribuem para a capacidade adsortiva, porém seu principal papel é como canais para fornecer acesso aos microporos menores. A difusão nos mesoporos pode ocorrer por muitos mecanismos diferentes.

Os macroporos pouco contribuem para a capacidade adsortiva. Seu principal papel é facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio propriamente dito. Seu papel é análogo ao de “auto-estradas”, permitindo que as moléculas de adsorbato se difundam mais longe dentro da partícula, com um mínimo de resistência difusional (RUTHEVAN, 1991).

Nos adsorventes cristalinos (zeólitas e análogos de zeólitas) as dimensões dos microporos são determinadas pela estrutura da rede cristalina, não havendo distribuição no tamanho do microporo. Embora estruturalmente bem diferentes dos adsorventes cristalinos, as peneiras moleculares de carbono também têm uma estreita distribuição do tamanho do poro. Adsorventes tais como, a sílica gel e a alumina ativada, são produzidos através da precipitação de partículas coloidais, seguida pela desidratação. Adsorventes de carbono são obtidos pela queima controlada de materiais carbonáceos, tais como, lignito e concha de coco. Estes procedimentos geralmente permitem uma distribuição do tamanho do poro bastante vasta.

2.6.1. Adsorventes mais utilizados industrialmente

Segundo GOMIDE (1988) para que um adsorvente seja comercialmente importante, ele deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial. A seguir são apresentados alguns adsorventes de uso industrial.

2.6.1.1. Carvão Ativado

O carvão ativo foi um dos primeiros adsorventes usados em grande escala. É normalmente, produzido através da decomposição térmica de materiais carbonáceos (osso, carvão, casca de coco, etc.). O carvão resultante ou é ativo ou pode ser ativado por um agente oxidante, como vapor, ar, ou CO₂, a elevadas temperaturas (700-1100° C) (RUTHVEN, 1984). O carvão ativado, por ser uma substância essencialmente não polar, apresenta uma grande afinidade por substâncias de caráter orgânico, por este motivo é amplamente usado na adsorção de orgânicos para purificação de água, no branqueamento de soluções de açúcar e em sistemas para recuperação de solventes (COULSON & RICHARDSON, 1982). Na indústria do petróleo, o carvão ativado é usado com maior eficiência para clarificar e remover impurezas em suspensão (KALICHEVSKY e KOBE, 1958).

2.6.1.2. Sílica-gel

A sílica-gel é um produto granular, amorfo, duro e de grande porosidade que é obtido através da precipitação da sílica, pode ser representado como SiO₂•nH₂O. O tamanho dos poros e da partícula depende do processo de síntese. Durante o processo de secagem, as partículas aglomeram-se para formar uma estrutura microporosa, onde o tamanho do poro é determinado principalmente pelo tamanho das micropartículas originais (CAVALCANTE Jr., 1998; GOMIDE, 1988; RUTHVEN, 1991).

Tem maior afinidade para adsorver moléculas polares do que apolares, em razão desta seletividade por aromáticos, a sílica-gel já foi usada na separação de parafínicos e naftênicos no processo conhecido como *Arosorb* (Marca registrada da Universal Oil Products), sua maior aplicação é como dessecante (RUTHVEN, 1984) na remoção de umidade de correntes gasosas, purificação de gases, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, refino de produtos destilados de petróleo e recuperação de vapores de solventes orgânicos (CAVALCANTE Jr., 1998; GOMIDE, 1988).

2.6.1.3. Alumina Ativada

A alumina ativada é um adsorvente poroso, apresenta boa resistência, obtido normalmente a partir da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou do monohidrato por desidratação e cristalização a elevadas temperaturas (RUTHVEN, 1984). Também apresenta afinidade por compostos orgânicos e é de natureza anfótera. Sua maior aplicação está na desidratação de correntes gasosas, de líquidas e é usada na dessulfurização de derivados de petróleo, apresentando um rendimento superior ao da terra *fuller* (KALICHEVSKY e KOBE, 1958). Em aplicações específicas, é usada na remoção de contaminantes de correntes líquidas (CAVALCANTE Jr., 1988).

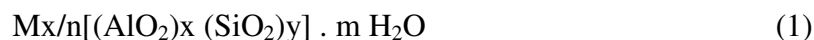
2.6.1.4. Peneiras moleculares

Peneiras moleculares são materiais com estruturas cristalinas com tamanho de poro bem definido e da ordem de grandeza molecular. Por muito tempo os termos peneira molecular e zeólita foram sinônimos (CAVALCANTE Jr., 1998).

Os carvões ativados apresentam, geralmente, pequena seletividade em processos de adsorção que envolvem moléculas de tamanhos diferentes. Através de procedimentos especiais de ativação, torna-se possível preparar adsorventes carbonáceos com pequena distribuição do tamanho dos microporos e que se comportam, devido a este fator, como peneiras moleculares (RUTHVEN, 1991). Segundo CAVALCANTE Jr *et al.* (2000) as peneiras moleculares aluminofosfato representam a primeira classe de materiais óxidos livres de sílica. Muitos destes materiais exibem propriedades semelhantes as das zeólitas, podendo ser utilizadas como adsorventes catalisadores ou suportes de catalisadores em muitos processos químicos. As principais vantagens das peneiras moleculares aluminofosfatadas, quando comparadas com outros suportes, são relacionadas à possibilidade de fazer variar as seguintes propriedades físico-químicas: tamanho e forma dos poros, dimensões do sistema poroso, presença ou ausência de cavidades, propriedades dos sítios ácidos, propriedades superficiais, volume de vazios e composição da estrutura.

2.6.1.5. Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que possuem uma estrutura tridimensional relativamente aberta com cavidades e canais interconectados em uma rede formada por SiO₂ e Al₂O₃ tetraédrico, unidos entre si por átomos de oxigênio. Sua fórmula geral é dada por:



Onde: M ⇒ cátion de metal alcalino ou alcalino terroso

n ⇒ valência do cátion

x e y ⇒ números inteiros

x + y ⇒ número total de tetraedros na cela unitária da zeólita

m ⇒ número de moléculas de água

As zeólitas podem ser encontradas na natureza associadas a outros minerais ou podem ser sintetizadas, o que garante uma maior pureza e uniformidade da rede cristalina (CAVALCANTE Jr., 1998; RUTHVEN, 1984; SCHVARTZMAN, 1997; RUPP *et al.*, 1997). Nas zeólitas naturais o cátion M é frequentemente o sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Nas sintéticas existe uma grande variedade de cátions (Na⁺, K⁺, NH⁴⁺, La³⁺, etc.).

2.6.1.6. Terra-fuller

É uma argila natural, composta de silicato de alumínio hidratado e argilominerais como a atapulgita e a montmorilonita, semiplástica quando úmida e bastante dura quando seca, e em seu estado natural possui de 40 a 60% de água livre. Normalmente, as argilas são de difícil regeneração, sendo, em geral, queimadas ou descartadas em aterros sanitários. AUDEH e YAN (1978) mostraram que as argilas podem ser novamente utilizadas no tratamento de frações de petróleo através da reativação ácida. Este adsorvente é utilizado em processos industriais para o branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais, animais e no branqueamento de graxas e gorduras. A indústria do petróleo consome quase toda a

produção mundial, pois, após o tratamento com terra *fuller*, seus produtos tornam-se límpidos e de melhores qualidades (GOMIDE, 1988).

2.6.1.7. Bauxita

Este mineral consiste, principalmente, de óxido de alumínio hidratado. É comercializada com o nome de Porocel e é usada para clarificar, remover compostos de enxofre e oxigênio, como o ácido naftênico, dos produtos de petróleo. Mostra uma eficiência superior ao da terra *fuller* e apresenta maior capacidade de regeneração.

2.6.1.8. Argilas ativadas

Segundo GOMIDE (1988) algumas argilas, como a bentonita, fornecem adsorventes com capacidades superiores às da terra *fuller*, em termos de área superficial e de sítios ativos, quando tratadas com ácidos clorídrico ou sulfúrico.

2.7. Argilominerais

2.7.1. Argilas

Argilas são materiais usados pelo homem desde os tempos antigos onde se faziam objetos do tipo "barro cozido" como tijolos, estatuetas, vasos, etc.. Atualmente apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc.. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, etc.. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas. A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações.

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade; quimicamente,

são materiais formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais.

As argilas esmectitas são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e por alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos). Esses argilominerais são aluminos-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que inclui: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta (MENEZES, 2008).

Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por Mg^{2+} ou Fe^{3+} , principalmente. Esta substituição isomórfica, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica (PEREIRA, 2004).

O número total de cátions trocáveis que uma argila pode reter (a quantidade de sua carga negativa) é chamado de sua capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. A capacidade de troca catiônica de argilas esmectíticas varia de 80 a 150 meq/100g.

Tabela 2 - Capacidade de troca de cátions (CTC) de alguns argilominerais.

Argilominerais	CTC (meq/100g)
Montmorilonita	70 a 150
Caulinita	3 a 15
Haloisita .2H ₂ O	5 a 10
Haloisita .4 H ₂ O	10 a 40
Ilita ou clorita	10 a 40 100 a 150
Vermiculita	

2.7.1.1. Bentonita

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas por "bentonitas". O nome "bentonita" é oriundo da descoberta de um depósito de argilas em camadas cretáceas, em 1898, com características tecnológicas particulares no Fort Benton, Wyoming, EUA. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência. No Brasil é comum o uso dos termos "bentonita" e "bentonítico" para materiais argilosos esmectíticos, sem nenhum conhecimento quanto à origem geológica ou à composição mineralógica. Por outro lado, o importante industrialmente são as propriedades tecnológicas. Por isso, se argilas esmectíticas, de quaisquer origem geológica, apresentarem propriedades tecnológicas iguais ou superiores as de bentonitas naturais, não há objeção em serem chamadas de bentonitas. Assim, a definição mais aceita de bentonita é que é uma argila composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, possuindo propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais (naturais) ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade (RODRIGUES, 2004).

As bentonitas apresentam um amplo uso industrial, sendo utilizadas, como componente tixotrópico dos fluidos ou lamas de perfuração, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na peletização de minérios de ferro e manganês, dessecantes, impermeabilizante de barragens, etc.

As esmectitas (bentonitas) contendo o sódio como cátion interlamelar preponderante, são as de maior utilização industrial. Quando estes argilominerais são colocados em águas ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta (distância basal d_{001}). Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. Argilas bentoníticas contendo o sódio como cátion de troca podem ser modificadas com sais quaternários de amônio para a obtenção de complexos argila-compostos orgânicos, denominados de argilas organofílicas. Este tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado. A

argila bentonita sódica passa de hidrofílica para organofílica quando seus cátions trocáveis são substituídos pelos cátions do sal (Cavalcanti *et al.*, 2010).

A figura apresenta um esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas, partindo-se de bentonita policatiônica, como as encontradas no Brasil, a qual é submetida a procedimento de troca catiônica por sódio.

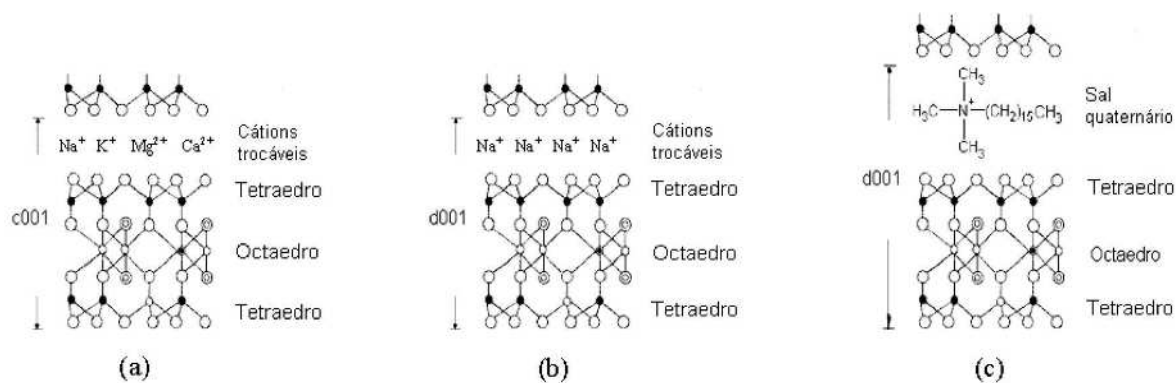


Figura 2 – Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas: (a) estrutura de argila policatiônica; (b) estrutura de argila monocatiônica; (c) estrutura de argila organofílica (OLIVEIRA, 2009).

A preferência quanto ao uso de argilas esmectíticas para a síntese de complexos-argila-compostos orgânica deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais.

Montmorilonita (também denominada de esmectita) é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela $M_x(A^{l+}_xMg_x)Si_8O_{20} \cdot (OH)_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns, o que resulta em uma

elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais. A Figura 2 apresenta a estrutura da montmorilonita.

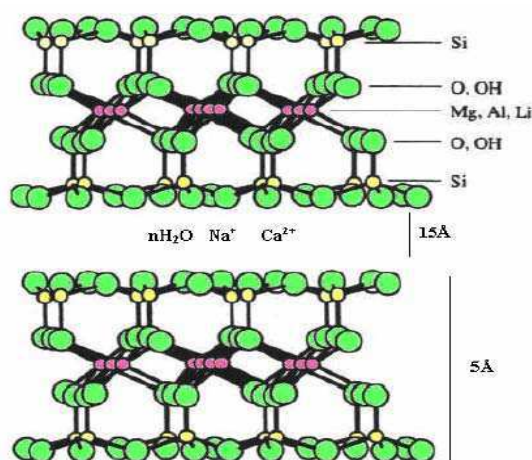


Figura 3- Estrutura de duas lamelas da montmorilonita. Fonte - (FERREIRA 2008)

2.7.1.1.1. Inchamento lamelar

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível. Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (FERREIRA; 2008).

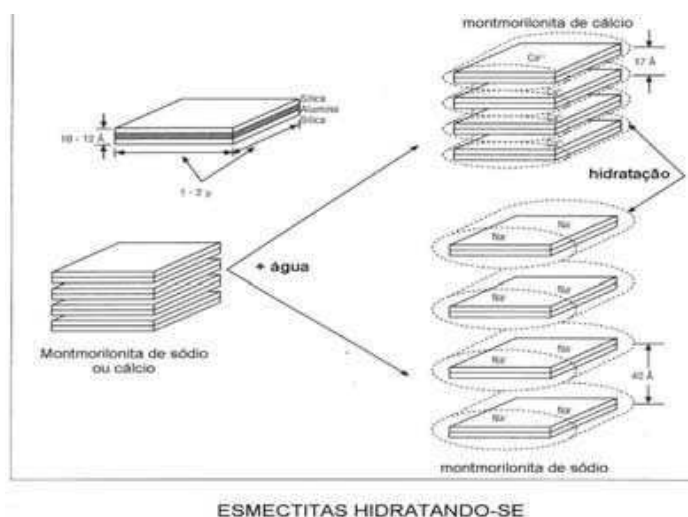


Figura 4 - Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica (SILVA e FERREIRA, 2008).

No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida.

Em virtude de suas propriedades as argilas organofílicas são utilizadas em uma vasta gama de aplicações industriais; na indústria do petróleo, na fundição de metais, como lubrificantes, nas indústrias de tintas, adesivos, cosméticos, plásticos (carga), inseticidas, produtos farmacêuticos, cosméticos, produtos veterinários, fertilizantes, como adsorventes (clarificação de óleos vegetais e minerais), catálise e como meio de adsorção para aplicações ambientais. Devido às afinidades por compostos orgânicos as organofílicas estão sendo largamente estudadas para a adsorção e retenção de resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos. As argilas organofílicas podem ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos, tratamentos de efluentes, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros. Atualmente, também têm sido muito pesquisadas para o desenvolvimento de uma nova classe de materiais, os nanocompósitos argila-polímeros (SILVA e FERREIRA, 2008).

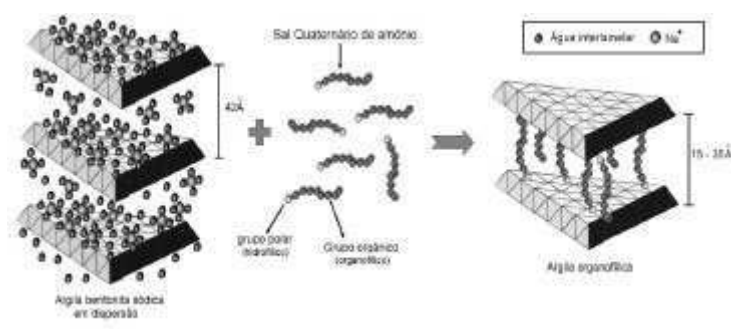


Figura 5 - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila (POLCK, 2010).

Ao adicionar os sais quaternários de amônio a dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions sódio da bentonita sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. A efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios X dos materiais organofílicos, observando-se o aumento da distância interplanar d_{001} , que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6 nm (dependendo da umidade da amostra) para valores situados geralmente entre 2,0 e 4,0 nm. O valor da distância d_{001} vai variar com o comprimento da molécula e com o grau de inclinação que a mesma apresenta em relação ao plano ab do argilomineral.

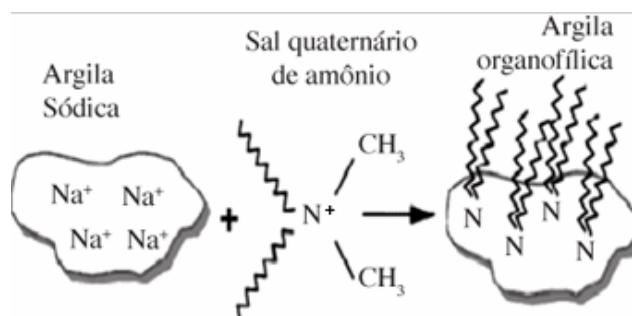


Figura 6 - Síntese da argila organofílica a partir da bentonita sódica (OLIVEIRA 2009).

Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento por materiais orgânicos. Além disso, os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com matrizes poliméricas ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica em nanocompósitos argila-polímero. Os compostos esmectita-sais quaternários de amônio não são tóxicos; são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes.

Tabela 3- Distância interplanar basal da argila sem tratamento e tratada e tratada com sais quaternários de amônia.

AMOSTRA	ESPAÇAMENTO BASAL
Argila sem tratamento	14,5
Argila tratada com dodigen	22,0
Argila tratada com genamim	21,8
Argila tratada com praepagen	35,2
Argila tratada com brometo	39,1

2.7.1.1.2. Reservas de argilas bentonitas

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, no Brasil, as reservas (medida e indicada) de bentonita em 2004 totalizaram aproximadamente 47 milhões de toneladas, das quais 74,0% são relativas às reservas medidas, distribuídas no Estado do Paraná, Município de Quatro Barras, representando 47,7% das reservas lavráveis nacionais; no Estado de São Paulo, nos Municípios de Taubaté e Tremembé, com 26,6%; no Estado da Paraíba, no Município de Boa Vista e Campina Grande com 25,3% e no Estado do Rio de Janeiro, no Município de Silva Jardim, com 0,4%. Ainda segundo levantamento do DNPM, a Paraíba apresenta-se como o principal Estado produtor de bentonita, perfazendo 87% da produção nacional, seguido por São Paulo (7,3%), Rio de Janeiro (4,4%) e Paraná (0,2%) e, atualmente, nove empresas de mineração atuam no estado, concentradas no município de Boa Vista, dentre elas, a principal empresa produtora de bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A.

(BUN), com três unidades fabris localizadas nos municípios de Campina Grande, Boa Vista e João Pessoa, no estado da Paraíba, uma fábrica situada em Suzano, no estado de São Paulo e outra unidade em Neuquén na Argentina, é a única empresa produtora de bentonita ativada no país. A produção restante é constituída por argila moída seca, estando os produtores concentrados no estado de São Paulo, e no município de Taubaté. As reservas nacionais de bentonita representam cerca de 3% das reservas mundiais. A produção brasileira gira ao redor de 300 mil t/a, que representa 3% do consumo mundial. O preço médio da bentonita beneficiada é de cerca de US\$ 107/t, ao passo que a bentonita ativada pode atingir US\$ 1.800/t.

O mercado de bentonita está muito concentrado nos Estados Unidos, maior produtor mundial e que conta com elevados investimentos aplicados nessa indústria, os quais vêm proporcionando diversificação no seu uso e aplicação. Obteve um acréscimo meramente marginal (0,85%) a produção mundial de bentonita em 2006. Os depósitos de argilas de Boa Vista, PB estão localizados em minas denominadas de Lages, Bravo, Juá e Canudos, e as argilas naturais são identificadas de acordo com suas cores características; verde azeitona como verde-lodo, vermelha arroxeadada como chocolate e creme como bofe. A figura 6 mostra reservas de bentonitas no Brasil (SILVA e FERREIRA, 2008).

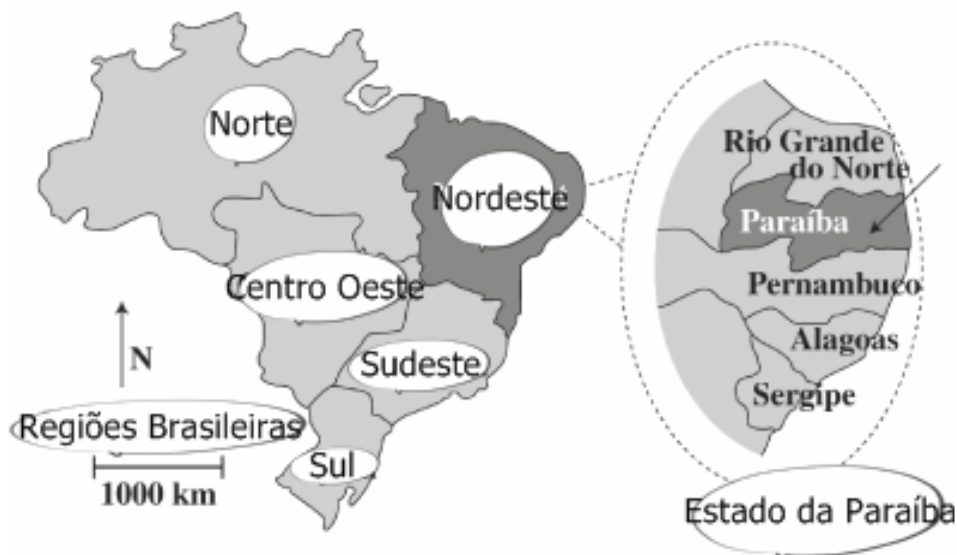


Figura 7 - Reservas de bentonitas no Brasil. Fonte – (SILVA e FERREIRA, 2008).

Segundo Souza Santos, é observada uma grande variedade de cores, com argilas de tonalidades rósea, verde, vermelha, creme, amarela, cinza e chocolate. Atualmente, após 40 anos de exploração, muitas das variedades das argilas de Boa Vista, PB encontram-se esgotadas e outras começando a rarear, a exemplo da argila chocolate, considerada como de boa qualidade. Ainda em grande quantidade, podem ser encontradas as argilas denominadas de bofe (argila de cor creme) e verde lodo (argila de cor verde escura). Recentemente foram descobertas nos Municípios de Cubati e Sossego, PB jazidas de bentonitas policatiônicas, apresentando teores de MgO, CaO e K₂O semelhantes aos de outras bentonitas sul-americanas e que são constituídas por argilomineral esmectítico e por quartzo e por caulinita. No Brasil, na década de 80, houve extração de bentonita branca dos pegmatitos do Rio Grande do Norte e Paraíba. Atualmente há ocorrência pequena de bentonita branca nos depósitos de bentonita de Boa Vista, Campina Grande, PB; é constituída por mistura de montmorilonita e paligorsquita. Está sendo extraída e utilizada em Cerâmica Branca, como agente suspensor de esmaltes cerâmicos. O Brasil produz os seis tipos de argilas consideradas argilas industriais – caulins, argilas plásticas para cerâmica branca, argilas refratorias, bentonitas, terras fuller ou argilas descorantes naturais e argilas para cerâmica estrutural.

2.7.2. Análise química das argilas

A constituição do produto cerâmico e as suas características dependem da natureza e da quantidade dos minerais ou compostos químicos presentes e de outros parâmetros próprios da matéria-prima como: a granulometria, o comportamento térmico e o comportamento em presença de água.

As matérias-primas empregadas na fabricação de peças cerâmicas, ou seja, as argilas são compostas normalmente por diferentes espécies mineralógicas que se misturam durante o processo de formação. Devido a este fator, suas propriedades dependem da natureza dos minerais presentes, do seu estado de degradação e de suas proporções (BARBA et. al, 1997).

Assim, caracterizar uma argila é conhecer a variabilidade de suas propriedades, utilizando-se de técnicas comuns (como as usadas para medir as propriedades físicas e mecânicas) ou mais sofisticadas (como é o caso da difração de raios-X) (SANTOS,1975).

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para caracterização de argilas, as mais usuais são: análise química, análise térmica, análise mineralógica através de difração de raios-X, além de propriedades tecnológicas que refletem os resultados do tratamento térmico como a retração linear, porosidade aparente, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica.

A análise química consiste em determinar a composição de uma matéria-prima, fornecendo os percentuais de óxidos presentes e também os valores de perda ao fogo (EMILIANI e CORBARA, 1999).

A análise química pode ser realizada através de métodos químicos ou físicos. Os métodos químicos geralmente são através de reações de precipitação seletiva e reações de formação de complexos corantes. Os métodos físicos podem ser através de espectrofotometria ou ainda por fluorescência de raios-X.

Atualmente a fluorescência de raios-X é freqüentemente utilizada para determinar a composição química em metais cerâmicos por ser um método rápido, preciso e não-destrutivo.

De uma maneira simplificada, a interpretação de uma análise química de uma matéria-prima argilosa segundo (MÁS, 2002) pode ser descrita abaixo:

- óxido de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O): presentes geralmente na forma de feldspatos são fundentes e conferem resistência mecânica quando sintetizados entre 950 e 1000°C.

- óxido de cálcio (CaO) e magnésio (MgO): são agentes fundentes e tendem a diminuir a refratariedade das peças, indicam a presença de calcita, dolomita e massas calcareas que requerem moagem e temperatura de sinterização aproximadamente a 1100°C.

- sílica ou óxido de silício (SiO_2): indica a presença de silicatos e sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre corresponde ao quartzo;

- alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3); esta em sua maior parte combinada, formando os argilominerais (SANTOS, 1975).

- óxido de ferro (Fe_2O_3): responsável pela coloração vermelha ou amarelada na maioria das argilas reduz a plasticidade, mas também diminui a retração e facilita a secagem. Também diminui a resistência mecânica, mas o pouco que funde na sinterização proporciona dureza ao vidrado (BITENCOURT, 2004)

- óxido de titânio (TiO₂): desvia a cor para um tom alaranjado;
- óxido de ferro (SO₃): pode indicar a presença de gesso;
- óxido manganês (MnO₂): altera a cor para marrom;
- carbonatos: ajudam no branqueamento das peças, diminuem a expansão e aumentam a porosidade;

2.8. Técnicas de caracterização

2.8.1. Área superficial específica (BET)

Pode ser definida como a área da superfície externa somada a área da superfície interna das partículas constituintes por unidade de massa. Sendo que a superfície externa é mais difícil de ser determinada com precisão, devido a superfície de um sólido ser raramente lisa numa escala atômica, porém, pode ser considerada como um envoltório que cerca as partículas ou aglomerados, superfícies de rachaduras, poros e cavidades que são mais largos do que profundos. Já a superfície externa compreende as paredes dos demais poros, rachaduras e cavidades (MEIRA, 2001; GREGG e SING, 1982).

A área superficial específica é um fator importante na determinação do uso das argilas para inúmeras aplicações inclusive na troca iônica. É através das isotermas de adsorção - dessorção na temperatura do N₂ líquido (77K) que se avalia a área específica de muitos dos aluminossilicatos, observando as modificações texturais ocorridas nos sólidos com o equacionamento adequado (GREGG e SING, 1982).

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é função da quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, a temperatura constante.

Existem dois modelos clássicos para o cálculo da área específica, são eles: o modelo BET (BRUNAUER, EMMETT E TELLER), desenvolvido para multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou para adsorção química (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Além destes modelos, costuma-se também empregar o modelo BJH (BARRETT, JOYNER e HALENDA).

Este modelo é comumente empregado para o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica. O modelo BET é o mais utilizado para essa determinação. Logo, com a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir com uma monocamada na superfície do adsorvente e por fim determinar a área superficial do sólido (FIGUEIREDO e RIBEIRO), 1987).

Tabela 4 - Valores da área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET.

ARGILA	AREA ESPECIFICA (m^2g^{-1} de argila)
Caulenita de elevada cristalinidade	>15
Caulenita de baixo custo	>50
Bentonita	74,5
Halosita $2\text{H}_2\text{O}$	>60
Ilita	50-100
Montmorinolita	150-800
Zeolita	300-800

Fonte – (GOMES, 1986)

2.8.2. Difração de Raios-X

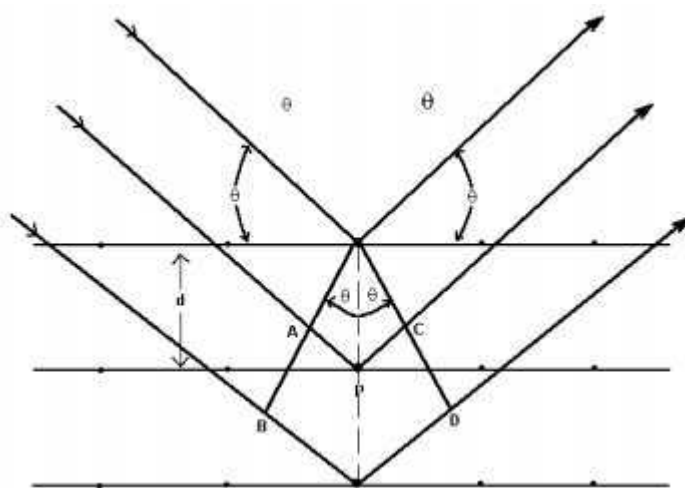


Figura 8 - Difração de Raios X em um cristal

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais

cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 5), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (A) \quad (5)$$

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destaca-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases. Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados (ALBERS et al, 2002). A caracterização químico-mineralógica de argilas e a determinação das propriedades que seus componentes atribuem às massas cerâmicas permitem estudar os beneficiamentos que devem ser feitos para alterar uma ou várias propriedades do corpo cerâmico, e melhorar as propriedades do produto final (COELHO, ROQUEIRO & HOTZA, 2002).

A análise química poderia então ser associada à análise racional, porém os resultados obtidos não apresentam elevada confiabilidade, além deste procedimento não ser indicado para identificar fases polimórficas. A semelhança do comportamento térmico dos argilominerais também descarta a utilização isolada das técnicas termo-diferenciais, que também são mais dispendiosas e demoradas. Porém na caracterização de argilas, o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando

muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases (Cerâmica 48 (305) Jan/Fev/Mar 2002).

2.8.3. Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA)

Engloba uma série de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas de forma contínua em função da temperatura em um ciclo térmico controlado (BARBA et al, 1997). Uma das técnicas de análise térmica é a análise térmica diferencial (ATD) que tem como principal função indicar através de picos endotérmicos ou exotérmicos a comprovação da existência de minerais essenciais às argilas e que influenciam as propriedades finais da peça (SILVEIRA & SALLET, 2002).

Outra técnica bastante utilizada é a análise termogravimétrica (TG) que determina a perda ou ganho de massa que uma amostra sofre em função da temperatura e /ou tempo (BARBA et al, 1997). A amostra é aquecida de maneira controlada, até uma temperatura pré-determinada, com velocidade constante. Este método de análise complementa a análise térmica diferencial por fazer distinção entre as reações onde ocorre perda de massa e as reações onde não ocorre.

De uma maneira geral os argilominerais apresentam características de comportamento térmico semelhantes, como perda de água e transformações de fases. Em virtude disso, a seguir temos um “roteiro” do comportamento de uma argila em diferentes temperaturas.

Existem dois tipos de água: a água da umidade, que evapora por volta de 100 °C e a água interna do cristal, que é eliminada entre 550°C e 600 °C. Durante a saída de água de umidade o forno funciona como um secador. A 500 °C ainda existem moléculas de água compondo a estrutura dos argilominerais e que não foram afetadas na etapa de secagem. No momento exato em que perder essa água de constituição as propriedades argilosas, associadas à plasticidade, serão perdidas de modo irreversível. Entre 550 °C e 600 °C essa água é eliminada. Apenas acima desta temperatura pode ser identificada como o início efetivo da sinterização, fica registrada como uma absorção de calor (um pico endotérmico no ensaio de ATD). Entre 560 °C e 580 °C pode haver uma variação dimensional considerável devido à presença de sílica livre na forma de quartzo na composição das matérias-primas, como resultado disso podem surgir trincas durante o

resfriamento. Entre 850 °C e 1000 °C ocorre à decomposição dos carbonatos, eles se transformam em óxido de cálcio e não reagem com os silicatos. Acima de 900 °C os fundentes (óxidos de potássio, sódio e ferro, entre outros) formam fase líquida. No resfriamento esta fase líquida solidifica formando “pontos de solda” entre as partículas cristalinas. Podemos imaginar a sinterização do corpo cerâmico como a formação de “soldas internas” entre as partículas cristalinas. Na fase anterior as partículas estavam ligadas pela plasticidade.

Às vezes existem sais no material cerâmico em forma de eflorescências brancas. Os materiais salinos são bem diferentes dos silicatos cerâmicos. Acima de 950 °C os sais, em parte se volatilizam pela chaminé, em parte reagem com os silicatos. Assim os sais solúveis acabam sendo eliminados com o aumento da temperatura. Acima de 950 °C ocorre à volatilização da maioria dos sais. Existe uma relação da temperatura de sinterização e o aparecimento das eflorescências, ou seja, temperaturas de sinterização inferiores a 900 °C favorecem a sua formação. A partir de 1000 °C os argilominerais se reorganizam em novas estruturas cristalinas. A queda da absorção de água evidencia o preenchimento dos poros.

2.8.4. Espectroscopia na região do infravermelho

A região espectral no infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a 10 cm^{-1} . Dependendo da aplicação e da instrumentação, o espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho próximo (12800 – 4000 cm^{-1}), médio (4000 – 200 cm^{-1}) e afastado (200 – 10 cm^{-1}).

Esta técnica baseia-se na incidência da radiação eletromagnética sobre a amostra a ser estudada. Através da quantidade (intensidade) e qualidade (comprimento de onda) de luz que passa, detecta as variações ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico da amostra. Para que haja absorção de radiação do infravermelho, é necessário que a energia da região coincida com a diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental da molécula, e a vibração origine uma modificação no momento dipolar elétrico da espécie envolvida.

2.8.5. Fluorescência de raios-X com Energia Dispersiva

A técnica de energia dispersiva de raios x (EDX) é utilizada na análise da composição da argila. Esta análise permite investigar qualitativamente as variações na composição da bentonita com e sem modificação química. Do ponto de vista quantitativo é considerada semi quantitativa, pois não se faz calibrações com padrão externo, o padrão utilizado na análise é o padrão interno do equipamento.

Na determinação de sua composição química aparecem como elementos essenciais a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e outros (LIRA FILHO, 1973).

2.9. Cromatografia

A cromatografia é uma técnica de separação baseada na distribuição dos componentes de uma mistura entre um fluido (fase móvel ou eluente) e um adsorvente (fase estacionária). A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido depositado num sólido inerte, empacotado numa coluna ou espalhado por uma superfície formando uma camada fina.

A cromatografia de origem no termo grego “*chroma+graphein*” ganhou importância como método de separação por volta de 1903, com o botânico Mikhail Semenovitch Tswett, nascido em Asti (Itália), sendo a sua família de origem russa. Este investigador desenvolveu vários trabalhos experimentais no domínio da separação de extratos de plantas por adsorção diferencial em colunas, usando carbonato de cálcio como fase estacionária e di-sulfureto de carbono como eluente (Figura 9). Nestas experiências, verificou-se a formação de bandas de cores diferentes nas colunas utilizadas devido à adsorção diferencial dos pigmentos corados, que percolavam com velocidades diferentes e emergiam separadamente da coluna. Este investigador foi mais tarde considerado o pai da cromatografia devido à sua valiosa contribuição no desenvolvimento desta técnica (SKOOG, 2009).

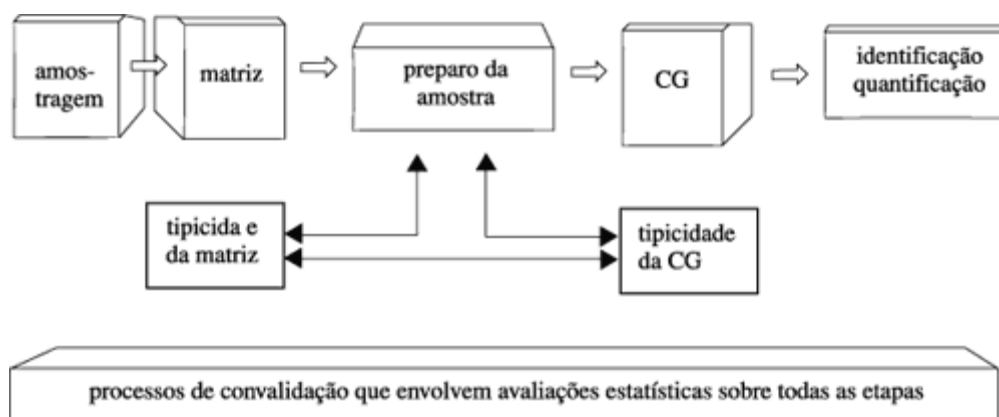


Figura 9 - Etapas num processo analítico visando a Análise Química pó CG (SILVA, 2008).

A cromatografia tem inúmeras aplicações como método de separação. Por exemplo, a cromatografia gasosa é utilizada para separar componentes relativamente voláteis como alcoóis, cetonas, aldeídos e outros, enquanto que a cromatografia líquida é empregue normalmente para purificar produtos farmacêuticos, proteínas, aminoácidos, ácidos nucléicos, vitaminas e esteróides.

2.9.1. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica que permite a separação de substâncias voláteis arrastadas por um gás através de uma fase estacionária. A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido que propicia a distribuição dos componentes da mistura entre as duas fases através de processos físicos e químicos, tais como a adsorção, diferenças de solubilidades, volatilidades ou partilha. Como fase móvel é utilizado um gás, denominado gás de arraste, que transporta a amostra através da coluna cromatográfica até ao detector onde os componentes separados são detectados. Os gases mais utilizados são o hidrogênio, azoto, hélio e árgon. A cromatografia gasosa é usada em geral para fins analíticos.

A cromatografia gasosa é uma das técnicas mais empregadas em análises qualitativas e quantitativas. Colunas capilares são utilizadas em determinações por cromatografia gasosa a temperaturas que excedem 400°C. Aplicações a essas altas temperaturas requerem fases estacionárias especiais e tubos que não se decompõem. Assim os tubos de muitas colunas são os feitos de aço inoxidável (SILVA, 2008).

2.9.2. Conceitos e parâmetros obrigatórios

O objetivo da cromatografia é, pois, separar ou “resolver” dois ou mais componentes de uma mistura. A Figura 10 tipifica um cromatograma no qual se identifica uma sucessão de “picos” correspondentes aos componentes separados, bem como algumas grandezas características de uma análise cromatográfica.

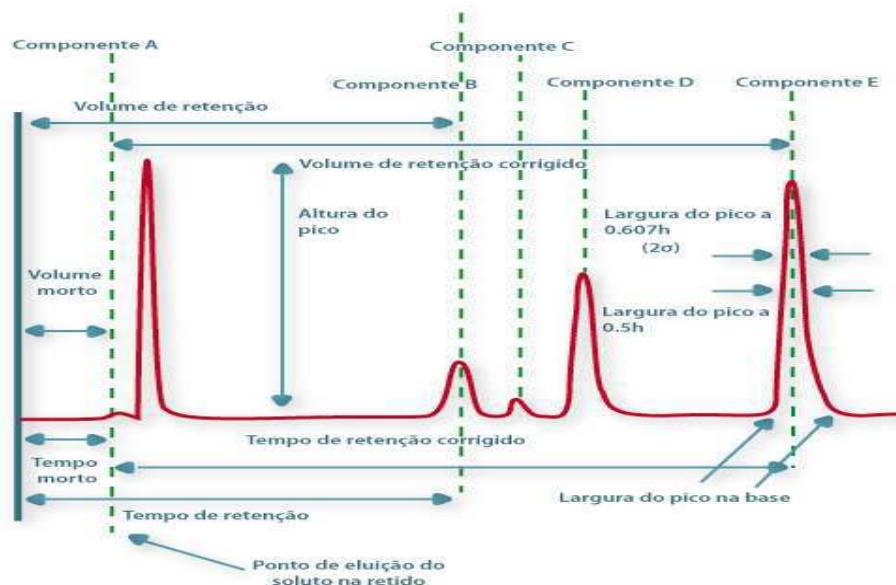


Figura 10 – Representação de um cromatograma (SILVA, 2008).

2.9.3. Detecção por PFPD

O detector fotométrico de chama – DFC (em inglês FPD – flame photometric detector) tem sido bastante empregado nas análises de poluentes em ar e em água, de agrotóxicos e de produtos hidrogenados de carvão. Ele é um detector seletivo que responde principalmente aos compostos contendo enxofre e fósforo. Neste detector, o eluente passa por uma chama de hidrogênio/ar a baixa temperatura, que converte parte do fósforo em uma espécie HPO que emite bandas de radiação centradas ao redor de 510 e 526 nm. O enxofre na amostra é simultaneamente convertido a S₂, que emite uma banda centrada em 394nm (SKOOG, 2009).

O detector PFPD identifica moléculas que contenham S, P, Sn ou Pb em sua composição. Quando o eluato passa por uma chama de ar-H₂, os átomos excitados emitem radiações características.

III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este trabalho estudou a eficácia da argila como adsorvente do tiofeno. As amostras utilizadas para a análise foram coletadas na cidade de Nova Floresta – PB, em uma localidade conhecida como Pedra D'água. Para a coleta e identificação da argila, seguiu-se a literatura das características dos argilominerais, assim procurou-se por uma argila de cor escura, mais aproximadamente cor de chocolate. Foram colhidas três amostras de diferentes pontos da comunidade, onde só uma foi submetida às técnicas de caracterização para argilominerais, por apresentar uma estrutura muito semelhante a da bentonita. Após realizar todos os testes a argila foi identificada como bentonita.

3.1. Material Adsorvente

Neste trabalho foi utilizado como adsorvente a bentonita. Esta não passou por qualquer tratamento químico, ou seja, não houve impregnação de nenhum sal orgânico em sua estrutura. As amostras foram adquiridas em Nova Floresta, Estado da Paraíba.

3.2. Caracterização Físico-Química

3.2.1. Difração de raios x (DRX)

Os dados de difração de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X, marca Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA. As análises foram realizadas com uma rotina padrão, para avaliação das fases cristalográficas presentes, grau de cristalinidade e tamanho de cristalito. Os dados foram coletados no intervalo de 2θ de 10° a 80° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 0,6s por passo.

3.2.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA)

O material calcinado a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$ foi submetido à Análise Termogravimétrica (TG/DTA) em sistema TGA-7, Perkin-Elmer, acoplado a um sistema de aquisição de dados. Utilizou-se 5mg de amostra depositada em um porta amostra de platina. A faixa

de temperatura de análise foi de 25 a 1000°C, a razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e em fluxo de atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹. As curvas DTG foram obtidas calculando-se a derivada primeira a partir das curvas TG.

3.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bio-RaidExcalibur Series modelo FTS 3000 MX, usando pastilhas de KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,7 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.2.4. Fluorescência de raios-X com energia dispersiva

A composição química do argilomineral presente neste estudo foi obtida por análise química via fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu modelo EDX-800.

3.2.5. Área superficial específica (BET)

A área específica dos adsorventes foi obtida pelo método BET, desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller, sendo o método mais utilizado em laboratórios de pesquisa e em indústrias (ROUQUEROL *et al.*, 1999; SING *et al.*, 1990). Este método se baseia na teoria da fisissorção em multicamadas, em que o equilíbrio estabelecido entre o gás na fase fluida livre e na fase adsorvida se dá com um número variável de camadas moleculares, indo desde a superfície livre do adsorvente até um número de camadas delimitado pelas dimensões dos poros.

A caracterização morfológica dos óxidos cerâmicos calcinados foi determinada pela utilização de isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

O método empregado para determinar as áreas superficiais dos pós obtidos foi o método Brunauer-Emmett-Teller (BET). As medidas de área superficial e as isotermas de adsorção/dessorção foram determinadas através do equipamento Quanta Chrome, Modelo NOVA- 2000. Na determinação da área superficial foi usado o método BET e para a distribuição do tamanho de poros utilizou-se o modelo BARRET-JOYER-HALENDA (BJH).

O método de BET considera o volume de gás N₂ adsorvido na superfície dos sólidos por interações físicas, à baixa temperatura e pressão.

3.3. Avaliação das Propriedades Adsorptivas Através da Dessulfurização de Tiofeno

As reações de dessulfurização do tiofeno foram realizadas no aparato experimental mostrado esquematicamente na Figura 11. Este sistema é formado por um micro-reator, do tipo em U de borossilicato de 0,64 cm de diâmetro externo e é provido de bulbo (1,91cm de diâmetro) onde, por colocação de lã de vidro, o sólido é suportado. O bulbo possui um acoplamento para um termopar através do qual a temperatura do sistema é monitorada. O micro-reator é conectado à unidade por flanges de aço inox 316. O sistema é operado em fluxo contínuo de nitrogênio à temperatura ambiente e pressão de 1atm.

Em cada corrida, utilizou-se 100mg de catalisador o qual foi ativado à 200°C e à temperatura ambiente. O fluxo foi ajustado para se obter uma razão de fluxo molar de reagente por massa de catalisador (F/W) igual a $0,7 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}_{\text{cat}}^{-1}$. A saída do reator está conectada, através de uma linha de aço inox aquecida à 120°C, com um cromatógrafo a gás Varian Modelo CP 3800 equipado com uma válvula automática de injeção de amostras gasosas. O sistema de análise cromatográfica possui um detector PFPD seletivo a enxofre. O contaminante utilizado foi o tiofeno e o gás de arraste utilizado na reação foi o N₂, o qual foi introduzido em um tubo de permeação dentro do saturador para arrastar os vapores de tiofeno até o micro-reator contendo a amostra, com uma vazão de 30 mL/min. A separação e identificação dos produtos da reação foi realizada em uma coluna do tipo VF5 MS, com diâmetro de 0,25mm, comprimento de 30m e espessura de 0,25µm. O sistema automático de injeção das amostras gasosas foi pré-programado para realizar análises (corridas) dos produtos da reação em intervalos de 6 minutos.

A Figura 11 ilustra o sistema experimental utilizado na reação de dessulfurização de tiofeno.

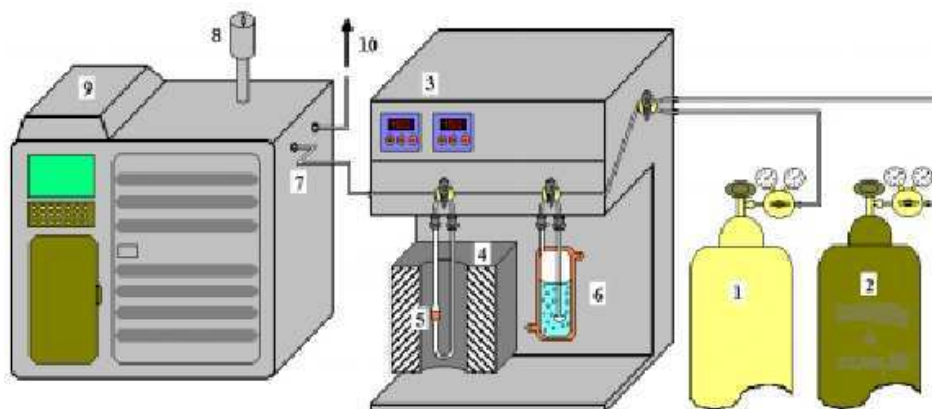


Figura 11: Representação esquemática do sistema de reação utilizado para avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados. Onde: 1, 2 – Cilindros de gases (hidrogênio e nitrogênio) respectivamente, 3 – Controladores de temperatura do reator e das linhas aquecidas, 4 – Forno, 5 – Reator em U de vidro contendo a amostra, 6 – Saturador, 7 – Linha aquecida conectada ao cromatógrafo, 8 – Válvula pneumática de injeção, 9 – Cromatógrafo a gás, 10 - Saída de gases para exaustão (Fonte: BARROS, 2005).

A identificação e quantificação dos reagentes e produtos da reação foram realizadas por comparação entre os tempos de retenção obtidos nos cromatogramas e os tempos de retenção de padrões previamente injetados sob as mesmas condições de análises. A Figura 12 ilustra um cromatograma típico de injeção do reagente .

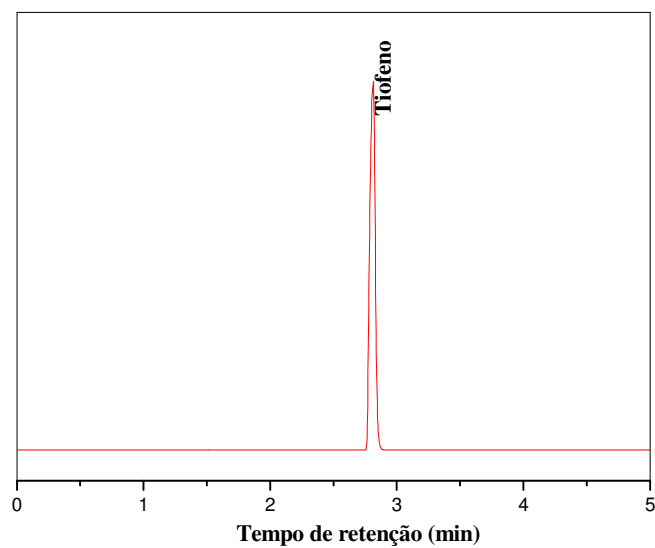


Figura 12 - Cromatograma típico de injeção de reagente.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização Físico-Química

4.1.1. Difração de raios x

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases. Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados. A análise química poderia então ser associada à análise racional, porém os resultados obtidos não apresentam elevada confiabilidade, além deste procedimento não ser indicado para identificar fases polimórficas. A semelhança do comportamento térmico dos argilominerais também descarta a utilização isolada das técnicas termo-diferenciais, que também são mais dispendiosas e demoradas. Porém na caracterização de argilas, o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases (BOSCHI, 2002).

Os resultados obtidos através dos difratogramas de raios X mostram que os picos encontrados e demarcados (com a legenda ●) na Figura 15 são referentes a SiO₂, que são provavelmente do mineral quartzo, os resultados também são comparáveis com os do (CHRISTIDIS *et. al.*1999), que trabalhou com a bentonita branca, que apesar de não ser brasileira, apresentou características mineralógicas similares. Outros picos também coincidem com a bentonita em estudo como esmectita - o, o feldspato - ◆ e o quartzo - ●.

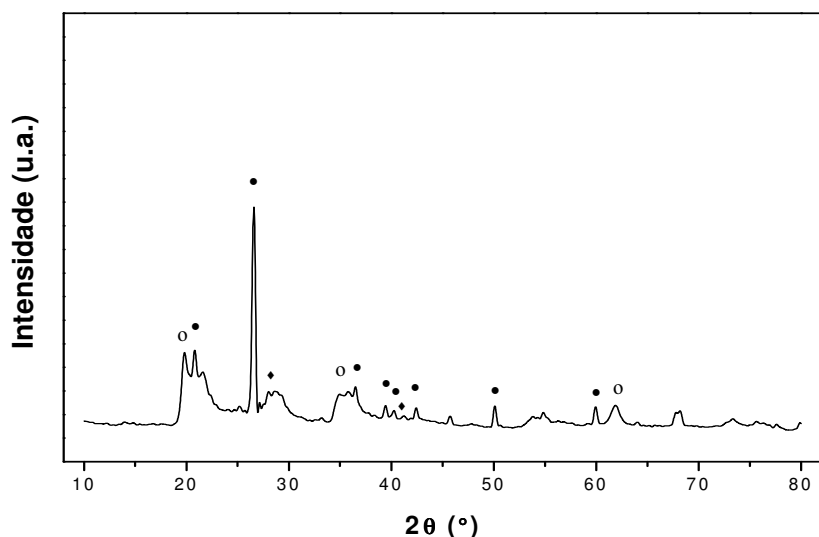


Figura 13 – Difratoograma de raios-X do argilomineral em estudo.

4.1.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA)

O material apresenta uma única perda de massa significativa verificada na faixa de temperatura entre 350 e 550°C, esse evento é atribuído a decomposição de matéria orgânica e portanto grupos funcionais presentes na superfície, responsáveis pela adsorção do sulfurado no material.

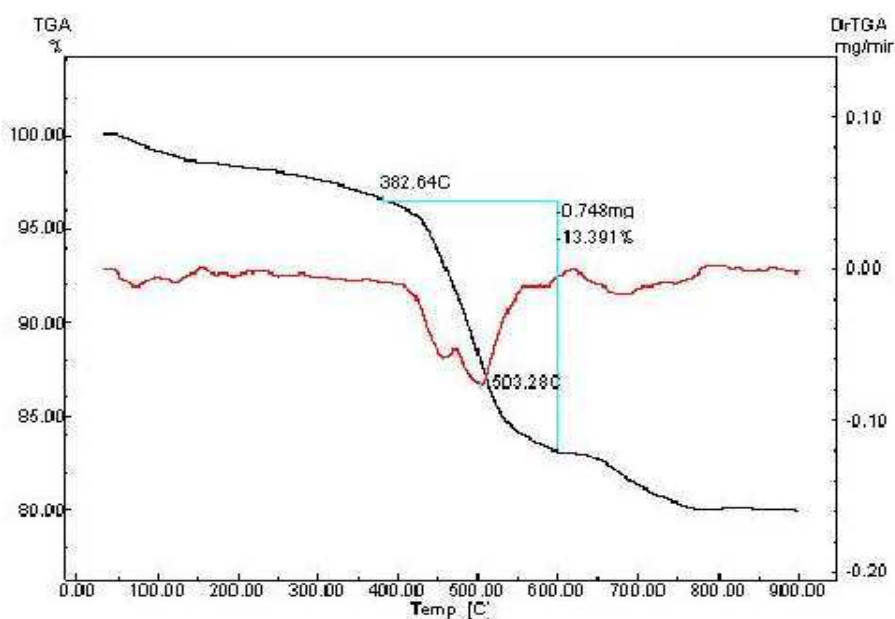


Figura 14 – Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do argilomineral em estudo.

4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

No espectro de absorção foram observadas bandas correspondentes aos modos vibracionais de estiramento simétrico do grupo O-H de composição que está na região de 3632 cm^{-1} e os modos vibracionais de estiramento assimétrico também do grupo O-H na região de 3451 cm^{-1} . A absorção referente a 1640 cm^{-1} é atribuída à deformação H-O-H da água. A absorção característica, que está presente em todos os materiais em estudo, encontra-se por volta de 1039 cm^{-1} que é atribuído ao modo vibracional do SiO_2 . O grupo O-H do Al_2OH se encontra em 917 cm^{-1} , de acordo com ECC *et. al.*1999.

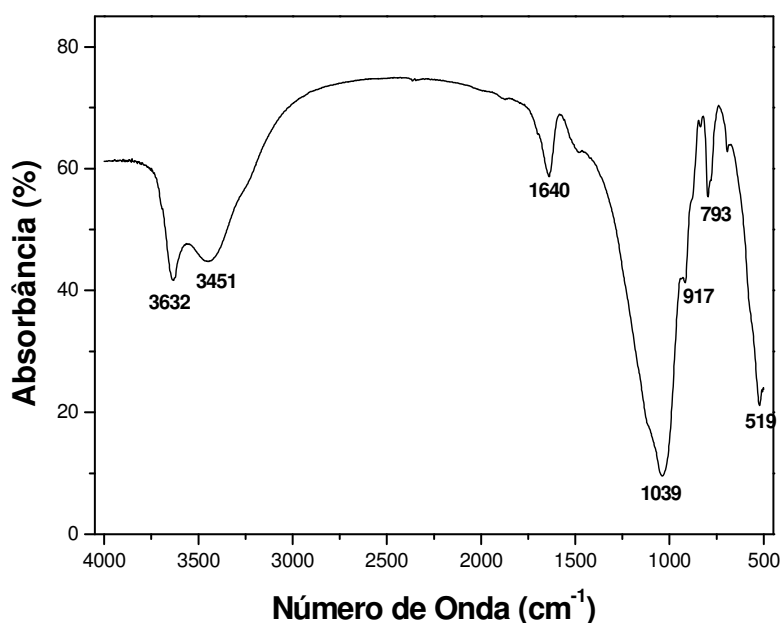


Figura 15 – Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho

4.1.4. Fluorescência de raios-X com energia dispersiva

A Tabela 5 apresenta a composição da argila em percentagem de óxidos. O material é composto principalmente por sílica e alumina, apresentando também metais alcalinos e de transição.

Tabela 5- composição química em % dos óxidos dos elementos.

Argilomineral	
Comp. Química (%)	
SiO₂	55,717
K₂O	6,322
SO₃	3,206
CaO	0,885
Al₂O₃	29,193
Rb₂O	0,024
SrO	0,029
Fe₂O₃	3,779
TiO₂	0,697
MnO	0,025
V₂O₅	0,036
ZnO₂	0,077
Y₂O₃	0,005
NbO	0,004
SiO₂	55,717

4.1.5. Área específica

Os resultados da densidade real e da área específica do adsorvente estão apresentados na Tabela 06, a densidade foi calculada considerando a densidade do etanol $0,789\text{g.cm}^{-3}$ a 25°C . A área superficial observada apresentou um valor satisfatório, indicando assim que o material é promissor para ser usado na adsorção de tiofeno.

Tabela 06 – Propriedades físicas do adsorvente.

Adsorvente	Densidade real (g.cm ⁻³)	Área específica BET (m ² g ⁻¹)
Argilomineral	1,0813	25,45

4.2. Dessulfurização usando tiofeno como molécula sonda

A conversão na dessulfurização usando o tiofeno como molécula sonda, foi avaliada em função do tempo de reação. O material em estudo apresentou excelente desempenho como adsorvente com tempo de atividade em, aproximadamente, 21 horas de reação. Este resultado pode ser visualizado nas Figuras 16 e 17. A concentração inicial de tiofeno utilizada nos teste foi de aproximadamente 40ppm, arrastado pelo fluxo de N₂ em um tubo de permeação.

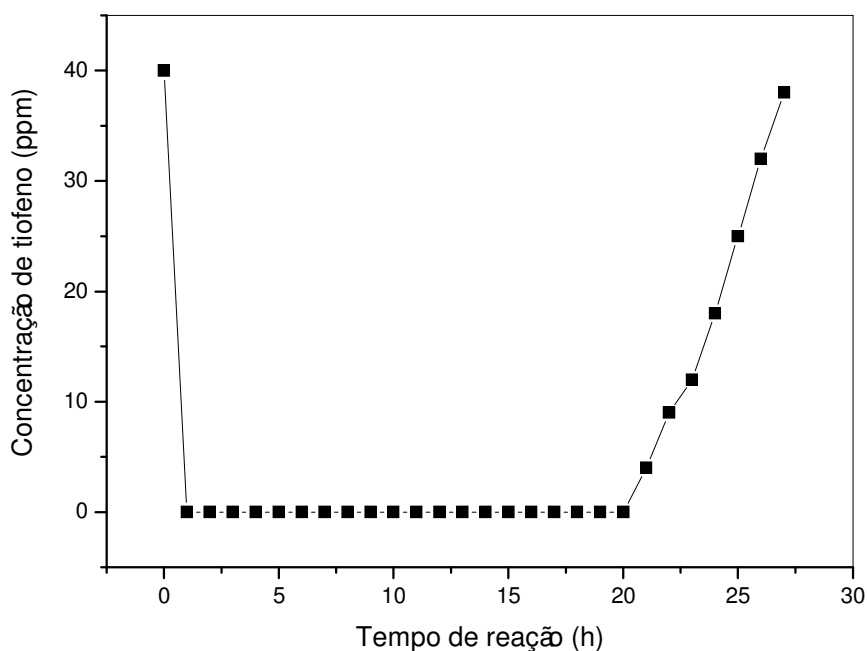


Figura 16 – Concentração do tiofeno em função do tempo do processo

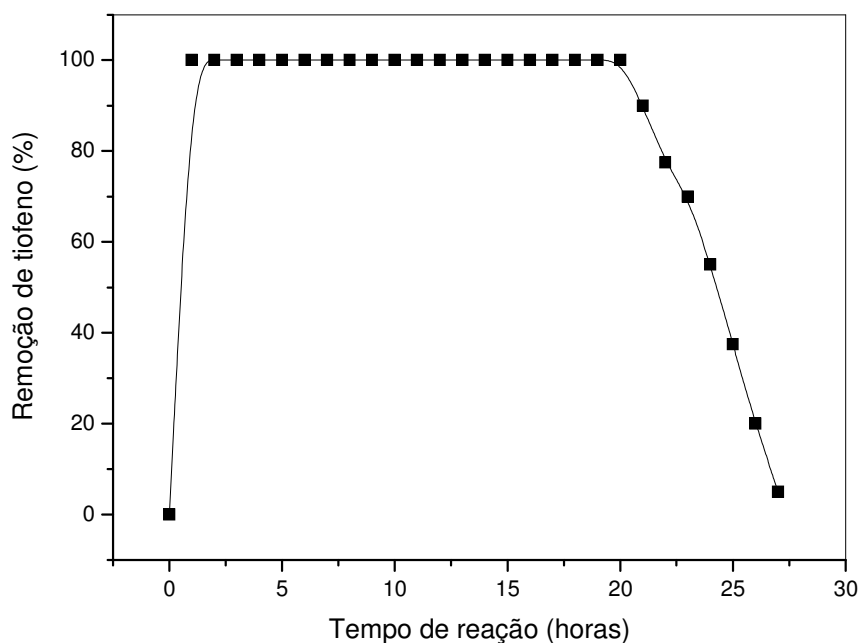


Figura 17 – Percentual de remoção do tiofeno a partir do argilomineral

A eficiência da dessulfurização é principalmente determinada pelas propriedades do adsorvente: sua capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade.

A adsorção de tiofeno a temperatura ambiente utilizando alumina, zeólitas como ZSM5 ácida ou modificada com diversos metais e HY tem sido relatada ao longo dos anos. O processo de dessulfurização do tiofeno pode ser realizado sob condições brandas de temperatura e pressão, seguindo o esquema mostrado na Figura 18. No caso particular do adsorvente em estudo a capacidade de adsorção é em função de sítios metálicos presentes na superfície do material, principalmente o ferro que forma o sulfeto de ferro, numa termodinâmica favorecida.

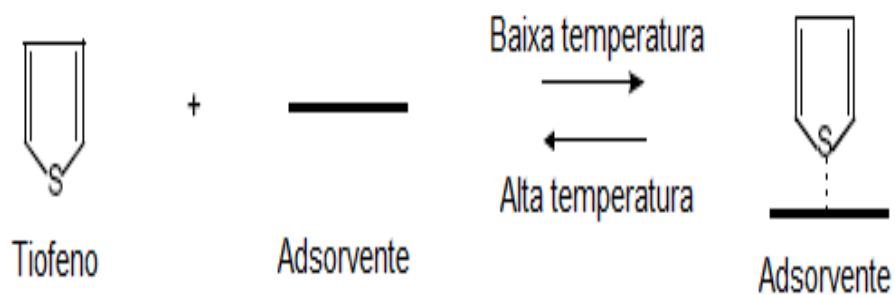


Figura 18 - Representação esquemática da adsorção de tiofeno em um adsorbente e o efeito da temperatura (BARROS, 2005).

V. CONCLUSÕES

As caracterizações do argilomineral identificado como bentonita nortearam a aplicação desse material em processos de adsorção, mais precisamente dessulfurização, uma vez que os compostos derivados de enxofre constituem um dos problemas ambientais mais investigados atualmente. Com base nas diversas técnicas de caracterização empregadas para estudar as propriedades do material e nos testes de dessulfurização usando o tiofeno como molécula sonda, pode-se concluir que:

- O material apresentou em sua composição química metais que constituem, sítios ativos para a adsorção de compostos sulfurados;
- Na análise termogravimétrica o material em estudo apresentou um perda de massa significativa atribuída a grupos funcionais que também são responsáveis pela adsorção do sulfurado no material, os estiramentos vibracionais desses grupos foram observados pela análise de espectroscopia na região do infravermelho;
- Através do difratograma de raios-X identificou-se o argilomineral como bentonita, apresentando fases como esmectita, feldspato e quartzo.
- E quanto ao processo de dessulfurização, pode-se concluir que o adsorvente utilizado apresentou boa eficiência na remoção de tiofeno. Apresentando uma remoção de 100% em até 22 horas passando uma corrente com concentração de 40 ppm. Dessa forma, a bentonita em estudo apresenta-se como um promissor adsorvente de baixo custo.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. V. Silva; H. C. Ferreira, Artigo: **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores** **adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution**, Journal of colloid and Interface Science 271, 47-53, 2004.
2. ALBERS, A.P.F.; **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x**. Cerâmica, v. 48, n.305, p.34 – 37, 2002.
3. ALECRIM, A. M.; Dissertação de Mestrado: **Estudo Teórico Químico-Quântico da Interação de Metais de Transição com Dibenzotiofeno**, UFAM, Manaus, Brasil, 2005.
4. ALVES, L., MESQUITA, E, GÍRIO, F. M., **“Dessulfurização bacteriana de combustíveis fósseis”**. Boletim de Biotec. v. 62, p. 3-8, **1999**. and Engineering, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.
5. AUDEH, C. A. e Yan, T. Y., **Methods for improving the treating capacity of clay sorbent**. Patent US 4, 120, 782, 1978.
6. BARROS, J. M. F. Dissertação de Doutorado: Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados tipo MCM-41 contendo terras raras. UFRN, 2005.
7. BARROS.A.R.B, **Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes**, BRUNAUER, S., EMETT, P. H., TELLER, E., **Adsorption of gases in multimolecular layers**, in: **J. Am. Chem. Soc.**, Vol. 60, 309-319, 1938.
8. F. Gomes, **Argilas: o que são e para que servem**, 1ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1988) 160.
9. CAVALCANTE Jr., C. L., Azevedo, D. C. S., Souza, I. G., Silva, A. C. M., **Sorption and diffusion of *p*-xylene and *o*-xylene in aluminophosphate molecular sieve AlPO4-11**. **Adsorption**, Holanda: V. 6, pág. 53-59, 2000.
10. CAVALCANTE Jr., C. L., **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial**. Tese submetida ao concurso público para professor titular, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: DEQ, 1998.

11. CHRISTIDIS G. E. and SCOTT P.W., **The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean islands of Milos and Kimolos**, Greece, *MineraliumDeposita*, 32, CIOLA, R. **Fundamentos da Catalise**, 1ª edição, editora da universidade de São Paulo, SP, 1981.
12. COELHO, J.A.; Monografia: **Estudo da Adsorção de Compostos Sulfurados em Carbono Ativado**, UFC, Fortaleza, 2009.
13. COONEY, D. O., **Adsorption design for wastewater treatment**. USA: Lewis Publishers, 1999. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 89p, 2005.
14. DNPM, **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Disponível em: [HTTP//WWW.dnpm.gov.br/](http://www.dnpm.gov.br/) acesso em: 14 nov. 2011.
15. ECE Ö. I. S., GÜNGÖR N. and ALEMDAR A., **Influences of Electrolytes, Polymers and a Surfactant on Rheological Properties of Bentonite–Water Systems**, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 33, 155–168, 1999.
16. FARO Jr., A. C. **Os sulfetos e os hidrotratamentos**, 1999. Curso de Catálise-Catalisadores e processos químicos apresentado no Instituto Brasileiro de Petróleo, São Paulo, 1999.
17. FIGUEIREDO, J. L.; Ribeiro, F. R., **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
18. FOUST, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C. W.; Maus, L. e Andersen, L. B., **Princípios das Operações Unitárias**, 2º Edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro – RJ, 1982.
19. FREIRE.S.R; ZAMORA.P.P, **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**, *Química Nova* 23(4), 504-511, 2000.
20. GATES, B. C.; **Catalytic Chemistry**, Jonh Wiley & Sons Inc.: New York, 1992.
21. GOMES, C.F. **Argilas: O que são e para que e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 475p.
22. GOMES, L.L.; Monografia: **Adsorção como Alternativa para Dessulfurização Profunda da Gasolina Brasileira: Estudo para Remoção do Benzotiofeno**. UFC, Fortaleza, 2010.

23. GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. 1ª Edição, São Paulo: Reynaldo Gomide (Edição do Autor), V. 4, Cap. IV, pág. 311-331, 1988.
24. GREGG and SING. "Adsorption, Surface Area and Porosity". New York: Academic Press, 1982.
25. GUERASIMOV, Y. A., Dreving, V. Eriomin, E., Kiseliiov, A., Lebedev, V., Panchenkov, G., Shliguin, A., Curso de Química Física. 2ª Edição, Moscou: Editorial Mir, V. 1, Capítulo XVI, pág. 441-466, 1977. Gulbenkian, 1987.
26. HAITAIO.L; MANCAI.X; ZUOQING; BINGLIN.H, **Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution**, Journal of colloid and Interface Science 271, 47-53, 2004.
27. HERNANDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T.; Ind. Eng. Chem. Res. 42, 3103, 2003. I. V. Babich; J. A. Moulijn, *Fuel*, 2003,82, 607-631. **industriais contendo espécies organocloradas**, Química Nova 23(4), 504-511, 2000.
28. J. A. B. L. R. Alves, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
29. J. V. F. L. Cavalcanti *et al.* / **Cerâmica** 56 (2010) 168-178.
30. K. R. O. Pereira, M. G. F. Rodrigues, F. R. V. Diaz, **Eletrônica de Materiais e Processos** 2, 2 (2007)
31. KALICHEVSKY, V. A. e Kobe, K. A., **Petroleum Refining with Chemicals**. New York, cap. 5, pág. 184-222, 1958.
32. KROPP, K. G., ANDERSSON, J. T., FEDORAK, P. M., **“Bacterial transformations of 1,2,3,4-tetrahidrodibenzothiophene and dibenzothiophene”**. Appl. Environ. Microbiol. v. 63, p. 3032-3042, 1997.
33. LIRA FILHO, D.P. de. **Perfil analítico da bentonita**. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM). Rio de Janeiro. DNPM, 1973. Boletim, n.4. p.33.
34. M. G. F. Rodrigues, M. L. Silva, M. G. C. Silva, **Cerâmica** 50 (2004) 190.
35. M. R. M. Aguiar, A. C. Novaes, **Química Nova** 25, 6B (2002) 160.
36. MA, L; YANG, R. T., **Selective Adsorption of Sulfur Compounds: Isotherms, Heats, and Relationship between adsorption from vapor and Liquid Solution**, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 2670-2768. (2007).
37. MA, X.; SUN, L.; SONG, C. 2002., **New approach to deep desulfurization of gasoline, dieselfuel and jet by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications**. Catalysis Today, 2788, p. 1-10, 2002.

38. MEIRA, J.M.L. **Argilas: O que são, suas propriedades e classificações. Comunicações técnicas: Visa consultoras, v.9, p. 1-7, 2001.** Disponível em: <HTTP://www.visaconsultores.com/pdf/visa-com09.pdf>. acesso em 14 nov.2011.
39. OLIVEIRA, K. M. T., **Programa Integrado de Pesquisa e Inovação Tecnológica (Pipt), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (Fapeam), 2008.**
40. OLIVEIRA, M.L.M.; MIRANDA, A.A.L.; BARBOSA, C.M.B.M.; CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D.C.S., **Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II).** Fuel, 88, 1885-1892. (2009)
41. Oliveira,M.F.D.; **Dissertação de Mestrado: Estudo da Modificação de Bentonita para a Remoção de Fenol em Águas Produzidas na Indústria do Petróleo.** UFRN, Natal, 2008.
42. P. Souza Santos, **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vol. 1, 2ª Ed., Edgar Blücher, S. Paulo (1992) 35.
43. POLCK, D.G.; **Dissertação de Mestrado: Estudo Cinético da Hidrodessulfurização Profunda de Dibenzotiofeno e 4,6-Dimetildibenzotiofeno.** UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
44. R. E. Grim, **Clay Mineralogy**, 2nd Ed., McGraw-Hill Book, New York, EUA (1968) 565.
45. R. R. Menezes, M. M. Avila Júnior, L. N. L. Santana, G. A. Neves, H. C. Ferreira, **Cerâmica** **54** (2008) 152.
46. RAMALHO.R.S, **Introduction to wastewater treatment process**, Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.
47. RAYMOND P. W. Scott, **“Principles and Practice of Chromatography”**, Chrom-Ed Book Series (2003).
48. ROBERT, L., **Adsorption. Editions Techniques de l’Ingénieur**, Paris: V. J2, J 2730, 1989.
49. ROUQUEROL, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; **“Adsorption by Powders & Porous Solids”**, Academic Press, San Diego, **1999**.

50. RUTHEVEN, D. M. “Adsorption”, in: **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4th Edition, New York: John Wiley & Sons Inc., pág. 493-528, 1991.
51. RUTHEVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.
52. RUTHVEN.M.D, **Encyclopedia of Separation Technology**, Volume 1, pág 94-126, 1997.
53. SALAME.I.I; BAANDORZ.J.T, **Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons**, Journal of Colloids and Interface Science 264, 307-312, 2003.
54. SANTOS, Pécio de Souza, **Tecnologia de Argilas Aplicada as Argilas brasileiras**, vol. 1 e 2, São Paulo – SP, Editora Edgard Blucher Ltda, 1975.
55. SCHVARTZMAN, M. M., Vasconcelos, V., **Caracterização de zeólitas de leitos adsorvedores**, Anais do 1º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, UFC, Fortaleza, CE, pág. 62-69, 1997.
56. SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J.; **Catal.Today**, 59, 23, 2004.
57. SHOREY, S. W. et al. – “**Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels**”, IL,publication of the Hart Energy Group, p. 41-42, Summer 1999.
58. SILVA,A. R. V.;Ferreira, H. C.; Artigo: **Argilas Bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**, UFCG, Campina Grande, 2008.
59. SUN, G. e Shi, W., **Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metais ions from wastewater**. Ind. Chemi. Res., USA: American Chemical Society, V. 37, pág. 1324-1328, 1998.
60. THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271p.
61. TIAN, F.; WU, W.; JIANG, Z.; LIANG, C.; YANG, Y.; YING, P.; SUN, X.; CAI, C.; LI, C.,**The study of thiophene adsorption on to La(III)-exchanged zeolite NaY by FT-IR spectroscopy**. J Colloid Interf Sci 2006; 301:395-401. (2006).

62. TIAN, F.P.; JIANG, Z.X.; LIANG, C.H.; LI, Y.; CAI, T.X.; LI, C., **Deep desulfurization of gasoline by adsorption on mesoporous MCM-41**. Chinese Journal of catalysis 26, 628-630. (2005).
63. ULLER, A., PEREIRA, R., COHEN, B., MENDES, M., T. RODRIGUES, H. **Projeto CTPETRO Tendências tecnológicas**. Nota técnica 07: Capacidade Inovativa do Segmento Refino, 2003.
64. YANG, R. T.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H.; Science, 301, 79, 2003.
65. Z. Z. Zhang, D. L. Sparks, N. C. Scrivner, Environ. Sci. Technol. **27**, 8 (1993) 14.
66. ZANNIKOS, F.; LOIS, E; STOURNAS, S., **FuelProcessing Technology**, 42, 35-45, 1995.