

# Argilas como sorventes de elementos traços potencialmente contaminantes

**Renata de Souza Rianelli**

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

**Wilma de Carvalho Pereira**

Orientadora, Geóloga, DSc. Geoquímica Ambiental

## RESUMO

*O presente estudo, objetivando desenvolver processo de sorção de elementos voláteis potencialmente contaminantes, tem simulado em laboratório a queima de combustível fóssil utilizando materiais sorventes.*

*Consta deste estudo a caracterização dos materiais e os ensaios realizados para determinação dos parâmetros de trabalho.*

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda do setor ambiental para o controle de poluentes tem estimulado o desenvolvimento de processos tecnológicos com o objetivo de controlar a emissão ácida e elementos potencialmente contaminantes produzidos na queima de combustíveis fósseis e de rejeitos. No caso das emissões gasosas, além dos gases ácidos, os elementos As, Cd, Ba, Mo, Ge, considerados de interesse no estudo da contaminação ambiental, são liberados por uma grande variedade de processos industriais. Vários trabalhos científicos tem tratado do tema da sorção destes elementos nas diferentes etapas do processamento industrial.

Alguns dos processos de controle de emissão gasosa prevêem a utilização de argilominerais como material sorvente. O processo consiste basicamente na injeção do material em multiestágios de aquecimentos.

Os argilominerais são formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos.

No presente trabalho foram utilizados três tipos de argilas: a) esmectita, cujo componente principal no caso estudado é a montmorilonita que tem a fórmula teórica  $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4nH_2O$ ; b) vermiculita, cujas características se

assemelham ao grupo da esmectita, porém em sua estrutura apresenta moléculas de água substituindo as hidroxilas e apresenta fórmula teórica  $Mg_{0,5}(H_2O)_4(Mg,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ ; c) atapulgita ou paligorsquita que é um representante típico dos argilominerais fibrosos e apresenta fórmula teórica  $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.4H_2O$ .

Este projeto será desenvolvido em três fases. A primeira corresponde a parte de caracterização do material e constitui-se de análises de porosimetria, ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), DRX (Difração de Raio X), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), TGA (Análise Termogravimétrica) e análises químicas do material. A segunda fase corresponde aos testes exploratórios e ensaios experimentais de adsorção dos gases. A terceira corresponderia então, ao estudo da mobilidade dos elementos potencialmente contaminantes.

## 2. OBJETIVO

O presente estudo teve como objetivo o conhecimento das características de argilominerais para o emprego como sorvente em tecnologia de controle de emissão gasosa. Consistiu, portanto, na busca de materiais naturais sorventes que se adequem ao processo de forma eficiente, tendo em vista também os custos dos materiais. O estudo tem como objetivo o desenvolvimento de processo de sorção de elementos voláteis potencialmente contaminantes.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi dividido em 5 fases que foram as seguintes: 1) preparação do material; 2) caracterização; 3) testes exploratórios, no intuito de estabelecer os parâmetros de trabalho; 4) ensaios experimentais de adsorção dos gases; e 5) estudo da mobilidade dos elementos. Neste trabalho foi focado a parte de preparação do material, a caracterização do mesmo e testes exploratórios.

Na primeira fase as amostras foram submetidas a uma série de etapas de preparação, que envolveram operações de cominuição, homogeneização e quarteamento. Foram feitas pilhas cônicas e triangulares para homogeneizar o material e depois quarteá-lo em frações de 1Kg, obtendo-se assim, uma amostra final com massa e granulometria adequadas (0,3-1,0mm) à realização de ensaios e/ou análises.

Desta forma, partiu-se então para a segunda fase, ou seja, a caracterização dos materiais a serem utilizados no experimento. Com este intuito foram realizados os estudos no TGA, DRX, ASAP, MEV. O TGA, consiste no

aquecimento da argila em velocidade constante em ligação com uma balança, o que permite o registros das variações de massa em função da temperatura. Essa técnica foi utilizada para o conhecimento das temperaturas aproximadas de trabalho. A DRX é uma técnica que permite a identificação dos minerais presentes nas amostras consistindo na medição de reflexão de monocristais, e se caracteriza por apresentar um medidor de intensidade dos raios difratados a diversos ângulos  $2\theta$  (contador Geiger-Muller ou contador de cintilação). As caracterizações são realizadas através de análises semiquantitativas, utilizando o método do pó (fração menor que 2 micra). O MEV foi utilizado para o conhecimento da homogeneidade do material. É equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia. As imagens são geradas predominantemente por detetor de elétrons retro-espalhados (backscatter electrons detector). Outra técnica empregada foi o BET, obtido através do ASAP, que é um método baseado no modelo cinético do processo de adsorção de nitrogênio na qual a superfície do sólido é considerada como um sítio de adsorção.

A terceira fase consistiu em testes exploratórios, o qual foram realizados em batelada, em um aparato experimental em escala de bancada que consiste em dois fornos, uma serpentina para resfriamento do gás, filtro, ampolas para captação do gás,. No primeiro forno o combustível fóssil é queimado, a corrente gasosa liberada passa pelo segundo forno onde estará o leito adsorvente. A corrente gasosa passará então por um filtro e será coletada em ampolas para posterior análise em cromatógrafo de gases.

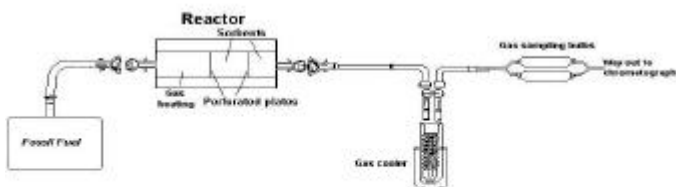


Figura 1: Sistema reacional para simulação de sorção

O experimento consistiu, portanto, na queima do óleo (especificação 1 A), gerando uma corrente gasosa que fluindo através do material sorvente deu início ao processo de adsorção.

A quarta e última fase consistiria no estudo dos resíduos propriamente ditos, realizando testes de lixiviação, recomendados por EPA (Environmental Protection Agency) que é um órgão internacional usado normalmente como referência em questões ambientais.

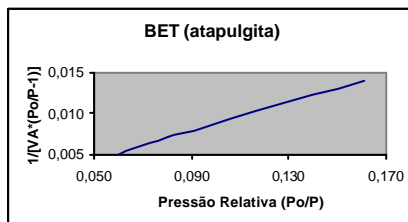
A montagem final do experimento pode ser observada na foto 1.



Foto 1: Montagem final do experimento

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 avalia a superfície específica de adsorção do sólido. A medida que se aumenta a pressão relativa tende-se a aumentar a adsorção física de gases em sólidos microporosos. A área superficial encontrada para as argilas foram as seguintes: atapulgita= 49,3015m<sup>2</sup>/g; esmectita= 68,8786m<sup>2</sup>/g; vermiculita= 119,6691m<sup>2</sup>/g. Estes resultados foram satisfatórios, pois estão de acordo com os valores encontrados na literatura técnica a respeito das argilas (Santos,1994).



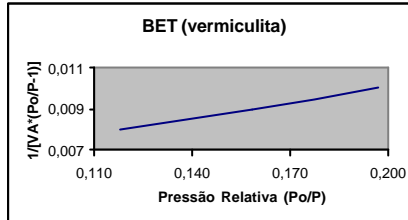
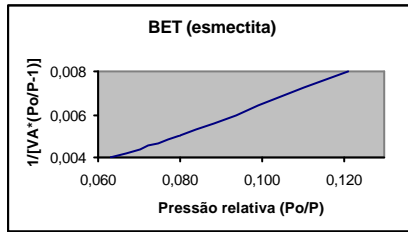


Figura 2: (a) BET de amostras de atapulgita  
(b) BET de amostras de esmectita  
(c) BET de amostras de vermiculita

A figura 3 mostra o resultado do óleo obtido a partir do TGA. O óleo sofre combustão total em torno de 400 - 450°C, porém há perdas desde que se inicia o tratamento térmico. Pode-se observar pela curva TGA, figura 3, uma contínua perda de peso do óleo desde 50°C até aproximadamente 450°C. A temperatura trabalhada com o óleo foi de 650°C para que não apresentasse resíduos no final do experimento, já que foi observado em testes anteriores.

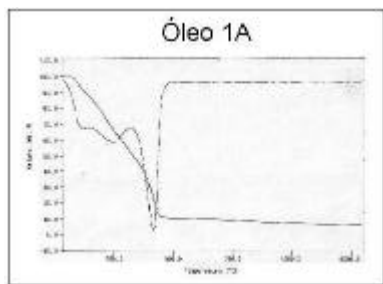
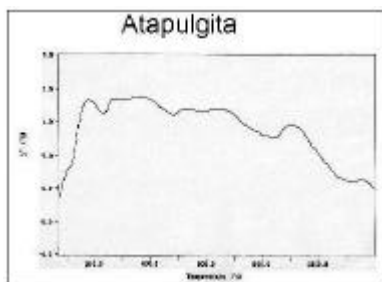


Figura 3: TGA do óleo de especificação 1A

A figura 4 mostra os resultados das argilas obtidos a partir do TGA. A atapulgita perde água intersticial à temperaturas entre 150-250°C e à 400°C perde água endotérmica. A esmectita e a vermiculita sofrem transformações térmicas similares. Entre 100-250°C há perda de água adsorvida e entre 400-700°C há perda de hidroxilas estruturais.



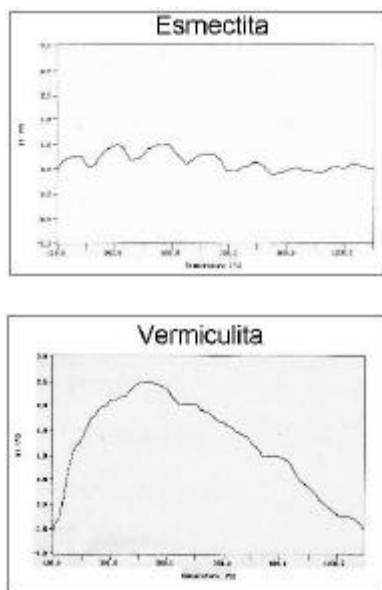
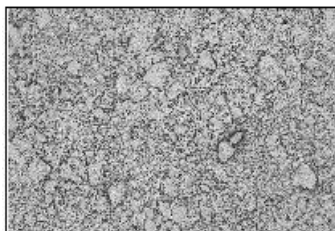


Figura 4: a) TGA da amostra de atapulgita  
 b) TGA da amostra de esmectita  
 c) TGA da amostra de vermiculita

A figura 5 mostra os resultados obtidos a partir do MEV. O material trabalhado se apresenta com grãos de composição relativamente homogênea. A foto foi obtida com um aumento de 200 vezes.



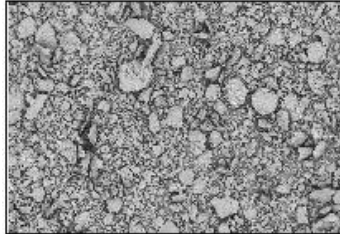
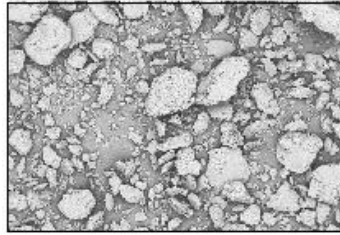
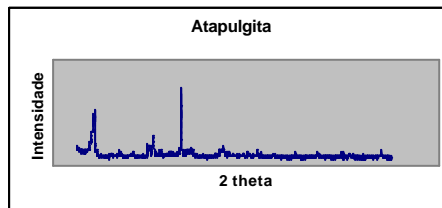


Figura 05: a) MEV da amostra de atapulgita  
b) MEV da amostra de esmectita  
c) MEV da amostra de vermiculita

A figura 6 mostra os resultados das argilas obtidos a partir da difração de raios X. A atapulgita apresenta em destaque o pico de atapulgita e picos menores de quartzo, caulinita. Na esmectita pode-se observar em destaque o pico de montmorilonita e picos menores de quartzo, caulinita. A vermiculita apresenta o pico de vermiculita e picos menores de quartzo, caulinita e sepiolita.





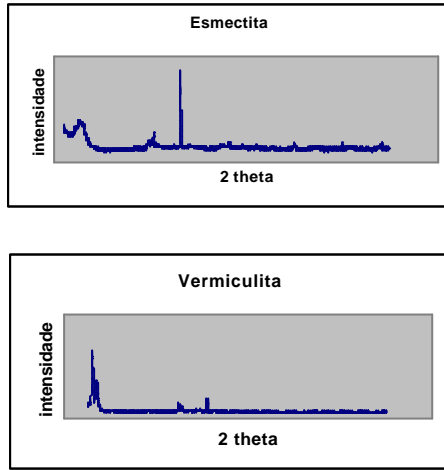
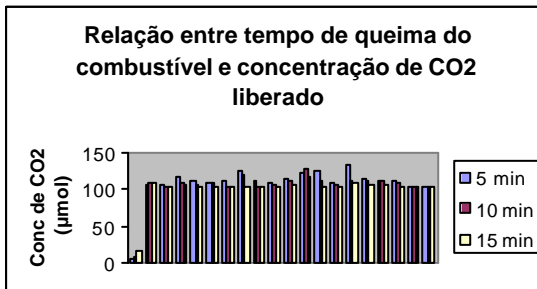


Figura 6: (a) Difração de RX em atapulgita  
 (b) Difração de RX em esmeclita  
 (c) Difração de RX em vermiculita

A figura 7 mostra a concentração de CO<sub>2</sub> (µmol) liberados no experimento com a atapulgita e a vermiculita, respectivamente. O tempo no qual a maior parte do óleo é queimada se dá em 5 minutos, desta forma, neste tempo tem-se a maior quantidade de CO<sub>2</sub> liberada conforme o esperado. A faixa de temperatura, em relação a argila, onde a liberação de CO<sub>2</sub> é maior está entre 150-250°C devido a maior liberação de água.



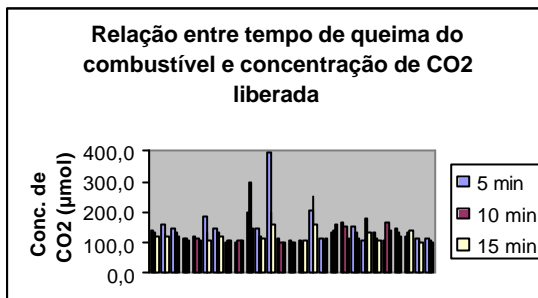


Figura 7: (a) concentração de CO<sub>2</sub> liberada (atapulgita)  
(b) concentração de CO<sub>2</sub> liberada (vermiculita)

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de caracterização do material foram, em geral, bastante satisfatórios. De acordo com os resultados realizados no porosímetro de nitrogênio, a vermiculita apresentou maior área superficial, seguida da esmectita e da atapulgita, o que está correlacionado com os dados encontrados na literatura técnica. Com referência a caracterização mineralógica, a Difração de Raio X mostrou que os demais argilominerais presentes nas amostras poderiam não ser danosos ao processo, o quartzo, por exemplo, se comporta como inerte. Em um estudo posterior poderá ser avaliado o desempenho dos mesmos no processo de adsorção.

Futuros estudos deverão ser realizados para a análise dos resíduos obtidos no processo. Desta forma, deverá ser avaliado os parâmetros mais adequados para a captação dos elementos potencialmente contaminantes.

A perspectiva no desenvolvimento deste trabalho será estender o conhecimento do material utilizando temperaturas maiores que 700°C, onde começaria a ocorrer mudanças em fatores como composição mineralógica, composição química, etc.

## BIBLIOGRAFIA

1. ADÁNEZ, J.; GARCIA-LABIANO, F. (1992). "Factors affecting the thermogravimetric technique in the characterization of sorbents for AFBC", *Thermochimica Acta*, vol. 217, p.: 99-113.
2. Alves D.B. 1990. Influência dos tratamentos de Dispersão de amostra na análise dos argilominerais por difração de Raios X - Aplicação nos folhelhos cretáceos do flanco noroeste da Bacia da Foz do Amazonas. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências UFRJ.
3. Brindley G.W., Brown G. 1980. *Crystal Structures of clay minerals and their X-Ray Identifications*. Mineralogical Society. Mineralogical Society Monograph 5. London. 495p.
4. LINAK, W. P.; WENDT, J. O. L. (1993). "Trace metal transformation mechanisms during coal combustion", *Fuel Processing Technology*, vol. 39, p.: 173-198.
5. Oscarson D.W., Hume H.B., King F. 1994. Sorption of cesium on compacted bentonite. *Clays and Clays Minerals*. 42, 6: 731-736.
6. Santos, P. S. (1994). "Ciência e tecnologia de argilas", Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, SP, vol. 1, p.: 1-17, 45-74, 277-302.