



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Campus de São José do Rio Preto

RAFAEL ENRIQUE NUNES

**ARGILAS MODIFICADAS: REMOÇÃO DE ANTRACENO E ÁCIDO 9-
ANTRÓICO COMO MODELO PARA AROMÁTICOS (HPA) PRESENTES EM
ÁGUAS**

São José do Rio Preto - SP

2011

RAFAEL ENRIQUE NUNES

**ARGILAS MODIFICADAS: REMOÇÃO DE ANTRACENO E ÁCIDO 9-
ANTRÓICO COMO MODELO PARA AROMÁTICOS (HPA) PRESENTES EM
ÁGUAS**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

ORIENTADOR:

PROF. DR. FERNANDO LUIS FERTONANI

São José do Rio Preto - SP

2011

Folha de Aprovação

Rafael Enrique Nunes

ARGILAS MODIFICADAS: REMOÇÃO DE ANTRACENO E ÁCIDO 9- ANTRÓICO COMO MODELO PARA AROMÁTICOS (HPA) PRESENTES EM ÁGUAS

Banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni

UNESP/Ibilce – São José do Rio Preto - SP

1º Examinador: Prof. Dra. Cecília Cristina Marques dos Santos

Laboratório Regional – Instituto Adolfo Lotz

2º Examinador: Prof. Dra. Márcia Cristina Bisinoti

UNESP/Ibilce - São José do Rio Preto - SP

São José do Rio Preto, 17 de novembro de 2011

“O atrativo do conhecimento seria pequeno se no caminho que a ele conduz não houvesse que vencer tanto pudor.” (Friedrich Nietzsche)

**Dedico o presente trabalho
aos meus amigos e familiares**

AGRADECIMENTOS

Ao ilustre Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni pela confiança, orientação, paciência, transmissão de conhecimento, ajuda, companheirismo e oportunidade concedida em realizar este trabalho que certamente contribuiu muito para minha formação pessoal e profissional.

Aos companheiros de trabalho Bruno (Pingu), Felipe, Rafael (Gaúcho) do Laboratório de Físico-Química que sempre me ajudaram quando precisei.

Em especial ao grande companheiro de Análise Térmica Airton, que me auxiliou por demais nos experimentos realizados no IQ-Araraquara.

A Profa. Dra. Marisa, que disponibilizou seu laboratório de análise térmica, no IQ-Araraquara, para realização dos experimentos.

A Profa. Dra. Ieda, que gentilmente sempre me ajudou na execução e análise dos dados obtidos nos experimentos realizados com as argilas.

Aos meus amigos de Presidente Prudente, Diego (Cavalo), Diego (Parra) e Fernando (Codorna) que além de ajudar nos experimentos de infravermelho e raios X, sempre que possível, estávamos juntos em momentos de descontração tomando aquela cervejinha “gelada”.

As amigadas que fiz durante o tempo da minha pós-graduação e que estiveram presentes em muitos momentos agradáveis.

Ao Departamento de Química e Ciência Ambientais e a todos os docentes que dele fazem parte.

E, principalmente, aos meus pais pelo apoio e incentivo, pois sem a ajuda e compreensão deles não seria possível a concretização deste trabalho que realizei com muito carinho e dedicação.

RESUMO

O presente trabalho está relacionado ao estudo da interação entre as argilas modificadas e compostos orgânicos aromáticos, visando à remoção destes por meio das propriedades de adsorção das argilas. As argilas foram submetidas aos processos de purificação, troca catiônica e também à técnica de pilarização. As propriedades obtidas, após os processos de modificações das argilas (microporosidade e adsorção de compostos orgânicos) foram analisadas no estudo da eficiência da adsorção dos compostos orgânicos, fazendo análises comparativas entre elas. Para análises, comparativas e caracterização das argilas, foram utilizadas as técnicas espectrofotométricas UV-Visível, Infravermelho, Difração de Raios X e Análise Térmica (TG-DTA simultâneos).

As modificações constatadas foram:

- 1- a ocorrência da purificação com ácido clorídrico, troca catiônica (cátions Na^+ natural das argilas) por cátions de Cu^{2+} , Ca^{2+} e pilarização com íon Keggin (Al_{13});
- 2- aumento significativo da eficiência na adsorção dos compostos orgânicos antraceno e ácido 9-antróico em meio aquoso;
- 3- melhora da eficiência na adsorção dos compostos orgânicos aromáticos pelas argilas (KSF e STx-1) pilarizadas com o íon Keggin de alumínio (Al_{13}), e
- 4 - melhora da adsorção, pelas argilas, do antraceno quando comparado ao ácido 9-antróico.

As justificativas para as ocorrências descritas nos itens 3 e 4 foram: maior espaçamento basal das lamelas das argilas pilarizadas, maior caráter hidrofóbico e ausência do grupo carboxila, respectivamente. Os resultados mostraram ótima eficiência das argilas modificadas para a remoção dos compostos orgânicos (antraceno e ácido 9-antróico) presentes em água.

Palavras-chaves: argilas. adsorção. caracterização. pilarização.

ABSTRACT

This study is related to the study of interaction clays modified and organic aromatic compounds, aimed at removing these through the adsorption properties of clays. The clays were subjected to purification processes, and also the cation exchange technique pillarization. The properties obtained after the process of modification of clays (microporosity and adsorption of organic compounds) were analyzed to study the efficiency of adsorption of organic compounds, making comparative analysis between them. To comparative analyze and characterization of clays, spectrophotometric techniques were used UV-visible, infrared, X ray diffraction and thermal analysis (simultaneous TG-DTA). The changes observed were:

- 1 -the occurrence of purification with hydrochloric acid cation exchange (Na^+ cations of natural clays) by cations Cu^{2+} and Ca^{2+} and pillarization with Keggin ion (Al_{13});
- 2 - significant increase in efficiency in the adsorption of organic compounds anthracite and 9-antróico acid in aqueous medium;
- 3 - improving the efficiency of adsorption of aromatic organic compounds by clays (KSF and STx-1) pillared with aluminum Keggin ion;
- 4 - improvement of adsorption by clays, anthracite compared to 9-anthroico acid.

The reasons for the occurrences described in items 3 and 4 were higher basal spacing of the lamellae of the pillared clays, the greater hydrophobic character and absence of the carboxyl group, respectively. The results showed great efficiency of modified clays for the removal of organic compounds (anthracite and 9-anthroico acid) present in water.

Keywords: clays. adsorption. characterization. pillarization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Idealização esquemática da estrutura das esmectitas 2:1.....	21
Figura 2 – Representação Esquemática do Processo de Pilarização com íon Keggin de Alumínio.....	25
Figura 3 – Estrutura do íon de Keggin	25
Figura 4 – Fórmulas estruturais planas dos compostos orgânicos: (a) Molécula de Antraceno; (b) Molécula de Ácido 9-Antróico.....	29
Figura 5 – Espectros de infravermelho para as argilas: KSF não modificada e KSF purificada.....	37
Figura 6 – Espectros de infravermelho para as argilas: KSF purificada e KSF com cátions trocados.....	38
Figura 7 – Espectros de Infravermelho para: (a) KSF purificada e KSF pilarizada; (b) STx-1 natural e pilarizada.....	39
Figura 8 – Curvas TG (verde), DTA (azul) e DTG (vermelho) da argila KSF purificada	40
Figura 9 – Curvas TG (verde), DTA (azul) e DTG (vermelho) da argila KSF pilarizada.....	41
Figura 10 – Curvas TG (verde), DTA (azul) e DTG (vermelho) da argila STx-1 pilarizada.....	41
Figura 11 – (a) Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno em água; (b) Intensidade de absorvância em $\lambda = 397$ nm.....	44
Figura 12 – (a) Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico em água; (b) Intensidade de absorvância em $\lambda = 383$ nm.....	44
Figura 13 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila KSF purificada.....	45
Figura 14 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila KSF-Ca ²⁺	45
Figura 15 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila KSF-Cu ²⁺	46
Figura 16 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila KSF pilarizada.....	46

Figura 17 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila STx-1 pilarizada.....	47
Figura 18 – Intensidade de absorvância (Uv-Visível) de cada sobrenadante analisado, após interação do antraceno com as suspensões (1,0 g L ⁻¹) das argilas modificadas.....	48
Figura 19 – Isotermas de adsorção do antraceno para cada argila.....	48
Figura 20 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila KSF purificada.....	50
Figura 21 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila KSF-Ca ²⁺	51
Figura 22 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila KSF-Cu ²⁺	51
Figura 23 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila KSF pilarizada.....	52
Figura 24 – Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila STx-1 pilarizada.....	52
Figura 25 – Intensidade de absorvância (Uv-Visível) de cada sobrenadante analisado, após interação do ácido 9-antróico com as suspensões (1,0 g L ⁻¹) das argilas modificadas.....	53
Figura 26 – Isotermas de adsorção do ácido 9-antróico para cada argila.....	53

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Descrição dos equipamentos.....	27
Quadro 2 – Descrição dos reagentes.....	28
Quadro 3 – Características dos compostos orgânicos utilizados.....	28
Quadro 4 – Descrição dos picos de absorção no infravermelho das argilas.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos HPA estudados quanto a sua carcinogenicidade (IARC), carcinogenicidade e ocorrência (EPA) e periculosidade (ABNT).....	16
Tabela 2 – Composição das argilas utilizadas.....	26
Tabela 3 – Concentrações e volumes obtidos em cada sistema após adição do composto orgânico antraceno.....	34
Tabela 4 - Concentrações e volumes obtidos em cada sistema após adição do composto orgânico ácido 9-antróico.....	35
Tabela 5 – Valores da distância interlamelar ($d_{001}/\text{Å}$) de cada argila e variação ($\Delta d/\text{Å}$) criada pelo processo de pilarização.....	36
Tabela 6 – Quantidade de antraceno adsorvida (%) por argila modificada, para cada concentração adicionada.....	49
Tabela 7 – Quantidade de ácido 9-antróico adsorvida (%) por argila modificada, para cada concentração adicionada.....	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Argilas.....	20
3.1.1. Sítios ativos da superfície Siloxano (Si-O) neutra.....	22
3.1.2. Cátions metálicos ocupando sítios de troca	22
3.2. Purificação e Ativação Ácida.....	23
3.3. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Pilarização.....	24
4. MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1. Material.....	26
4.1.1. Argilas.....	26
4.2. Métodos.....	27
4.2.1. Equipamentos.....	27
4.2.2. Reagentes.....	28
4.2.3. Antraceno e Ácido 9-antróico.....	28
4.3. Preparação das soluções.....	29
4.3.1. Soluções de Antraceno e Ácido 9-Antróico.....	29
4.3.2. Soluções de sais de Ca^{2+} e Cu^{2+}	30
4.3.3. Solução Pilarizante de Alumínio.....	30
4.4. Metodologia de Modificação das Argilas.....	30
4.4.1. Purificação e Fracionamento.....	30
4.4.2. Troca Catiônica.....	31
4.4.2.1. Troca dos cátions Na^+ por Ca^{2+}	31
4.4.2.2. Troca dos cátions Na^+ por Cu^{2+}	32
4.4.3. Pilarização.....	32
4.5. Técnicas para caracterização das argilas.....	33
4.5.1. Difração de Raios X.....	33
4.5.2. Espectrofotometria na região do Infravermelho.....	33

4.5.3. Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Derivada da Curva Termogravimétrica (DTG).....	33
4.6. Interação dos Compostos Orgânicos com as Argilas.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1. Caracterização das argilas.....	36
5.1.1. Difração de Raios X	36
5.1.2. Espectrofotometria na região do infravermelho.....	37
5.1.3. Análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e derivada da curva termogravimétrica (DTG).....	40
5.2. Estudos das capacidade de adsorção dos compostos orgânicos antraceno e ácido 9-antróico pelas argilas por meio da espectrofotometria na região do Uv-Visível.....	43
5.2.1. Adsorção do Antraceno.....	44
5.2.2. Adsorção do Ácido 9-Antróico.....	50
6. CONCLUSÃO.....	55
7. REFERÊNCIAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

O homem e seus modelos de desenvolvimento adotados para a agricultura, a pecuária, a indústria e os centros urbanos, não têm levado em conta os danos causados ao meio ambiente. Como consequência, diversos problemas ambientais surgem a cada momento, muitos deles praticamente irreversíveis e de extrema relevância. Como exemplo pode-se citar as consequências ambientais da expansão do uso de produtos químicos orgânicos sintéticos, com ênfase naquelas substâncias cuja toxicidade chega a afetar a saúde humana, especialmente no que diz respeito ao aumento da incidência de câncer e defeitos congênitos, assim como o bem-estar de organismos inferiores (GHISELLI, 2007).

Dentre esses produtos químicos de caráter tóxico aos seres vivos, podemos citar a grande participação dos compostos orgânicos, com destaque para os HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos).

Os HPA são grupos de poluentes orgânicos persistentes, prioritários, onipresentes em vários sistemas ambientais e resultam em grande preocupação devido à sua toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade. E devido ao seu caráter ubiqüitário, constituem uma ameaça potencialmente fatal para a saúde de toda a população (FERREIRA et al., 2007).

A International Agency for Research on Cancer (IARC, 2002) estabeleceu uma classificação de HPA e de alguns materiais que os contêm, conforme os dados disponíveis sobre a carcinogenicidade destes materiais ou substâncias (**Tabela 1**).

Tabela 1: Classificação dos HPA estudados quanto a sua carcinogenicidade (IARC), carcinogenicidade e ocorrência (EPA) e periculosidade (ABNT)

HPA	IARC	EPA	ABNT
Fluoreno	3	P	NM
Fenantreno	3	P	NM
Antraceno	3	P	NM
Metilfenantrenos+Metilantracenos	3	P	NM
Pireno	3	P	NM
Fluoranteno	3	P	CP
Benzo[a]antraceno	2A	P	CP
Criseno	3	P	CP
Benzo[b]fluoranteno	2B	P	CP
Benzo[k]fluoranteno	2B	P	NM
Benzo[e]pireno	3	P	NM
Benzo[a]pireno	2A	P	CP
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	2B	P	CP
Dibenzo[a,h]antraceno	2A	P	CO
Benzo[g,h,i]perileno	3	P	NM
Coroneno	3	P	NM

IARC = International Agency for Research on Cancer; EPA-Environmental Protection Agency; ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas {NBR 10.004}.

2A = Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos – e suficiente em animais (IARC); 2B = Possível carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais (IARC); 3 = Não é classificado como carcinogênico para humanos (IARC); P = Prioritário (EPA); CP = Confere periculosidade (ABNT); NM = Não mencionado no anexo D, listagem no 4 (ABNT)

Na natureza os HPA são emitidos, principalmente, por vulcões, e o derramamento de petróleo, queima de combustíveis, resíduos industriais e os processos térmicos caracterizam exemplos de fontes antropogênicas (LOPES et al.,1998).

Depois da emissão, os HPA, que são substâncias lipofílicas e podem ter grande persistência no meio ambiente, distribuem-se nos compartimentos ambientais em proporções que dependem de suas propriedades físico-químicas e das características de cada compartimento ambiental. A Environmental Protection Agency (EPA) estabeleceu

uma lista de 16 HPA considerados prioritários para monitoramento ambiental, em função de sua carcinogenicidade e ocorrência (**Tabela 1**).

Os seres humanos podem absorvem HPA por inalação de ar, a ingestão de águas, poeiras e alimentos, contato através da pele etc., que têm importância relativa diferente (WHO, 1988).

A presença de HPA em resíduos sólidos é de interessante, uma vez que pode ocorrer contaminação humana direta - por contato com o resíduo (no manuseio, no tratamento ou na disposição) ou indireta - causada pelo destino final inadequado dos resíduos e conseqüente contaminação ambiental do solo, lençóis freáticos, corpos de água superficiais, biota e ar.

A NBR 10.004 - resíduos sólidos - classificação (ABNT, 1987b), tem por objetivo classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. Esta classificação é estabelecida em função das substâncias neles identificadas e em testes laboratoriais complementares, onde vários parâmetros químicos são analisados na massa bruta e nos extratos lixiviados e solubilizados dos resíduos. Três categorias são previstas na norma: classe I - resíduos perigosos; classe II - resíduos não-inertes; classe III - resíduos inertes. A classificação é fundamental para o gerenciamento adequado dos resíduos uma vez que possibilita a determinação do seu correto manuseio, transporte, armazenamento e tratamento ou destinação final.

O anexo D - listagem nº 4 da NBR 10.004 (ABNT, 1987b), relaciona substâncias e espécies químicas que conferem periculosidade aos resíduos. Dentre estas, estão incluídos diversos HPA como benzo[a]pireno, fluoranteno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k] fluoranteno, criseno etc. A presença de um desses compostos no resíduo é suficiente para classificá-lo como resíduo perigoso (classe I). Dessa forma, a identificação desses HPA em resíduos é de relevante interesse para a saúde pública, uma vez que a classificação de um resíduo como perigoso implica a necessidade de formas adequadas de gerenciamento para evitar que ocorra contaminação ambiental e humana (SISINNO et al.,2003).

De acordo com as estimativas da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA, 2000), órgão de fiscalização ambiental do Estado do Rio de Janeiro, em torno de 500 mil toneladas de resíduos industriais produzidos mensalmente pelas indústrias situadas no Estado, grande parte constitui-se de resíduos não-inertes (classe II), seguido de resíduos inertes (classe III) e, por fim, de resíduos perigosos (classe I). Cerca de 20 mil toneladas de resíduos perigosos são produzidos no Estado

por mês, correspondendo a óleo usado, resíduos contendo metais pesados, solventes, resíduos provenientes do re-refino de óleos usados e resíduos orgânicos gerados em plantas de refino de petróleo (SISINNO et al.,2003).

As principais formas de tratamento e destinação final dos resíduos são: reciclagem, aterro municipal, co-processamento, aterro industrial, estocagem, incineração, incorporação, fertilização ou *landfarming* e aterro de terceiros. A destinação de resíduos perigosos ocorre principalmente por meio de reciclagem ou por deposição em aterros municipais e industriais. Observa-se que muitos dos resíduos industriais perigosos chegam aos vazadouros de lixo misturados com os resíduos industriais comuns (FEEMA, 2000).

Os aterros municipais são geralmente representados por aterros controlados ou vazadouros de lixo, cuja infra-estrutura não é adequada para a destinação de resíduos com características de periculosidade. Desse modo, pelo menos parte das substâncias consideradas perigosas (dentre elas, alguns HPA) presentes nos resíduos, tem como destino final o solo desses aterros, podendo ter como possíveis conseqüências, a contaminação ambiental e humana por substâncias carcinogênicas (SISINNO et al.,2003).

Na região noroeste do estado de São Paulo há um grande desenvolvimento no setor sucro-alcooleiro e conseqüentemente vastas plantações de cana-de-açúcar. E costuma-se queimar os canaviais para facilitar a colheita manual, essa prática da queima dos canaviais antes da colheita introduz partículas de palhiço queimado na atmosfera, assim como inúmeros compostos potencialmente tóxicos, entre eles os HPAs. Estes compostos podem contaminar a cana-de-açúcar, o ar, o solo, os lençóis freáticos e, conseqüentemente, os produtos obtidos de seu processamento (TFOUNI et al.,2007).

Para minimizar os problemas causados às águas, são utilizados alguns tratamentos nos efluentes contaminados com HPA. Os processos convencionais (térmicos e aterros), quando não são economicamente viáveis, possuem baixa eficiência na remoção dos HPA das águas, porém o emprego de argilas para a adsorção, desses poluentes, vem apresentando significativa eficiência na separação da mistura hidrocarboneto/água (Bertagnolli et al.,2009).

As argilas são materiais abundantes, baratos e de ocorrência natural no solo e em depósitos mineralógicos; possuem propriedades adsorventes devido à sua grande área de superfície e cargas elétricas superficiais negativas. As argilas da classe das

esmectitas possuem propriedades de troca catiônica, intercalação e inchamento que as tornam interessantes para a pesquisa.

Portanto, na tentativa de se obter processos mais eficientes e economicamente viáveis no que diz respeito à separação e/ou adsorção de compostos orgânicos de efluentes, merece destaque pesquisas que vêm contribuindo para a utilização de argilas modificadas como filtros na retenção e adsorção de compostos orgânicos. Além, de favorecer o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos, uma vez que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são bastante resistentes à biodegradação, promove a redução considerável dos impactos ambientais, visto que grande parte dos tratamentos de efluentes utilizados não são viáveis e nem ecologicamente corretos.

Os estudos foram realizados com antraceno como referência para sistemas naturais por ser da classe dos HPA. O ácido 9-antróico foi escolhido por ser semelhante aos HPA, possuindo uma característica interessante de maior solubilidade em água.

2. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo principal a modificação, caracterização e estudo da adsorção de compostos orgânicos pelas argilas.

Os objetivos específicos são:

- I. Modificar as argilas Montmorilonitas Sintética KSF e Natural STx-1 pelo método de troca cationiônica, usando os íons Ca^{2+} e Cu^{2+} ;
- II. Modificar as argilas pelo método da Pilarização com íon Keggin de alumínio;
- III. Caracterizar as argilas modificadas utilizando técnicas de Difração de (XRD), Espectroscopia de Infravermelho e Análise Térmica; e
- IV. Determinar a eficiência de adsorção do antraceno e ácido 9-antróico pelas argilas, como referência para sistemas naturais devido a semelhanças químicas desses compostos com os HPA, por meio da Espectrofotometria na Região do UV-Visível,

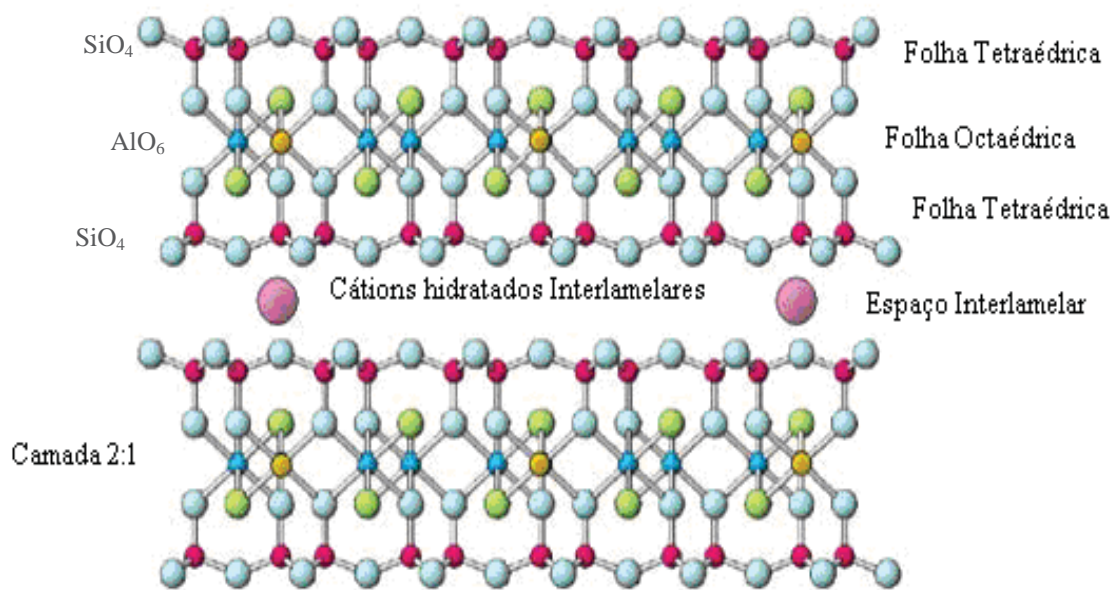
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Argilas

A argila é definida, classicamente, como um material natural, terroso, de granulação fina, e que quando umedecido com água apresenta plasticidade. Define-se argila também como uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por: argilominerais cristalino, podendo conter também minerais que não são considerados argilosos como calcita, dolomita, quartzo, matéria orgânica e outras impurezas. Argilominerais são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados (existindo a ocorrência de outros elementos como ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina laminar ou fibrosa (DANA, 1984).

Existe uma grande variedade de argilas na natureza que possuem diferentes composições químicas, morfológicas, propriedades coloidais e de superfície. A propriedade adsorvente das argilas é devida à sua grande área de superfície e cargas elétricas superficiais negativas. Em geral, as espécies químicas podem interagir com as argilas por processos de troca iônica ou fisiossorção, sendo ambos os processos reversíveis (CHAGAS, 1996).

Podemos dividir as argilas em dois tipos: *bilaminares*, cujas camadas consistem de uma lâmina tetraédrica (T) e uma octaédrica (O), como a caulinita, e *trilaminares*, como a montmorilonita, que possui uma lâmina octaédrica (O) entre duas tetraédricas (DANA, 1984). Os grupos (T) são formados por átomos de silício e oxigênio, e os (O) por átomos de alumínio (ou magnésio) e oxigênio. A condensação de duas camadas tetraédricas com uma camada octaédrica central origina um mineral do tipo TOT, ou 2:1 (**Figura 1**). O grupo das *esmectitas* pertence à família 2:1, sendo a montmorilonita o exemplo mais comum deste tipo de condensação, pertencendo à classe das *esmectitas dioctaédricas expansíveis*. Uma importante diferença entre as argilas 1:1 e 2:1 reside no fato de que, nas argilas 2:1 não há possibilidade de formação de pontes de hidrogênio entre as sucessivas lamelas (TOT). O plano do oxigênio basal permite interação uns com os outros só por forças de Wan der Waals, facilitando o afastamento das camadas, ficando o mineral suscetível à intercalação de diversas substâncias entre as camadas. Além da propriedade de intercalação, as esmectitas possuem outras como a troca catiônica e inchamento, que as tornam interessantes para a pesquisa (NEUMANN et al., 2000).



Fonte: adaptado de <http://www.scielo.br/pdf/qn/v22n1/1144.pdf>

Figura 1: Idealização esquemática da estrutura das esmectitas 2:1

As variedades de esmectitas podem ser diferenciadas por sua composição, os membros extremos de uma série, com substituição quase completa do Al por outros íons na lâmina octaédrica, possuem nomes especiais: *nontronita* (Fe^{3+}), *saponita* (Mg^{2+}), *sauconita* (Zn^{2+}) e *hectorita* (Li^+). Um mineral relacionável ao grupo é a vermiculita – uma argila trilaminar com todas as posições octaédricas ocupadas por (Mg^{2+}) e (Fe^{2+}), e menor teor de substituição de alumínio por silício (SUGUIO, 1980).

A superfície das argilas é caracterizada por ser altamente heterogênea e pode ser entendida com base em seus sítios ativos. A presença de sítios ativos está relacionada à esta heterogeneidade e estes sítios podem ser descritos com base na sua localização (borda vs. superfície basal), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade. Alguns sítios ativos predominantes nas superfícies das argilas são: superfície siloxano neutra, sítios de substituição isomórfica, cátions metálicos ocupando sítios de substituição, moléculas de água que rodeiam os cátions metálicos, sítios hidrofóbicos, entre outros (BUCHVISER, 2000).

3.1.1. Sítios ativos da superfície Siloxano (Si-O) neutra

Para silicatos do tipo 2:1 considera-se que a superfície de siloxano exposta possui caráter hidrofóbico. Estas superfícies ocorrem em silicatos 2:1, onde não acontece substituição isomórfica. A superfície de silicatos 2:1 neutros funciona como uma base de Lewis fraca. A superfície que pode doar um par de elétrons para uma ligação química é definida como uma superfície base de Lewis, entretanto, a capacidade de doar elétrons destas superfícies é bastante limitada (JENSEN, 1978). Estas superfícies têm afinidade bastante baixa pela água. Do ponto de vista da reatividade da superfície, considera-se que a superfície siloxano das argilas é bastante inerte e não reativa, devido à forte ligação entre os átomos de silício e oxigênio.

3.1.2. Cátions metálicos ocupando sítios de troca

No caso de íons de metais como Cu^{2+} e Fe^{3+} , não são trocados pelo soluto orgânico, mas sim o soluto coordena-se ao metal ocupando os sítios de substituição isomórfica. Os fenóis, por exemplo, podem interagir com os cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos ocupando sítios de troca. O grau de interação entre metal e molécula orgânica vai depender da habilidade do soluto orgânico em competir por sítios de coordenação ao redor do metal. Além dos cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, átomos que fazem parte da estrutura da argila no seu estado de oxidação mais alto podem interagir diretamente com certos solutos orgânicos. Por exemplo, Cu^{2+} e Fe^{3+} trocáveis, ou Fe^{3+} estrutural podem funcionar como ácidos de Lewis aceitando elétrons dos solutos orgânicos insaturados. No caso de troca de cátions inorgânicos por cátions orgânicos, estes podem criar uma superfície hidrofóbica e servir como pilares de sustentação. Devido a esta característica de hidrofobicidade, as argilas orgânicas são adsorventes eficientes para compostos orgânicos de baixa polaridade (BUCHVISER, 2000).

3.2. Purificação e ativação ácida

Nas últimas décadas, as argilas têm sido utilizadas para diversos fins científicos e tecnológicos, tais como: catálise, processos de adsorção, purificação de óleos vegetais, entre outros. Essas potencialidades são decorrentes de propriedades físico-químicas que elas apresentam, podendo ser alteradas de acordo com o que se deseja, visando aumentar sua eficiência. Devido à variedade de combinações dos minerais precursores, tem sido freqüente a presença de certas espécies minerais, que se constitui num problema para as aplicações das argilas, principalmente como catalisadores ou adsorventes. A presença de ferro, por exemplo, que pode ser encontrado em diversas formas minerais (hematita, albita, goetita, entre outros), tem sido uma preocupação imediata quando se trata da produção de catalisadores ácidos, tendo em vista que o ferro pode interferir na acidez das argilas (ARAÚJO et al., 2002).

Várias pesquisas estão sendo realizadas utilizando-se argilas ativadas e purificadas com ácidos para diversas aplicações. Essa ativação vem sendo estudada como forma de se obter materiais argilosos com características físico-químicas tais que proporcionem um aumento da atividade catalítica e adsorvente desses materiais. Estudos mostram potencialidade da aplicação de argilas ativadas em processos industriais de catálise como: alquilação de fenóis, polimerização de hidrocarbonetos insaturados, produção de biodiesel e nos processos de adsorção como: remoção de espécies coloridas nas indústrias de óleos vegetais, de vinho e de cerveja, adsorventes de óleos em águas, agentes de filtração, entre outros (FOLETTTO , 2000). No entanto, para obter-se bons materiais ativos, é necessário o estudo da modificação das propriedades texturais bem como das propriedades de superfície sob diferentes condições de ativação, pois tratamentos ácidos muito fortes diminuem a capacidade catalítica e adsorvente (RODRIGUES et al., 2006).

3.3. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Pilarização

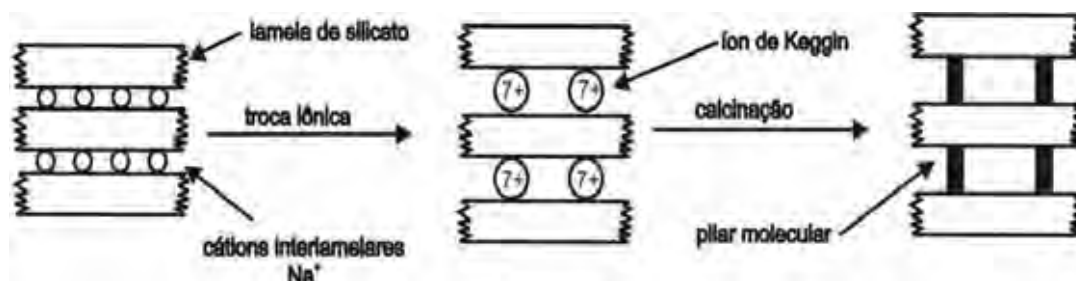
A capacidade que as argilas possuem em trocar cátions é devido à presença de íons fixados na superfície externa de suas partículas ou nos espaços interlamelares, que podem ser trocados por outros íons por meio de reações químicas estequiométricas, sem que haja modificação em sua estrutura cristalina (CARDOSO, 1996).

A substituição dos átomos de Si^{4+} das folhas tetraédricas por átomo de Al^{3+} , ou de átomos de Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas são chamadas substituições isomórficas, já que não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares. Estas substituições geram um excesso de cargas elétricas superficiais negativas nas camadas das argilas, que é responsável por algumas das propriedades interessantes das argilas. O excesso de carga elétrica superficial negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, sendo que a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas elétricas superficiais negativas nas camadas do material, é medida pela *capacidade de troca catiônica* (CTC). A mesma propriedade também está relacionada com a extensão da substituição isomórfica. A CTC das argilas do tipo montmorilonita está entre 40 e 150 meq/100g de argila (GUERRA et al., 2006).

As esmectitas possuem importante característica que é a possibilidade de expansão da distância interlamelar basal (d_{001}), que é a espessura da região situada entre as lamelas denominada de espaço interlamelar. Este espaço se expande quando é introduzido um íon de grande raio iônico podendo atingir até 40 Å, no caso das esmectitas. Esse processo é chamado de inchamento (swelling), provocado pelo equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas que ocorre quando a argila é submetida a meio aquoso.

As argilas esmectitas podem ser submetidas á processos laboratoriais que provocam aumento significativo de seus poros, esse método é conhecido como *pilarização*. O processo de *pilarização* consiste na troca iônica de íons presentes nos espaços interlamelares de uma esmectita por polihidroxicações, originando preliminarmente uma argila intercalada e que, após sofrer processo de calcinação (a temperaturas entre 300 e 500 °C), é produzida a desidroxilação do íon intercalante

resultando em óxidos estáveis que recebem o nome de pilar (**Figura 2**). O objetivo do processo de pilarização é conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas entre 7 e 20 Å (GUERRA et al., 2006).

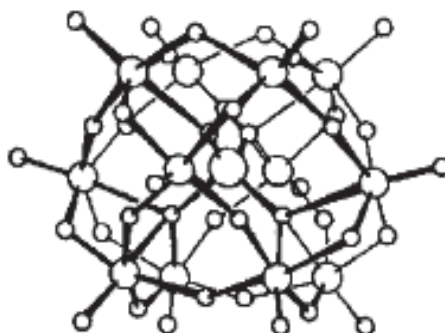


Fonte: adaptado de <http://www.scielo.br/pdf/qn/v22n1/1144.pdf>

Figura 2: Representação Esquemática do Processo de Pilarização com íon Keggin de Alumínio

Uma grande variedade de cátions polinucleares tem sido utilizada na preparação de argilas pilarizadas. Os parâmetros mais importantes que afetam a formação e as propriedades desses cátions polinucleares são: a concentração do íon metálico, a basicidade ou grau de hidrólise (razão OH/M), a temperatura e método de preparação, e o tempo de envelhecimento. Uma grande variedade de metais que formam polihidroxicações, como Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga, tem sido utilizada na preparação de argilas pilarizadas. Entre os mais utilizados está o íon de Keggin de alumínio (Al₁₃) devido ao seu baixo valor comercial e técnicas de produção mais desenvolvidas.

O íon Keggin de alumínio (**Figura 3**) é formado por um tetraedro de AlO₄ envolvido por doze octaedros de hidróxido de alumínio e a fórmula do composto é [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ (DETONI et al., 2002).



Fonte: Adaptado de <http://www.scielo.br/pdf/qn/v22n1/1144.pdf>

Figura 3. Estrutura do íon de Keggin. Os círculos maiores representam átomos de alumínio; os menores são átomos de oxigênio

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Argilas

As argilas utilizadas na pesquisa foram as do tipo TOT (duas camadas tetraédricas envolvendo uma camada octaédrica) expansíveis de duas espécies: Montmorilonita Sintética KSF, obtida da Acros Organics, New Jersey – USA, utilizada nos processos de purificação, fracionamento, troca dos cátions e pilarização; e Montmorilonita Natural STx-1, originária do Texas – USA, utilizada somente no processo de pilarização, ambas pertencentes à classe das esmectitas (2:1), podendo ser exemplificadas pela célula $[E^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O]$. Na **Tabela 2** são apresentadas algumas características das argilas utilizadas.

Tabela 2: Composição das argilas utilizadas

COMPOSIÇÃO	ARGILAS	
	KSF	STx-1
% SiO ₂	54	70,1
% Al ₂ O ₃	17	16
% Fe ₂ O ₃	5,2	0,65
% CaO	1,5	1,59
% MgO	2,5	3,69
% Na ₂ O	0,4	-
% K ₂ O	1,5	-
% FeO	-	0,15
Capacidade de Troca Cationiônica (CTC) (meq/100 g)	*	84,4
Área de superfície (m ² /g)	10	83,7

* A CTC - capacidade de troca catioiônica - (meq/100 g) da argila KSF Sintética não foi encontrada, porém, na literatura, a CTC das montmorilonitas varia entre 40 e 150 meq/100 g de argila (GUERRA et al., 2006).

- Não declarada.

4.2. Métodos

4.2.1. Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos experimentos estão apresentados no **Quadro 1**.

Quadro 1: Descrição dos equipamentos

Potenciômetro Marconi, calibrado com soluções tampão pH 4,0 e pH 7,0.
Centrífuga MTD III PLUS - Logen Scientific.
Incubadora Mini (Shaker) MA 832 - Marconi.
Estufa para secagem de reagentes MA 033 - Marconi.
Espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta e visível - Varian Cary-1E, com cubetas de quartzo de caminho óptico 1,0 cm.
Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier IR-MB 100 - ABB Bomen, Arid Zone TM.
Espectrofotômetro de emissão de Chama Digimed – DM 61, Marconi.
Espectrofotômetro de Absorção com Atomização por Chama SpectrAA 50B, Varian.
Difratômetro de - D5000 Siemens.
Termobalança de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA - 2960 SDT - V3.0F, TA Instruments)

4.2.2. Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos estão apresentados no **Quadro 2**.

Quadro 2: Descrição dos reagentes

Reagente / Solvente	Fórmula Química	MARCA
Ácido Clorídrico	HCl	Chemco
Cloreto de Cálcio	CaCl ₂	Reagen
Cloreto de Cobre	CuCl ₂ .2H ₂ O	Merck
Cloreto de Alumínio	AlCl ₃ .6H ₂ O	Merck
Hidróxido de Sódio	NaOH	Dinâmica
Metanol	CH ₃ OH	Synth
Água Deionizada	H ₂ O	Sistema Millipore

4.2.3. Antraceno e Ácido 9-Antróico

Os compostos orgânicos utilizados, nos estudos como referência para sistemas naturais, estão representados no **Quadro 3**.

Quadro 3: Características dos compostos orgânicos utilizados

COMPOSTO	FUNÇÃO ORGÂNICA	FÓRMULA MOLECULAR	MASSA MOLAR
Antraceno	Hidrocarboneto Policíclico Aromático	C ₁₄ H ₁₀	178,0g mol ⁻¹
Ácido 9-antróico	Ácido Carboxílico	C ₁₅ H ₁₀ O ₂	222,0g mol ⁻¹

O antraceno (**Figura 4.a**) é um sólido branco, com odor aromático fraco de baixa solubilidade em água, pertence ao grupo dos (HPA), possui alta resistência à biodegradação microbológica e é persistente no ambiente por ser fortemente adsorvido nos sedimentos. É especialmente tóxico e potencialmente carcinogênico ao homem e aos organismos marinhos. Sabe-se que há fortes evidências que os HPA são capazes de causar câncer em peixes e moluscos. Sua atividade mutagênica está fortemente relacionada com o formato e estrutura molecular.

O ácido 9-antróico (**Figura 4.b**) é um derivado do antraceno, de coloração amarelada, com um grupo carboxílico (COOH) ligado ao carbono 9 da molécula de antraceno.

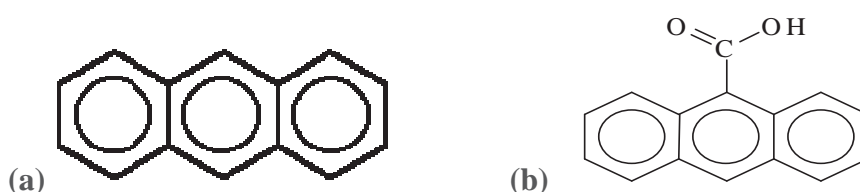


Figura 4: Fórmulas estruturais planas dos compostos orgânicos: (a) Molécula de Antraceno; (b) Molécula de Ácido 9-Antróico

4.3. Preparação das Soluções

4.3.1. Soluções de Antraceno e Ácido 9-Antróico

Preparou-se 25,0 mL de soluções-estoque de antraceno e ácido 9-antróico na concentração de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se os solventes metanol e água purificada. Para a solução de antraceno, utilizou-se a razão metanol/água de 20/5 em volume e, para a solução de ácido 9-antróico, a razão foi de 15/10 em volume. As soluções preparadas permaneceram aproximadamente cinco minutos em sonificador (ultra-som) para auxiliar na dissolução do composto (MAGRI, et al., 2009).

4.3.2. Soluções de Sais de Ca^{2+} e Cu^{2+}

Preparou-se soluções aquosas de concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Cloreto de Cálcio (CaCl_2) e Cloreto de Cobre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que foram utilizadas para a troca catiônica das amostras de argila Sintética KSF. As soluções foram preparadas com altas concentrações com intuito de saturar as argilas, com os cátions de interesse (Ca^{2+} e Cu^{2+}), até atingir toda a Capacidade de Troca Cationiônica (CTC) das argilas (**Tabela 2**).

4.3.3. Solução pilarizante de Alumínio

A solução pilarizante foi preparada por meio do método clássico do íon de Keggin ($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$), mais conhecido como Al_{13} . Utilizou-se soluções de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,40 \text{ mol L}^{-1}$, na razão molar $\text{OH}/\text{Al} = 2,0$. Produziu-se $200,0 \text{ mL}$ da solução pilarizante na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação magnética durante 3 horas em repouso por 8 dias (PLEE et al., 1987).

4.4. Método para Modificação das Argilas

4.4.1. Purificação e Fracionamento

Adicionou-se em um béquer de $2,5 \text{ L}$, $80,0 \text{ g}$ de Montmorillonita KSF, $2,0 \text{ L}$ de água destilada e ácido clorídrico até obter-se concentração de $8,0 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi mantida sob agitação magnética durante 24 horas, a temperatura ambiente (a coloração amarelo-forte foi predominante durante toda a agitação). Em seguida, manteve-se a solução em repouso durante 10 horas para que ocorresse a sedimentação da argila. Após decantação, retirou-se todo o sobrenadante e lavou-se a argila (precipitado) com $1,0 \text{ L}$ de água destilada para retirar o excesso de ácido. Posteriormente, manteve-se a solução em repouso por mais 20 horas em processo de decantação. Em seguida, retirou-se o sobrenadante (com coloração levemente turva), acrescentou-se $2,0 \text{ L}$ de água deionizada, na argila sedimentada na proveta, e solução de NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (agente defloculante) até atingir $\text{pH } 8,0$. A suspensão formada permaneceu sob agitação magnética constante. Depois de atingido o $\text{pH } 8,0$ a solução foi transferida para uma proveta de $2,0 \text{ L}$ e mantida em repouso por meia hora para a separação das partículas por gravitação (a fração mais pesada da argila decantou mais rapidamente e a fração

leve permaneceu em suspensão por mais tempo). Após 25 minutos de decantação, a fração mais leve da argila foi retirada e armazenada em béquer de 2,5 L. Com o precipitado, repetiu-se novamente o procedimento de suspender a fração mais leve da argila com NaOH 2,0 mol L⁻¹ (BERTELLA et al., 2010).

Em seguida, as frações leves retiradas permaneceram em processo de decantação durante 15 dias, no béquer de 2,5 L. Após esse período, as frações leves das argilas foram saturadas com NaCl até atingir-se concentração 0,01 mol L⁻¹ por um período de intercalação de 6 horas, para garantir-se argilas sódicas. Depois da intercalação, retirou-se com cuidado o sobrenadante, lavou-se o precipitado com água purificada, a fim de retirar o excesso de NaCl (BERTELLA et al., 2010).

A fração leve da argila foi então colocada em estufa a temperatura de 80 °C para secagem completa, por um período de 4 dias. Ao final desse processo, a massa de argila foi igual a 17,7 g, ou seja, um rendimento de 22,13 %. Por ser mais expansível, a fração mais leve foi utilizada no desenvolvimento de todo o trabalho.

A fração leve da argila foi separada em quatro partes iguais para posteriores modificações. Duas partes foram submetidas ao processo de troca de cátions, uma parte foi submetida à pilarização por íon de Keggin, e a última parte permaneceu intacta, na forma de argila de sódio. Cada uma dessas quatro partes, após realizados os processos de modificação, foram submetidas ao estudo da eficiência na adsorção, em suspensão aquosa, dos compostos orgânicos antraceno e ácido 9-antróico.

4.4.2. Troca Catiônica

4.4.2.1. Troca dos cátions Na⁺ por Ca²⁺

Sabendo-se que a argila KSF tratada é uma argila sódica, procedeu-se a troca dos cátions de sódio (Na⁺) pelos de cálcio (Ca²⁺) por interação com solução salina de CaCl₂ 1,0 mol L⁻¹. Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se 4,22 g de argila leve, 110,0 mL de água purificada e 4 gotas de ácido clorídrico concentrado, obtendo-se um pH 3,25, sob agitação magnética constante. Acrescentou-se à suspensão de argila 10,0 mL da solução de CaCl₂ 1,0 mol L⁻¹, mantendo-se a solução sob agitação magnética durante 24 horas. Após esse período, manteve-se a solução em processo de decantação por 8 horas e retirou-se o sobrenadante. Repetiu-se o procedimento para garantir a efetividade da troca. Os sobrenadantes foram armazenados em frasco de vidro

para posterior análise por espectrofotometria de chama. O precipitado (denominado como argila KSF-Ca²⁺) foi lavado com água destilada quatro vezes para eliminar o excesso de cálcio. Após as lavagens a argila foi separada da fase aquosa por centrifugação a 3600 rpm por 20 minutos. Ao final da lavagem o material sólido foi colocado em estufa na temperatura de 80 °C, durante 3 dias. Ao final desse período, obteve-se um sólido de coloração clara e massa final de 3,98 g.

Para verificar a quantidade de cátions trocados, analisou-se o sobrenadante por espectrofotometria de chama. O resultado obtido para a capacidade de troca catiônica ficou entre 90 e 110 meq Ca²⁺/100 g de argila.

4.4.2.2. Troca dos cátions Na⁺ por Cu²⁺

O mesmo procedimento descrito para a troca dos cátions Na⁺ por Ca²⁺ foi realizado nesta etapa, no entanto, a solução salina adicionada foi a de CuCl₂.2H₂O 1,0 mol/L, a massa de argila adicionada foi de 4,24 g, o pH após adicionadas 4 gotas de ácido clorídrico concentrado foi de 3,70 e a massa final de argila obtida após o processo de troca iônica (denominada de argila KSF-Cu²⁺) foi de 3,93 g, sendo que o sólido apresentou coloração verde-clara.

Os sobrenadantes foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica com lâmpada de catodo oco para cobre, e os resultados obtidos evidenciaram uma capacidade de troca catiônica entre 98 e 125 meq Cu²⁺/100 g argila.

4.4.3. Pilarização

Nessa etapa do trabalho procedeu-se a modificação, pelo processo de pilarização, das argilas Montmorilonita KSF e também da Montmorilonita STx-1.

As argilas KSF (submetida ao tratamento prévio descrito em 4.4.1) e STx-1 foram misturadas com a solução pilarizante de alumínio na concentração de 20 meq de Al/g de argila e agitadas por um período de 3 horas, em temperatura ambiente (processo de intercalação). Após agitação e posterior sedimentação, retirou-se o sobrenadante com uma pipeta de 10,0 mL e colocou-se o sólido para secar em estufa a 80 °C. As argilas foram calcinadas a temperatura de 450 °C (formação dos pilares) e conservadas em dessecador.

4.5. Técnicas para Caracterização das Argilas

4.5.1. Difração de Raios X

O método utilizado foi o denominado *Método do pó*. Os difratogramas de Raios X das argilas naturais e modificadas foram obtidos utilizando o difratômetro automático SIEMENS, modelo D-5000, com radiação K_{α} (Cu) ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) monocromatizada por um cristal de grafite, no modo ω - 2θ , disponível no Instituto de Química de Araraquara-UNESP.

4.5.2. Espectrofotometria na região do Infravermelho

Para a obtenção dos espectros de infravermelho foi utilizado o Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier IR-MB 100 - ABB Bomen, Arid Zone TM. As amostras analisadas foram prensadas com KBr para a obtenção de pastilhas.

4.5.3. Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Derivada da Curva Termogravimétrica (DTG)

Na Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA) simultâneos das argilas, foram utilizadas amostras de aproximadamente 7 mg de argila KSF-Pilarizada, STx-1 Pilarizada e KSF purificada. A razão de aquecimento foi de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até temperatura final de 1200°C , sob atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1} (PORTO et al., 2002). As técnicas simultâneas de TG-DTA foram realizadas empregando o sistema TG-DTA simultâneos, modelo Instrument 2960 SDT - V3.0F, marca TA Instruments, disponível no Instituto de Química de Araraquara-UNESP.

4.6. Interação dos Compostos Orgânicos Antraceno e Ácido 9-antróico com as Argilas Modificadas

Preparou-se, com cada uma das cinco argilas modificadas (KSF purificada, KSF-Ca²⁺, KSF-Cu²⁺, KSF pilarizada e STx-1 pilarizada) suspensões aquosas 1,0 g L⁻¹, agitando-as durante 24 horas a temperatura ambiente. No estudo da interação dos compostos orgânicos com as argilas, frações de 10,0 mL das suspensões foram colocadas em erlenmeyers (25,0 mL), aos quais foram adicionadas diferentes quantidades dos compostos orgânicos até atingir as concentrações desejadas, conforme as Tabelas 3 e 4. Deixou-se a suspensão argila/composto orgânico interagindo por um período de 24 horas, sob agitação magnética constante, a temperatura ambiente.

Tabela 3: Concentrações e volumes obtidos em cada sistema após adição do composto orgânico antraceno

SISTEMAS	Volume das Suspensões (mL)	Concentração Antraceno (mol L ⁻¹)
1A	10,0	1,0x10 ⁻⁵
2A	10,0	2,0x10 ⁻⁵
3A	10,0	3,0x10 ⁻⁵
4A	10,0	4,0x10 ⁻⁵
5A	10,0	5,0x10 ⁻⁵
6A	10,0	7,0x10 ⁻⁵
7A	10,0	1,0x10 ⁻⁴
8A	10,0	2,0x10 ⁻⁴

Tabela 4: Concentrações e volumes obtidos em cada sistema após adição do composto orgânico ácido 9-antróico

SISTEMAS	Volume das Suspensões (mL)	Concentração de Ácido 9-Antróico (mol L ⁻¹)
1B	10,0	1,0x10 ⁻⁵
2B	10,0	2,0x10 ⁻⁵
3B	10,0	3,0x10 ⁻⁵
4B	10,0	4,0x10 ⁻⁵
5B	10,0	5,0x10 ⁻⁵
6B	10,0	7,0x10 ⁻⁵
7B	10,0	1,0x10 ⁻⁴
8B	10,0	2,0x10 ⁻⁴

Após o período de interação de 24 horas, sob agitação magnética, centrifugou-se cada suspensão a 3600 rpm durante 20 minutos, separando-se os sobrenadantes para posteriores análises por espectrofotometria de absorção na região do Uv-Visível.

Com os dados obtidos por meio da espectrofotometria na região do Uv-Visível, construiu-se as isotermas de adsorção (**Figuras 19 e 26**).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das Argilas

5.1.1. Difração de Raios X (XRD)

Para a caracterização e observação da modificação na estrutura das argilas, procederam-se as análises de difração de raios X e espectrofotometria de infravermelho (FTIR). A difratometria de raios X esclarece se a microporosidade foi ou não criada com o processo de pilarização, podendo-se obter o valor de d para a difração 001, que indica a distância entre planos basais sucessivos. De acordo com a lei de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$, o ângulo de difração θ e a distância interatômica d responsável pela difração são inversamente proporcionais. Portanto, uma diminuição no ângulo de difração d_{001} indica a expansão interlamelar do argilomineral. Dessa forma, pode-se medir a variação do espaço interlamelar causado pelo processo de pilarização.

Por meio da análise de Raios X, os resultados estão apresentados na **Tabela 5**, observou-se que a variação do espaço interlamelar causada pelo processo de pilarização foi de 9,2 Å para a argila KSF e 8,5 Å para a STx-1, concordando com os valores encontrados na literatura (LUNA et al., 1998). Além dos valores encontrados, o processo de pilarização pôde ser evidenciado na preparação das suspensões por conta da maior sedimentação, uma vez que os pilares mantêm as lamelas unidas, tornando a estrutura rígida, diminuindo a capacidade de inchamento das argilas.

Tabela 5: Valores da distância interlamelar ($d_{001}/\text{Å}$) de cada argila e variação ($\Delta d/\text{Å}$) criada pelo processo de pilarização

ARGILA	2θ	d (001/Å)	Δd (Å)
KSF não modificada	7,15	12,36	-
STx-1 não modificada	6,8	13,0	-
KSF Pilarizada	4,11	21,5	9,2
STx-1 Pilarizada	4,11	21,5	8,5

5.1.2. Espectrofotometria na região do infravermelho

Após tratamento ácido para retirada de impurezas e obtenção da argila purificada, observou-se o desaparecimento da banda em 3088 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} e alargamento da banda na região de 1233 a 870 cm^{-1} devido a remoção do Fe^{3+} com conseqüente diminuição dos sítios ácidos de Lewis, pois a presença de ferro na amostra indica certo grau de acidez de Lewis (**Figura 5**). O desaparecimento da banda em 3088 também está associado ao decréscimo dos sítios ácidos de Brönsted da superfície, possivelmente devido à remoção de Al^{3+} ou Mg^{2+} (**Figura 5**). Estes sítios dependem fortemente da natureza do cátion trocável e da quantidade de água presente; conforme a carga do cátion cresce e seu tamanho diminui, a acidez da superfície aumenta sendo para $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ (BUCHVISER, 2000).

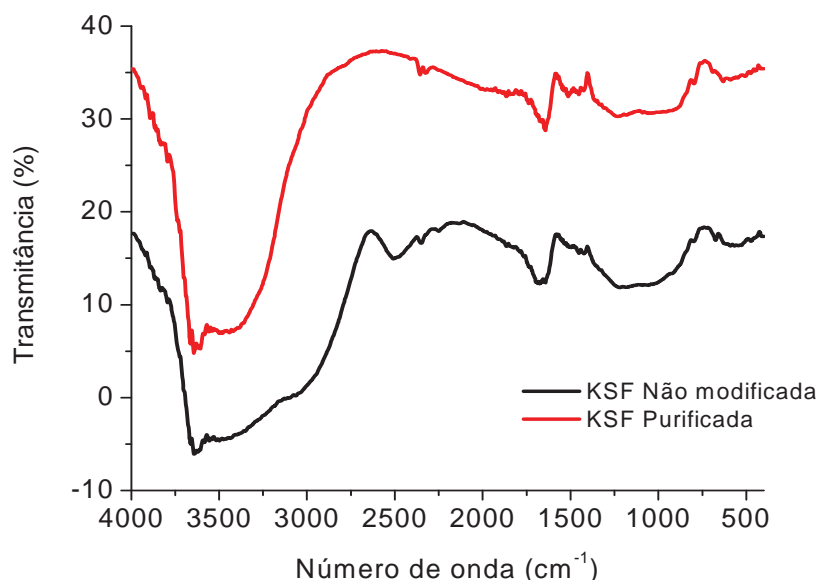


Figura 5: Espectros de infravermelho para as argilas: KSF não modificada e KSF purificada

Os resultados contidos na **Figura 6** evidenciam a troca catiônica dos íons, Na^+ na argila purificada por Ca^{2+} e Cu^{2+} , devido ao aumento da intensidade da banda em 3440 cm^{-1} (estiramento OH de água) em relação à banda em 3630 cm^{-1} (Al-OH-Al, característica de hidroxila estrutural das lamelas das esmectitas dioctaédricas). O pico em 1640 cm^{-1} também mostra que houve a troca catiônica, pois a adsorção de água, pelas argilas, é maior para os cátions Ca^{2+} e Cu^{2+} em relação ao Na^+ . Na argila não

modificada, o estiramento OH estrutural é maior que o estiramento OH da água, caracterizando seu menor conteúdo de água em relação às argilas trocadas.

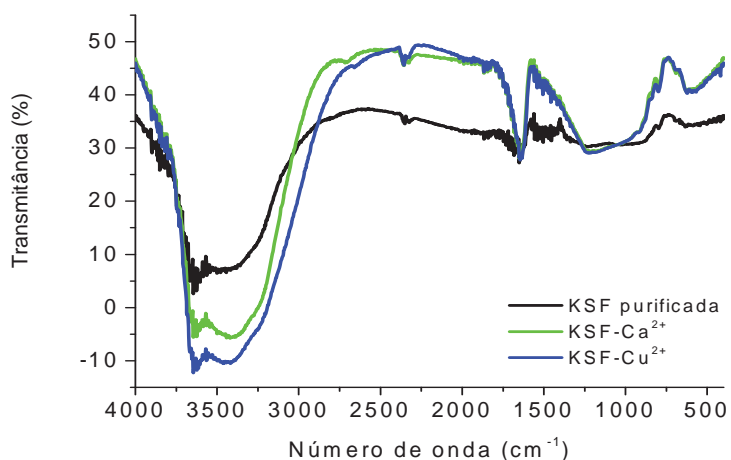


Figura 6: Espectros de infravermelho para as argilas: KSF Purificada e KSF com cátions trocados

Por meio dos espectros de infravermelho obtidos (**Figuras 5 e 6**), observou-se que houve a modificação na estrutura das argilas nos tratamentos realizados. As bandas dos espectros de infravermelho estão apresentadas no **Quadro 4**.

Quadro 4: Descrição dos picos de absorção no infravermelho das argilas

Posição (cm ⁻¹)	Descrição da banda
3630	Al-OH-Al - característica de hidroxila estrutural das lamelas das esmectitas dioctaédricas
3440	Estiramento O-H de água
3300	Sítios ácidos de Lewis devido à presença de ferro (III)
3088	Sítios ácidos de Brønsted devido à presença de ferro (III). Amônia localizada na região interlamelar
2500	Estiramento Fe ³⁺ -O. Estiramento N-H de amônia
1670	Deformação O-H de água
1636	Molécula de água residual do Al ₁₃
1620	Deformação angular simétrica de N-H de amônia
1233	Estiramento Si-O
919	Deformação Al-Al-OH
620	Acoplamento Al-O e Si-O fora do plano

Os picos em 3088 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} para a argila KSF purificada (**Figura 7a**) estão supostamente relacionados à presença de amônia na composição da argila sintética, visto que outras argilas montmorilonitas sintéticas possuem amônia em sua composição (MADEJOVÁ et al., 2001). Porém, na argila KSF, não se sabe exatamente se a amônia está ou não presente na composição. No espectro das argilas STx-1 (**Figura 7b**), a pilarização fica evidente pelo pico em 1636 cm^{-1} , que foi relacionado ao aumento da intensidade da vibração de deformação da molécula de água residual do íon de Keggin (Al_{13}) (GUERRA et al., 2005).

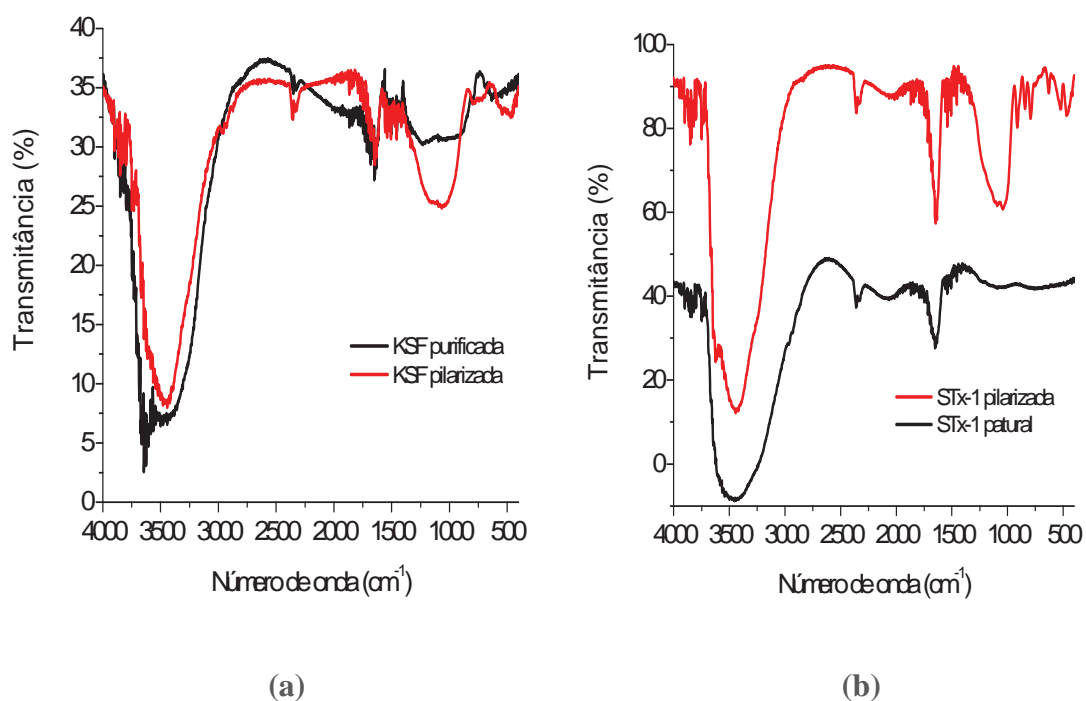


Figura 7: Espectros de Infravermelho para: (a) KSF purificada e KSF pilarizada; (b) STx-1 natural e pilarizada

5.2.3. Análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e derivada da curva termogravimétrica (DTG)

O comportamento térmico das argilas está representado nas **Figuras 8, 9 e 10**. A partir da análise das curvas TG-DTA e DTG é possível identificar genericamente cinco regiões (PORTO et al., 2002):

- ✓ Evento I (próximo de 100 °C) - Perda de água de hidratação
- ✓ Evento II (entre 100 e 500 °C) - Desidroxilação dos cátions metálicos
- ✓ Evento III (entre 500 e 700 °C) - Desidroxilação da esmectita
- ✓ Evento IV (entre 750 e 900 °C) - Colapso da estrutura
- ✓ Evento V (entre 900 e 1000 °C) - Formação de fases cristalinas

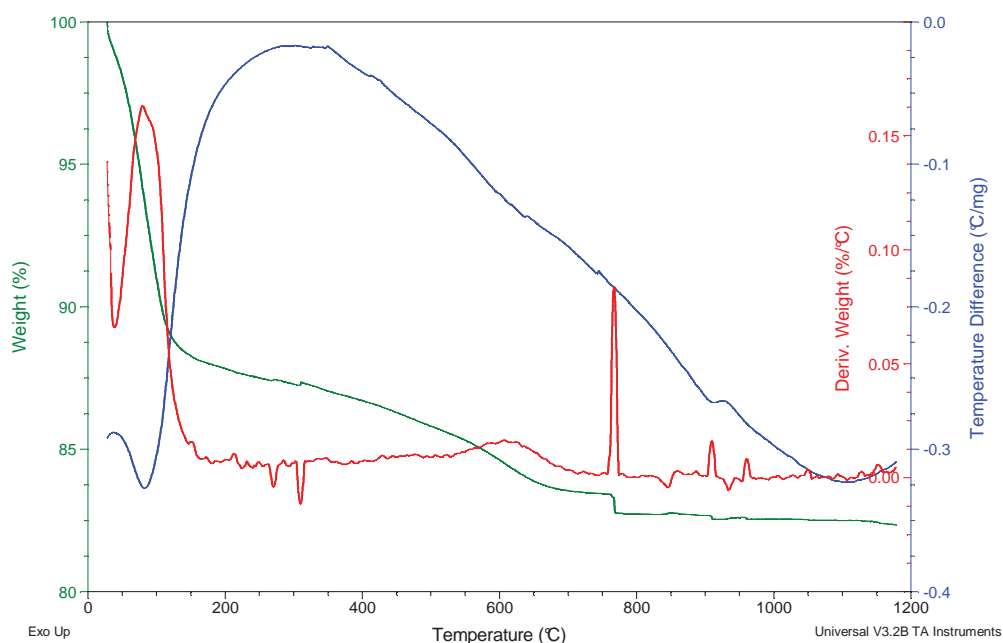


Figura 8: Curvas TG (verde), DTA (azul) e DTG (vermelho) da argila KSF purificada

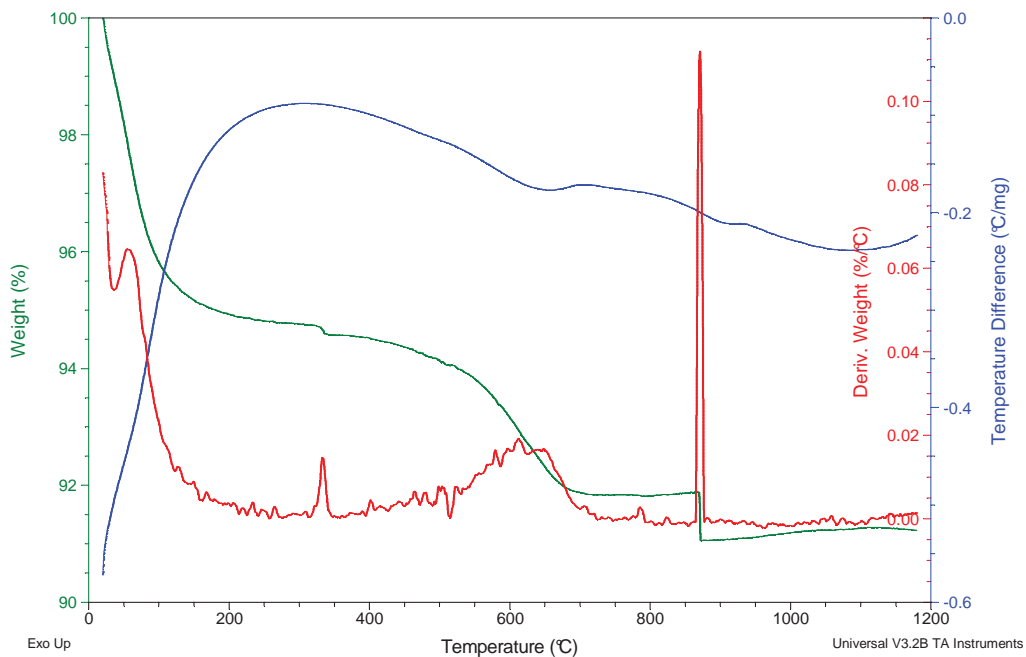


Figura 9: Curvas TG (verde), DTA (azul) e DTG (vermelho) da argila KSF polarizada

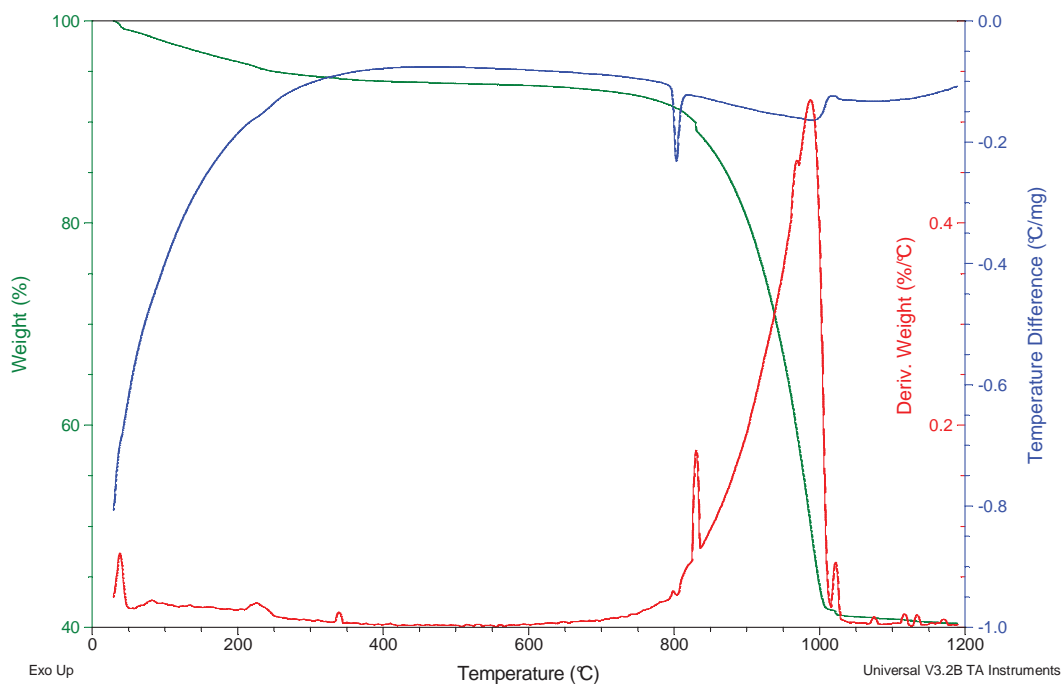


Figura 10: Curvas TG (verde), DTA (azul) e DTG (vermelho) da argila STx-1 polarizada

De acordo com os resultados das curvas apresentadas nas **Figuras 8, 9 e 10** observa-se que a argila KSF purificada, não pilarizada, é a que apresenta a maior perda de massa (%) atribuída à remoção de água de hidratação, quando comparada com as argilas pilarizadas. Esse comportamento pode ser atribuído à etapa de calcinação ocorrida na pilarização das argilas.

No intervalo de temperaturas de 100 e 500 °C sugere-se a ocorrência da etapa de perda de massa atribuída a desidroxilação dos cátions das argilas. Na **Figura 9** é possível observar uma etapa de perda de massa bem evidenciada, pela curva DTG, com pico em 330 °C, característico de remoção de água coordenada ao íon metálico. Tal fato é observado, também na **Figura 10**, curva DTG (337 °C), porém, não ocorrendo com tanta intensidade; possivelmente, por uma questão de fundo de escala. Este evento foi constatado, também, no pico em 1636 cm⁻¹ do espectro de infravermelho das argilas modificadas (**Figuras 7a e 7b**).

A desidroxilação das argilas inicia-se em 500 °C e vai até 700 °C, nesse intervalo de tempo é possível observar que todas as argilas investigadas possuem comportamento semelhante.

As esmectitas (classe das argilas sob estudo) entram em colapso no intervalo de 750 °C a 900 °C (PORTO et al., 2002). Na **Figura 10** pode-se observar uma etapa de perda de massa, iniciando-se caracteristicamente em 800 °C e finalizando-se em aproximadamente 1000 °C. A curva DTA, simultânea, revela a presença de um pico agudo em 805 °C, seguido de uma endoterma, larga, com indício de pico em 995 °C. Estes sinais na curva DTA, foram atribuídos a presença de NaCl, resíduo do processo de saturação da argila para a remoção dos demais íons presentes, tornando-a uma argila caracteristicamente sódica. Neste processo o NaCl funde e posteriormente evapora, originando a etapa de maior perda de massa. De certa forma esta ocorrência torna a análise da parte inicial da curva TG um pouco complicada. No entanto, com o auxílio das ferramentas de “zoom” e de avaliação presentes no software foi possível identificar as mesmas etapas de perda de massa ocorrendo tanto na **Figura 10** quanto na **Figura 9**, para o intervalo de temperaturas de 750 a 900 °C. Estas etapas se diferem daquelas observadas para a curva apresentada na **Figura 8**, para a argila purificada, o que reforça o fato destas argilas terem sido modificadas pelo processo de pilarização.

5.2. Estudos da Capacidade de Adsorção dos Compostos Orgânicos, Antraceno e Ácido 9-antróico, pelas Argilas utilizando Espectrofotometria na Região do Uv-Visível

Para o estudo espectrofotométrico dos compostos orgânicos adsorvidos fez-se uma análise prévia do comportamento deles em água, a fim de se obter a curva analítica (**Figuras 11 e 12**). Para o antraceno e ácido 9-antróico, observou-se uma banda de absorção estruturada com as vibracionais nos comprimentos de onda $\lambda = (337, 355, 374 \text{ e } 397) \text{ nm}$, e $\lambda = (330, 345, 364 \text{ e } 383) \text{ nm}$, respectivamente (**Figuras 11a e 11b; e 12a e 12b**).

As características de absorção das moléculas orgânicas na região do ultravioleta e visível dependem das transições eletrônicas que podem ocorrer e dos efeitos do ambiente em que se encontram os átomos, sobre as transições. As transições correspondem à excitação de um elétron de um orbital molecular totalmente ocupado (geralmente um orbital p não ligante ou um orbital π ligante), ou seja, orbitais do estado fundamental, a um orbital de energia superior (geralmente o primeiro orbital antiligante π^* ou σ^*) ou orbitais de maior energia, no estado excitado.

A energia absorvida depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado, sendo que, quanto menor for a diferença, maior será o comprimento de onda (λ) de absorção. Cada pico de absorção dos compostos orgânicos estudados corresponde à uma transição, em particular (SILVERSTEIN et al., 1979).

Para o antraceno, em $\lambda = 397 \text{ nm}$, o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) foi de $\epsilon = 4750 \pm 460 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, e para o ácido 9-antróico obteve-se um $\epsilon = 13211 \pm 518 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, em $\lambda = 383 \text{ nm}$. Os coeficientes de absorvidade molar foram utilizados nos cálculos da concentração dos compostos orgânicos presentes na fase aquosa (Concentração de equilíbrio, C_{eq}). Por diferença entre as concentrações analíticas adicionadas e as concentrações da fase aquosa, obtiveram-se as concentrações adsorvidas por cada argila modificada, utilizadas na construção das isotermas de adsorção. Para as análises de espectrofotometria na região do UV-Visível foi utilizado um espectrofotômetro de duplo feixe.

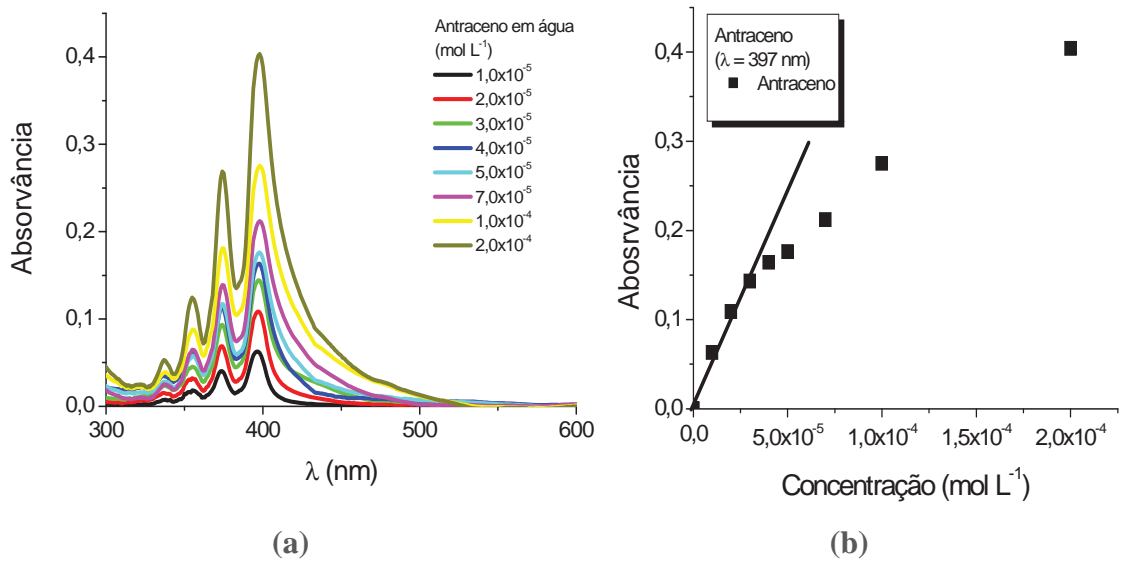


Figura 11: (a) Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno em água; (b) Intensidade de absorvância em $\lambda = 397$ nm

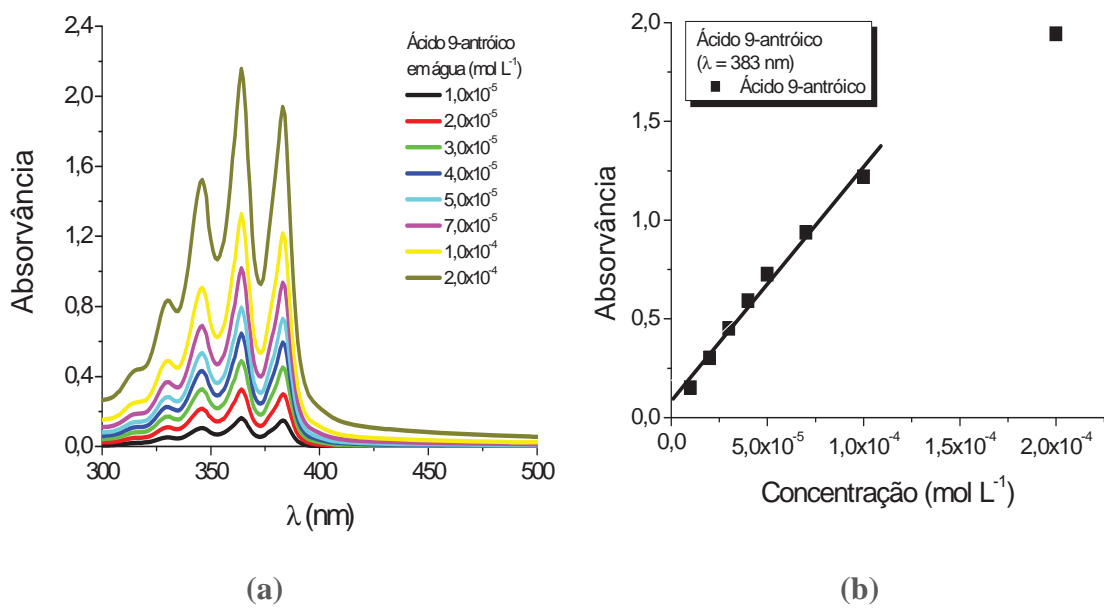


Figura 12: (a) Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico em água; (b) Intensidade de absorvância em $\lambda = 383$ nm

5.2.1. Adsorção do Antraceno

Nos estudos de adsorção trabalhou-se com os sistemas suspensões de argilas/composto orgânico em oito concentrações diferentes. Após a interação do antraceno com as suspensões ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) das argilas modificadas, analisou-se os sobrenadantes (após centrifugação) por espectrofotometria na região do ultravioleta visível (**Figuras 13 a 17**).

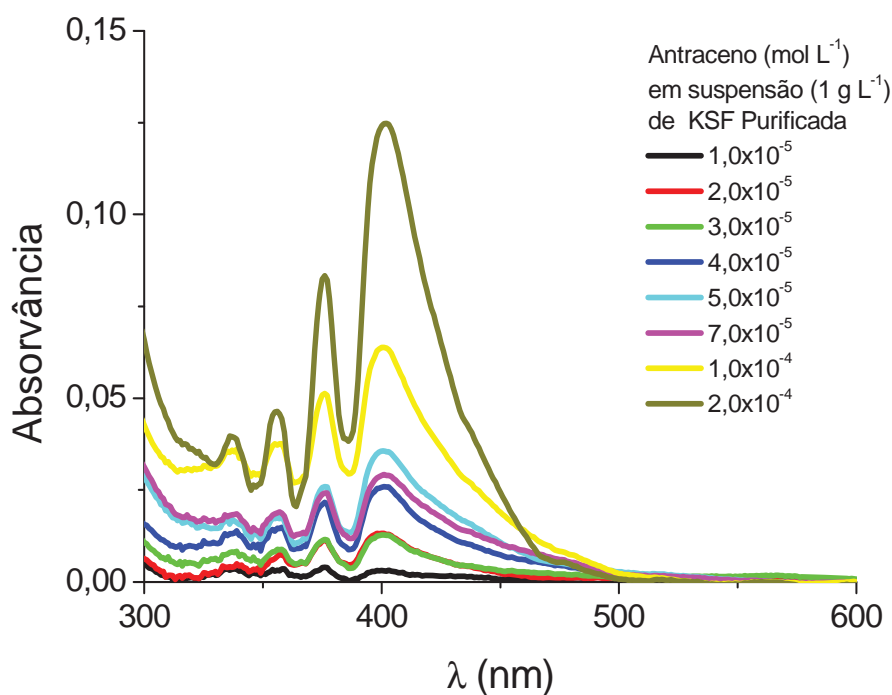


Figura 13: Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila KSF purificada

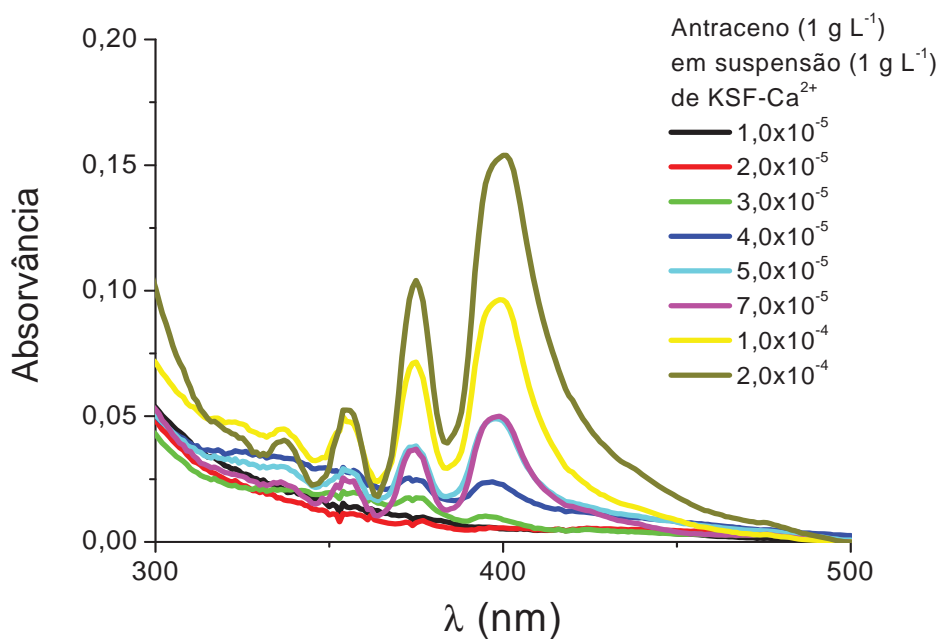


Figura 14: Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila KSF-Ca²⁺

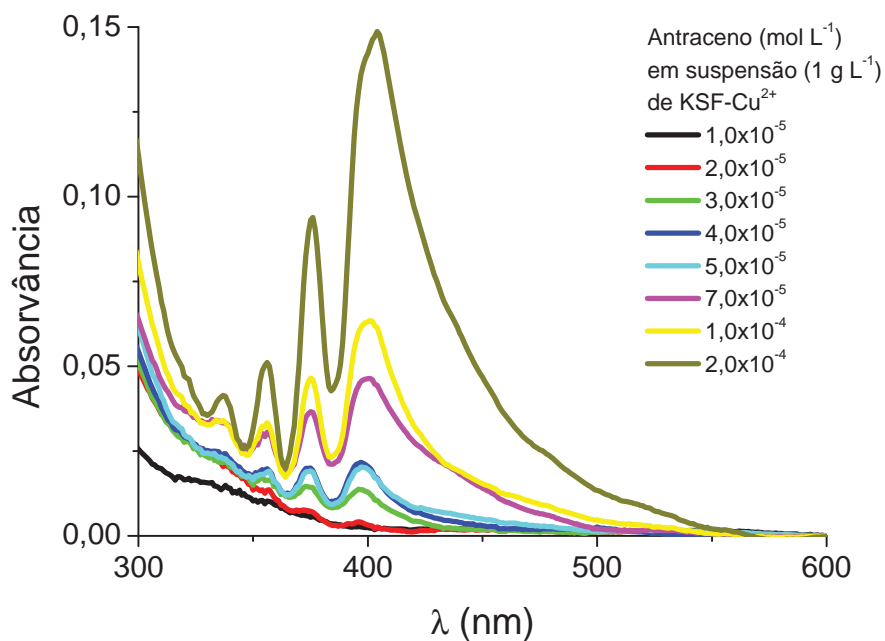


Figura 15: Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila KSF-Cu²⁺

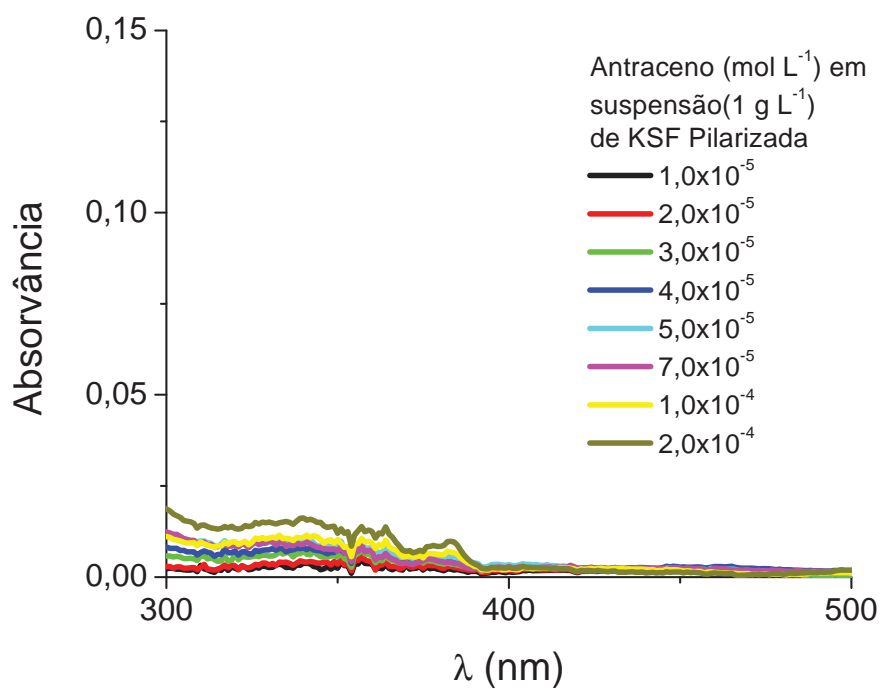


Figura 16: Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila KSF pilarizada

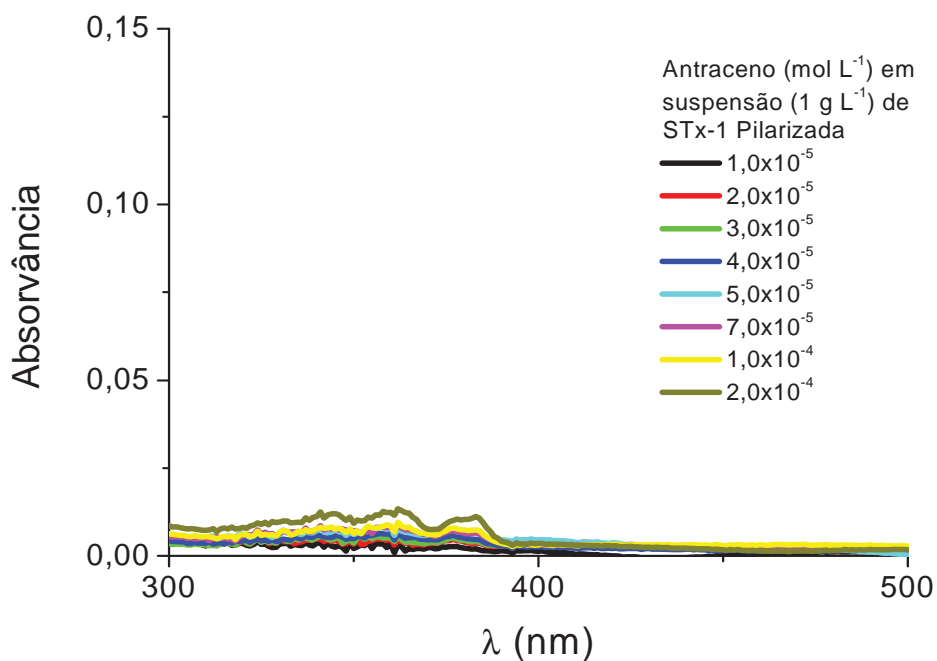


Figura 17: Espectro de absorção (Uv-Visível) do antraceno no sobrenadante da argila STx-1 pilarizada

As intensidades de absorvância obtidas para cada sobrenadante, em $\lambda = 397 \text{ nm}$, são mostradas na **Figura 18**, representando as concentrações de antraceno que permaneceram na fase aquosa em equilíbrio com o antraceno adsorvido. Com os resultados obtidos das concentrações de antraceno adsorvidas por cada argila construiu-se as isoterms de adsorção (**Figura 19**).

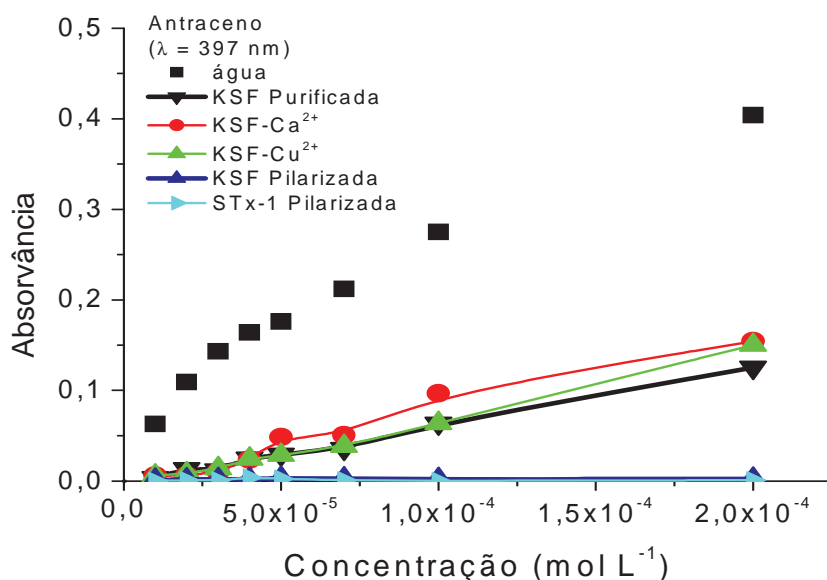


Figura 18: Intensidade de absorvância (Uv-Visível) de cada sobrenadante analisado, após interação do antraceno com as suspensões ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) das argilas modificadas

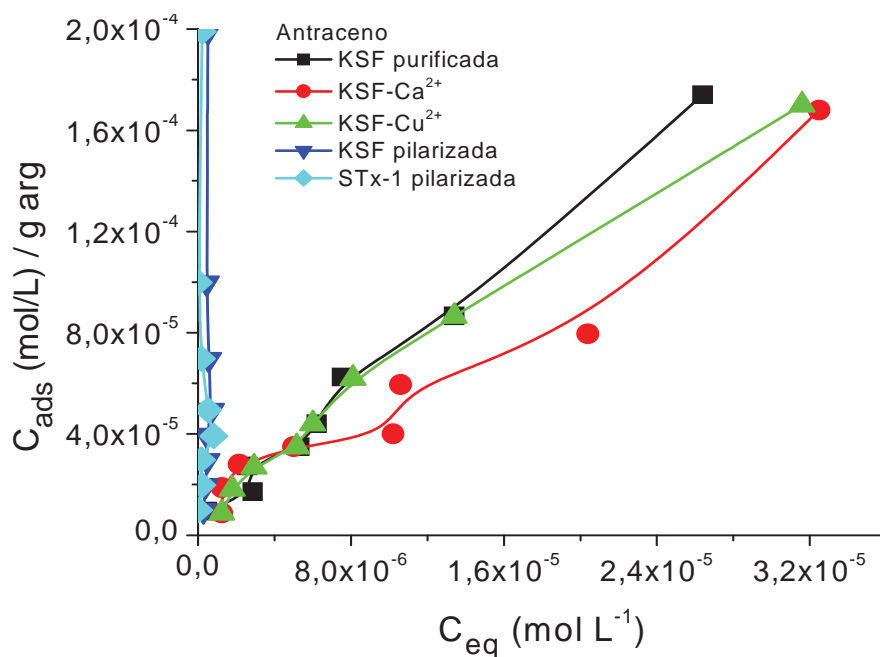


Figura 19: Isotherms de adsorção do antraceno para cada argila

O perfil da isoterma para a adsorção do antraceno (**Figura 19**) muda em função do tipo de tratamento dado à argila. O antraceno nas argilas pilarizadas apresenta perfil de adsorção característico de alta afinidade adsovente/adsorbato, enquanto nas argilas purificada, Ca^{2+} e de Cu^{2+} , o perfil da isoterma é de menor afinidade. Nas argilas pilarizadas, a adsorção do antraceno é mais efetiva devido à presença dos poros hidrofóbicos característicos desses materiais. Com a formação dos poros, aumenta-se a área superficial e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção. Nas argilas não pilarizadas, a adsorção ocorre em sítios de baixa densidade de carga na região interlamelar. Após analisadas as isotermas de adsorção do antraceno, calculou-se a porcentagem do soluto adsorvida por cada argila em relação à concentração analítica adicionada, constatando-se a maior eficiência de adsorção pela argila STx-1 pilarizada (99,3 %), e a menor eficiência de adsorção, porém também com um valor significativo, pela argila KSF- Ca^{2+} (86,4 %). Os resultados obtidos são mostrados na **Tabela 6**.

Tabela 6: Quantidade de antraceno adsorvida (%) por argila modificada, para cada concentração adicionada

Conc. Antraceno $C_{\text{adic}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	Argilas / Concentração Adsorvida (%)				
	KSF purificada	KSF- Ca^{+2}	KSF- Cu^{2+}	KSF pilarizada	STx-1 pilarizada
$1,0 \times 10^{-5}$	95,4	87,6	87,6	97,3	99,8
$2,0 \times 10^{-5}$	86,0	94,0	91,0	98,0	99,0
$3,0 \times 10^{-5}$	91,3	93,3	90,0	98,3	99,3
$4,0 \times 10^{-5}$	87,5	87,5	87,5	98,7	98,0
$5,0 \times 10^{-5}$	88,0	80,0	88,0	98,6	99,0
$7,0 \times 10^{-5}$	89,3	85,0	88,6	99,3	99,7
$1,0 \times 10^{-4}$	86,6	79,6	86,6	99,6	99,9
$2,0 \times 10^{-4}$	87,0	84,0	85,0	99,5	99,5

5.2.2. Adsorção do Ácido 9-Antróico

Para os estudos de adsorção do ácido 9-antróico os sistemas foram preparados pelo mesmo procedimento descrito em 5.2.1. As Figuras 20 a 24 mostram os espectros de absorção dos sobrenadantes após realizadas as interações entre suspensões de argilas e composto orgânico. As leituras de absorvância para cada sobrenadante foram realizadas no comprimento de onda $\lambda = 383$ nm e estão mostradas na Figura 25. Calculadas as concentrações de equilíbrio de cada sistema, obteve-se a concentração de ácido 9-antróico adsorvida para cada argila e construiu-se as isotermas de adsorção mostradas na Figura 26.

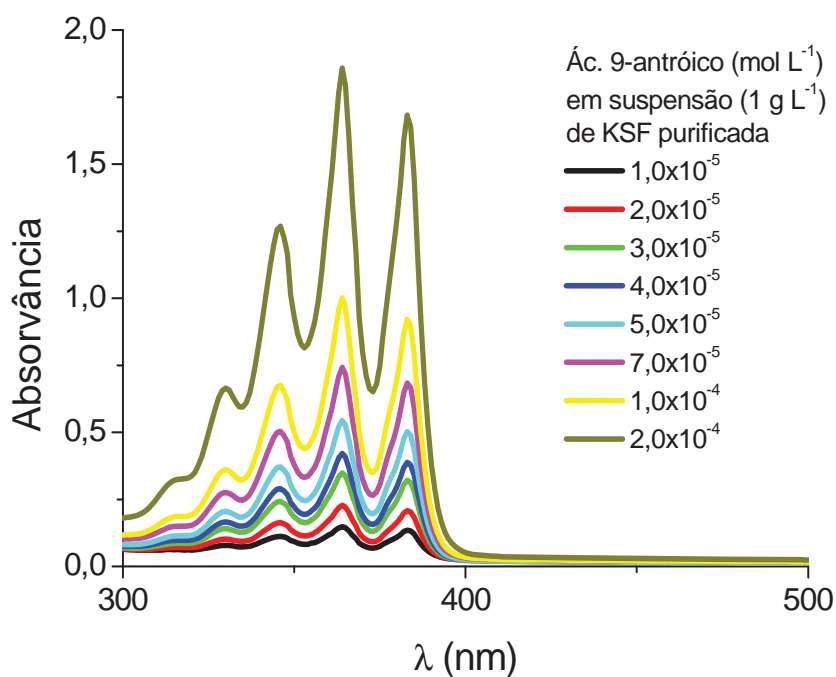


Figura 20: Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila KSF purificada

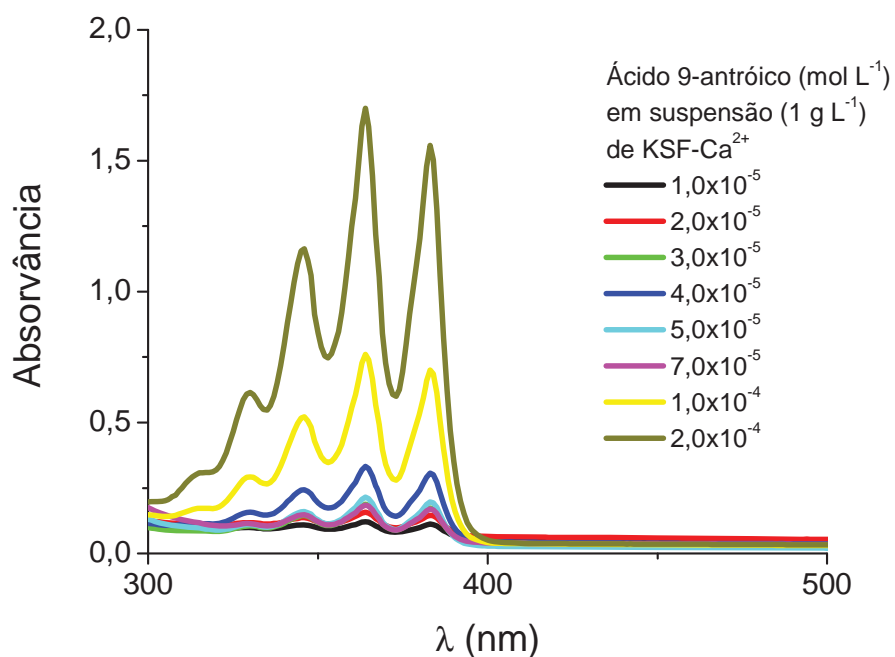


Figura 21: Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila KSF-Ca²⁺

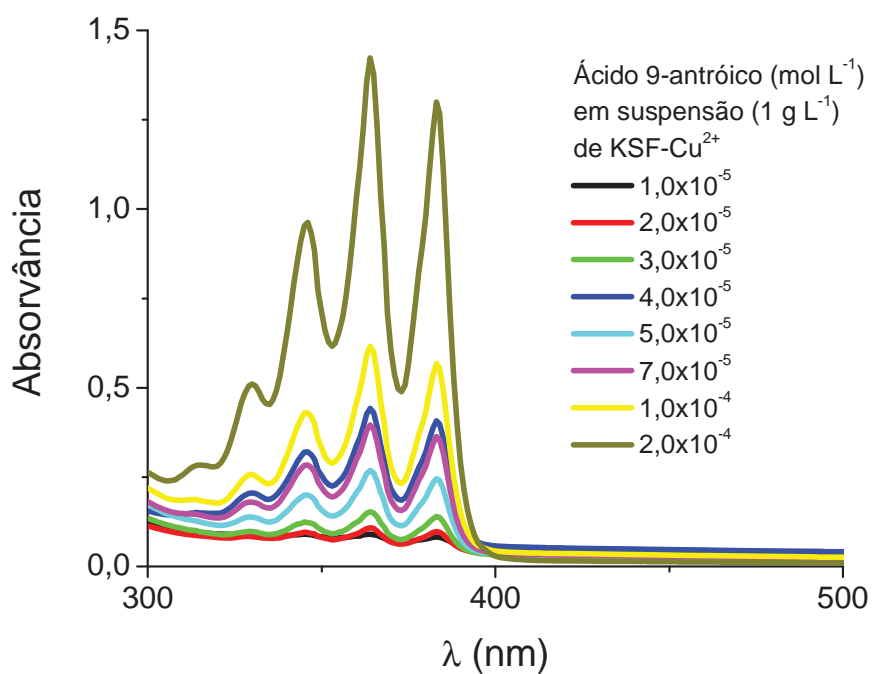


Figura 22: Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila KSF-Cu²⁺

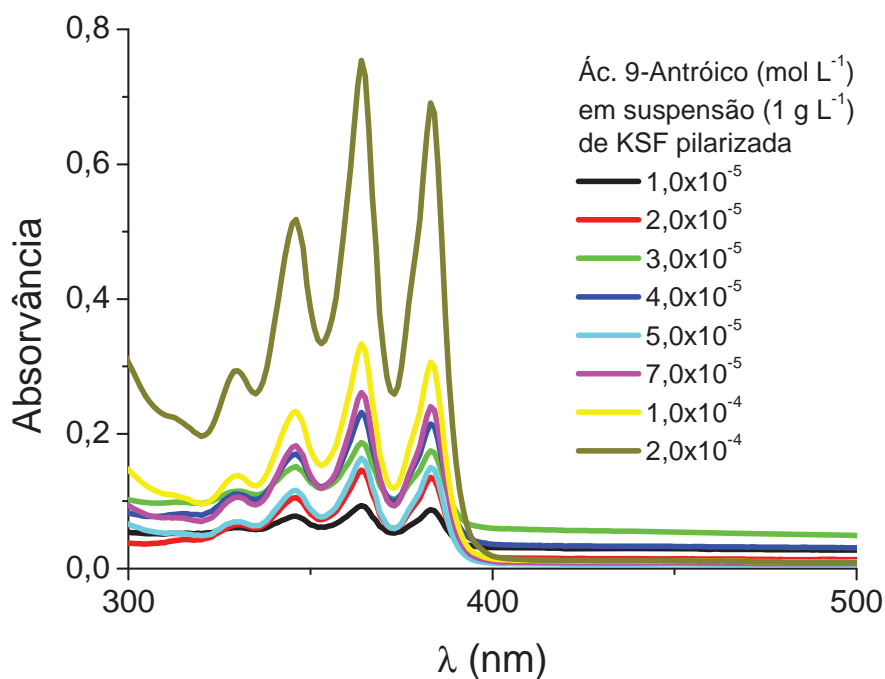


Figura 23: Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila KSF pilarizada

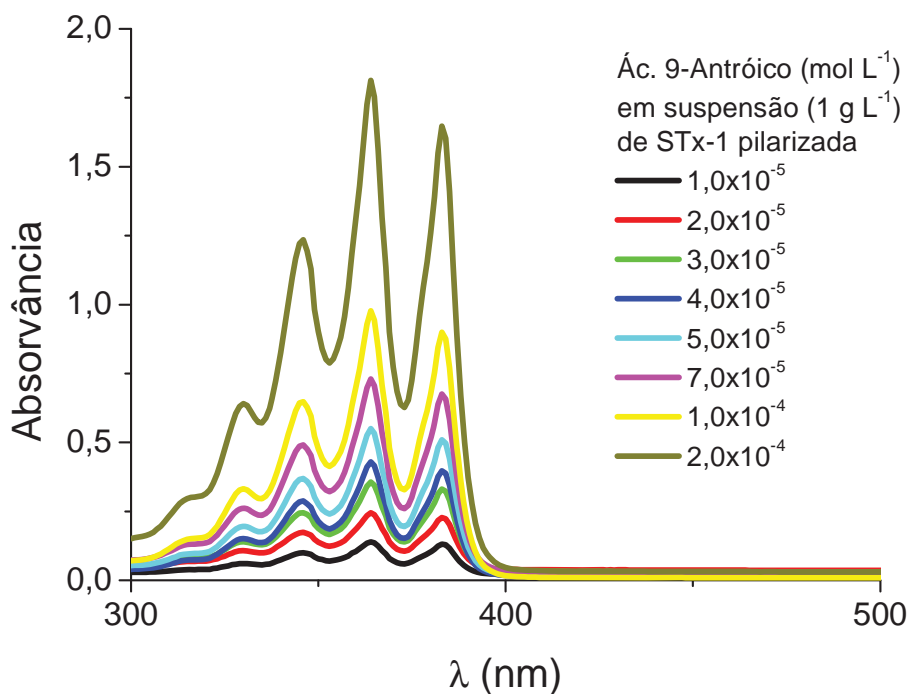


Figura 24: Espectro de absorção (Uv-Visível) do ácido 9-antróico no sobrenadante da argila STx-1 pilarizada

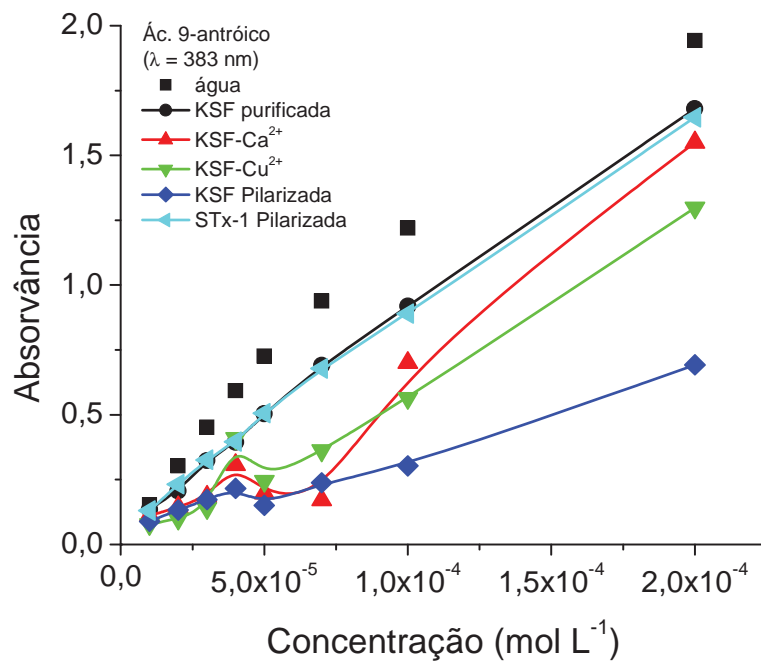


Figura 25: Intensidade de absorvância (Uv-Visível) de cada sobrenadante analisado, após interação do ácido 9-antróico com as suspensões (1,0 g L⁻¹) das argilas modificadas

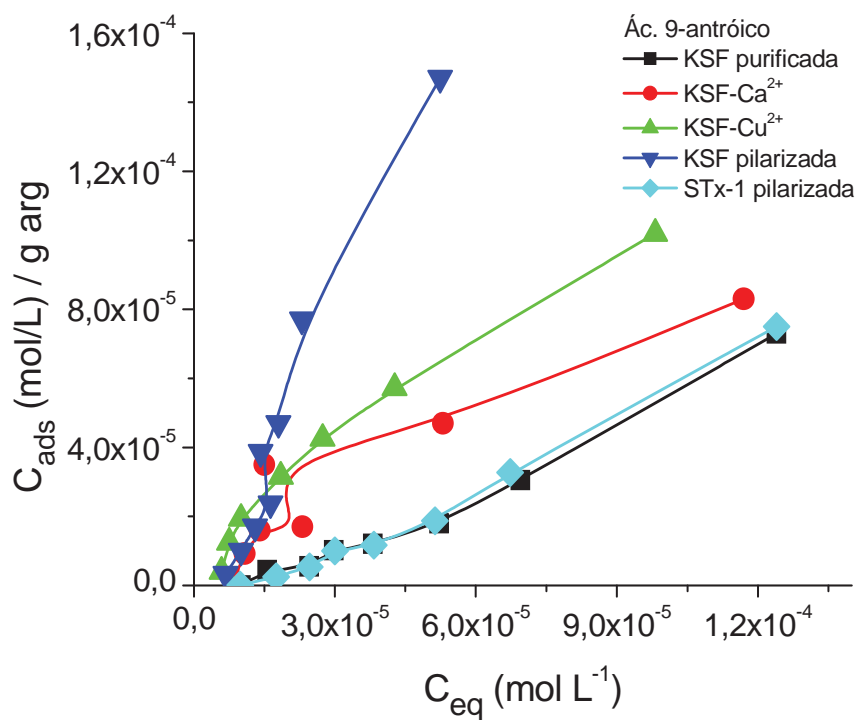


Figura 26: Isotermas de adsorção do ácido 9-antróico para cada argila

O comportamento de adsorção do ácido 9-antróico é diferente do observado para o antraceno. Nas argilas KSF purificada e STx-1 pilarizada, o perfil da isoterma (**Figura 26**) mostra que a adsorção é lenta e facilitada pelo aumento da concentração do composto. A dificuldade da interação do ácido deve-se à repulsão eletrostática entre a espécie ionizada e a argila, e ao efeito estérico da carboxila (COOH) na adsorção planar do anel com a argila. Devido ao maior caráter polar do ácido 9-antróico, quando comparado ao antraceno, ele possui maior afinidade com a água o que dificulta a sua adsorção pelas argilas.

As argilas de cálcio e cobre apresentaram significativa adsorção, que deve estar relacionada com a possível interação da carbonila com os cátions trocáveis (Ca^{2+}) e (Cu^{2+}). Observa-se também, que a adsorção na argila KSF pilarizada é mais lenta no início, em relação à argila de cobre, porém a eficiência na adsorção é aumentada para a concentração de ácido 9-antróico maior que $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Nas argilas não pilarizadas, a adsorção do ácido 9-antróico ocorre preferencialmente coordenada aos cátions metálicos presentes na superfície externa das lamelas. Já nas argilas pilarizadas o ácido tem a acessibilidade ao espaço interlamelar diminuída devido ao impedimento espacial e maior polaridade por conta da presença da carbonila.

Com as isotermas de adsorção do ácido 9-antróico e com os resultados das concentrações adsorvidas para cada argila, calculou-se a porcentagem de composto adsorvido para cada uma, levando-se em consideração a concentração inicial adicionada. Os resultados obtidos (**Tabela 7**) mostram que houve uma redução na adsorção do composto orgânico (ácido 9-antróico) pelas argilas, quando comparados com os resultados obtidos na adsorção de antraceno. Isso se deve ao fato da molécula de ácido 9-antróico conter o grupo carboxílico, o que a torna maior e mais difícil de ser incorporada na região interlamelar e nos poros formados nas argilas pilarizadas.

A significativa redução na adsorção do ácido pela argila STx-1 pilarizada, se comparada com a adsorção do antraceno (99,3 %), deve-se ao fato dos poros formados nessa argila serem menores que os da argila KSF pilarizada, afirmação confirmada pelas análises de difração de raios X (**Tabela 5**). Observa-se a menor adsorção do ácido pela argila STx-1 pilarizada (22,2 %), sendo esse valor muito próximo ao da argila KSF purificada (22,8 %). A argila KSF pilarizada mostrou-se mais eficiente, adsorvendo 61,7 % do composto orgânico.

Tabela 7: Quantidade de ácido 9-antróico adsorvida (%) por argila modificada, para cada concentração adicionada

Conc.Ác.9-antróico C_{adic} (mol L ⁻¹)	Argilas / Concentração Adsorvida (%)				
	KSF purificada	KSF-Ca ²⁺	KSF-Cu ²⁺	KSF pilarizada	STx-1 pilarizada
1,0x10 ⁻⁵	-	16,0	41,0	32,7	1,6
2,0x10 ⁻⁵	22,0	46,0	62,5	50,0	12,5
3,0x10 ⁻⁵	18,3	53,3	64,6	56,6	18,0
4,0x10 ⁻⁵	25,5	42,5	25,0	59,2	25,0
5,0x10 ⁻⁵	24,0	70,0	63,2	77,2	23,4
7,0x10 ⁻⁵	25,7	81,4	60,0	67,1	26,7
1,0x10 ⁻⁴	30,5	47,0	57,3	77,0	32,7
2,0x10 ⁻⁴	36,5	41,5	51,0	73,5	37,5

- Adsorção não significativa.

6. CONCLUSÃO

Com emprego das técnicas de caracterização das argilas, pode-se constatar a ocorrência das modificações, tanto na KSF quanto na STx-1, havendo portanto a purificação, a troca catiônica e a pilarização. Constatou-se também que as modificações aumentaram significativamente a eficiência na adsorção dos compostos orgânicos (antraceno e ácido 9-antróico) em meio aquoso. A remoção do composto orgânico antraceno pelas duas argilas pilarizadas (KSF pilarizada e STx-1 pilarizada) obteve ótimos percentuais nas concentrações estudadas, ficando em torno dos 99% de adsorção do antraceno. Para o ácido 9-antróico os percentuais não foram tão grandes, ficando em torno de 60% para as argilas STx-1-pilarizada e KSF-Cu²⁺, mesmo assim um percentual muito interessante de adsorção.

Assim, por meio das isotermas de adsorção, a eficiência na adsorção para os diferentes compostos-referência pode ser descrita como segue:

- I. Antraceno: STx-1 pilar. > KSF pilar. > KSF purif. > KSF-Cu²⁺ > KSF-Ca²⁺;
- II. Ácido 9-antróico: KSF pilarizada > KSF-Cu²⁺ > KSF-Ca²⁺ > KSF purificada > STx-1 pilarizada.

De acordo com a ordem de eficiência das argilas, para a adsorção dos compostos orgânicos utilizados como referência, podemos concluir que a utilização da argila KSF pilarizada é a mais adequada para sistemas naturais, que apresentam compostos orgânicos de alto caráter hidrofóbico e baixo caráter hidrofílico.

7. REFERÊNCIAS

AMBRÓSIO, M.C.; MOTHÉ, C.G. **Cerâmico Poroso Combate Derrame de Petróleo.** Escola de Química - UFRJ. Disponível em: <http://www.ufrj.br/detalha_noticia.php>. Acesso em: 5 de ago. de 2009.

ARAÚJO, C.S.; SILVA, L.R.D. Influência da calcinação sobre a remoção de ferro da caulinita e illita e seus efeitos sobre a acidez. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 161-164, 2003.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E.M.; MAIA, L.F. Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional. **Ciência e Tecnologia**, v. 16, n.3, p. 246-251, 2006.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING S. J.; SILVA M. G. C. Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. **Scientia Plena**, v. 5, n. 7, p. 1-7, 2009.

BERTELLA, F.; SCHWANKE, A. J.; WITTEE LOPES, C. W.; PENHA, F. G. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. **Perspectiva**, v. 34, n. 127, p. 105-112, 2010.

BUCHVISER, A.P.P.C. **Fotoquímica e fotofísica de moléculas orgânicas em argilas.** 2000, 156p Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

CAMPOS, M.M. **Química Orgânica.** v. 2, p. 424-431, E. Edgard Blücher / Ed. da Universidade de São Paulo.

CARDOSO, M. **Determinação do ponto de saturação de argilas através de fluorescência utilizando corantes catiônicos.** 1996, 112p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 1996.

CELINO, J.J.; CORSEUIL,H.X.; FERNANDES, M. Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos entre Sedimento e Água nos Ecossistemas Costeiros e Estuarinos. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. Natal-RN, 2008. Disponível em: <<http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn043.pdf>>. Acesso em: 30 de set. de 2009 .

CHAGAS, A. P. **Argilas: Essências da Terra**. Ed. Moderna Ltda, cap.1, 1996.

CORDEIRO, D.S. **Estudo de aspectos do comportamento fotoquímico e eletroquímico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. São Paulo, 2006. 104f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química – Universidade de São Paulo, USP.

DANA, J.D. **Manual de Mineralogia**. Livros Técnicos e Científicos, RJ - 1984.

DETONI, C.; MIGNONI, M.L.; PERGHER, S.B.C. **Materiais Laminares Pilarizados – preparação, caracterização, propriedades e aplicações**. Ed. Edifapes, Química, Série Pensamento Acadêmico, 2002.

FERREIRA, A. S.; MENDES, A.; CRUZ, C. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAPs)**. Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, U. Porto,2007. Disponível em: <http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0708/g8_hap/intro.html>. Acesso em: 18 de set. de 2009 as 15h00.

FERTONANI, F. L.; SOUZA G. R.; PASTRE I. A. Estudo espectroeletróquímico de sistemas estruturados argila-corante. **Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 77-83, 2003.

FOLETTTO, E.L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A.F.; PORTO, L.M. Modificação estrutural de bentonitas e sua utilização como agente descorante. **Jornadas SAM**, ago. 2000, p.1081-1086. Disponível em:< <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/neuquen/trabajos/1603.pdf>>. Acesso em: 22 de jul. de 2010

GESSNER, F., CHIMIDTT, C. C. **Estudo das Interações entre Corantes Catiônicos em Suspensão de Várias Argilas**. São Carlos, 1995 – Tese (Doutorado em Físico-Química). IQ São Carlos, Universidade de São Paulo.

GUERRA, D. L.; et al. Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita. **Cerâmica**, v. 52, n. 323, p. 200-206, 2006.

GUERRA, D.L.; LEMOS, V.P.; FERNANDES, E.F.; ANGÉLICA, R.S.; COSTA, M.L. Influência da temperatura de formação do íon de Keggin no processo de pilarização de esmectitas. **Eclética Química**, v. 30, n. 4, 2005.

GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba. **Eclética Química**, v. 32, n. 4, 2007.

GHISELLI, G.; et al. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v.30, n.3, p. 695-706, 2007.

HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Scienc**. Ed. Claredon Press, v. 1, cap. 1, p. 456, Oxford, 1987.

JENSEN, W.B. **Chem.Rev.**, v. 78, n. 1, 1978.

LEITE, S.Q.M.; DIEGUEZ, L.C.; GIL, R.A.S.S.; MENEZES, S.M.C. Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p.149-154, 2000.

LOPES, C. W.; et al. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1152-1156, 2011.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas Pilarizadas – uma introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104-109, 1999.

MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 5, p. 410–432, 2001.

MAGRI, R.; FERTONANI, F.L.; PASTRE, I.A. Comportamento fotofísico do antraceno em sistemas micro-heterogêneos argila-surfactantes-íons metálicos. **Eclética Química**, v. 34, n.4, p. 7-19, 2009.

NETO, A.F.A.; SILVA, A.A.; DIAZ, F.R.V. Estudo de argilas organofílicas usadas na adsorção de Xileno e Tolueno. In: VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 2006, Campina Grande. **Anais XI**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande: EPG, p. 2410-2413. 2003.

NEUMANN, M.G.; GESSNER, F.; CIONE, A.P.P. SARTORI, R.A. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.

NUNES, R. E. ; MAGRI, R. ; FERTONANI, F. L. ; PASTRE, I. A. Estudo do sistema estruturado argila-PVA. In: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2010, São Pedro. **Anais do VII CBRATEC**. São Paulo: ABRATEC, v. 7. p. 1-4. 2010.

OGAWA, M.; KURODA, K. Photofunctions of Intercalation Compounds. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 399-438, 1995.

PASTRE I.A.; OLIVEIRA I.N.; MOITINHO A.B.S.; SOUZA G.R; IONASHIRO E. Y.; FERTONANI F. L. Thermal Behaviour of Intercalated 8-Hydroxyquinoline (Oxine) in Montmorillonite Clay. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** , v. 75, p. 661-669, 2004.

PLEE, D.; GATINEAU, L.; FRIPIAT, J.J. Pillaring process of smectites with and without tetrahedral substitution. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, n. 2, p. 81-88, 1987.

PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. Caracterização Cristalográfica Preliminar de Bentonitas Brasileiras. In:Centro de Tecnologia Mineral- CETEM. **Anais X**, 2002.

Disponível em:

< http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf>. Acesso em: 10 de dez. de 2010.

PUSHPALETHA, P.; RUGMINI, S.; LALITHAMBIKA, M. Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts. **Applied Clay Science**, v. 30, issue:3-4, p.141-153, 2005.

RODRIGUES, M.G.F.; PEREIRA, K.R.O.; VALENZUELA, F.R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, p. 260-263, 2006.

SANTOS, C.P.F.; et al. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, p. 308, 2002.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3ª edição, p.65-100; 203-220, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro – RJ, 1979.

SISINNO, C. L. S.; PEREIRA NETTO, A. D.; REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Cad. Saúde Pública**, v. 19, n. 2, p. 671-676, 2003.

SUGUIO, K. **Rochas Sedimentares: propriedades, gênese e importância econômica**. São Paulo, E. Blucher/Ed. da Universidade de São Paulo, 1980.

TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, Silvia Helena Pereira and TOLEDO, Maria Cecília de Figueiredo. Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 27, n. 1, p. 76-82, 2007.

Toxicologia de Hidrocarbonetos. Disponível em

www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/oleo/a_toxicologicos.asp.

Acesso em: 13 de ago. de 2009.

WAN, P.Y., MIN, S. Nitration of phenolic compounds by metal-modified montmorillonite KSF. **Tetrahedron**, v. 61, p. 10861–1086, 2005.