

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ARGILAS COMO ADSORVENTES NA
REMOÇÃO E ELUIÇÃO DE ÍONS COBRE E MERCÚRIO EM DIFERENTES
SISTEMAS**

Autor: **AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO**

Orientadora: **MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas – São Paulo

Fevereiro de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

AL64c Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de
Caracterização e avaliação de argilas como
adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e
mercúrio em diferentes sistemas / Ambrósio Florêncio de
Almeida Neto. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Caracterização. 2. Argila. 3. Adsorção. 4. Metais
pesados. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Characterization and evaluation of clays as adsorbents in
removal and elution of copper and mercury ions in different
systems

Palavras-chave em Inglês: Characterization, Clay, Adsorption, Heavy metals

Área de concentração: Engenharia de Processos

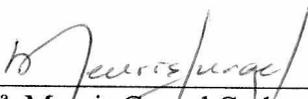
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Maria Alvina Krähenbühl, Edson Antônio da Silva, Ana
Paula Brescancini Rabelo, Osvaldir Pereira Taranto

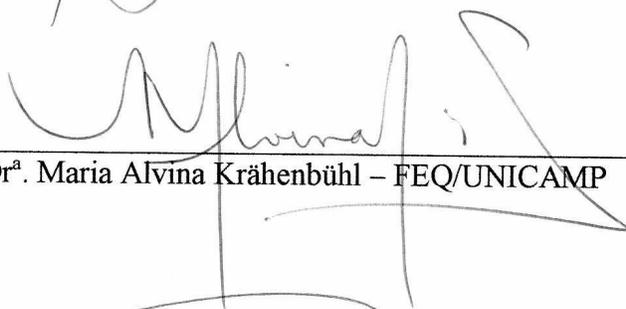
Data da defesa: 21/02/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

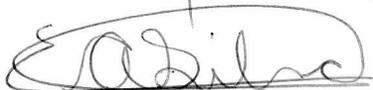
Tese de Doutorado defendida por Ambrósio Florêncio de Almeida Neto e aprovada em 21 de fevereiro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof^ª. Dr.^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva – Orientadora



Prof^ª. Dr.^a. Maria Alvina Krähenbühl – FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Edson Antônio da Silva – UNIOESTE

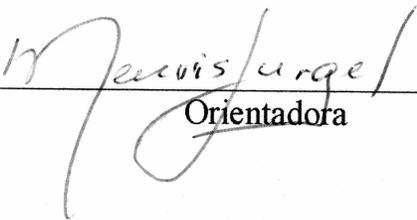


Prof^ª. Dr.^a. Ana Paula Brescancini Rabelo – PUC Minas



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto – FEQ/UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Ambrósio Florêncio de Almeida Neto em 21 de fevereiro de 2011.


Orientadora

*ESTA TESE É DEDICADA AO MEU QUERIDO
MARCOS DONISETE ROL*



AGRADECIMENTOS

A Deus por sua infinita bondade.

À Professora Meuris Gurgel Carlos da Silva, pela orientação, dedicação e confiança depositada em todas as etapas deste trabalho.

Aos funcionários da FEQ: Kelly, Celso, Rose e Rogério, pela ajuda constante.

Aos professores Maria Alvina, Edson, Ana Paula e Osvaldir pela participação na comissão julgadora deste trabalho.

Aos professores Maria Alvina e Marcelino, pela participação na comissão julgadora da apresentação preliminar da tese.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pelas medidas de EXAFS.

À minha mãe que desde o começo da minha vida zela pelo meu bem.

À minhas tias Cleonice e Jandira com quem muito aprendi.

À minha avó Auta que sempre esteve ao meu lado.

À minha irmã Andréa que sempre contribuiu nas horas de dúvidas.

A todos aqueles que estão ou que passaram pelo LEA.

Aos meus amigos da FEQ, especialmente: Melissa e Rodrigo.

À CNPq e Unicamp, pelas bolsas concedidas, e a FAPESP pelo suporte financeiro.

*“Quando a última árvore tiver caído.
Quando o último rio tiver secado.
Quando o último peixe for pescado.
Finalmente, vocês vão entender que:
Dinheiro não se come”.*

Greenpeace

RESUMO

A remoção de metais pesados por argilas, baseada na tecnologia de purificação da água, tem sido investigada como uma alternativa aos métodos tradicionais. Argilas do tipo esmectítico são as de maior utilização industrial, sendo considerada a mais interessante das argilas industriais. Todavia em diversos casos faz-se necessário submetê-las a tratamentos físicos e químicos para aprimorar suas potencialidades. Assim, estudou-se, no presente trabalho a remoção dos íons cobre e mercúrio, em laboratório a partir de soluções sintéticas, a adsorção sobre as argilas calcinadas dos tipos Bofe e Verde-lodo. Tais íons são recorrentemente produzidos e acumulados no meio ambiente e sua recuperação, para posterior reuso, tem cada vez mais importância à medida que não apenas o tratamento da água residuária é necessário, mas o aproveitamento dos subprodutos é incentivado, por acarretar benefícios econômicos e ambientais. Dessa forma, estudos a respeito de técnicas de remoção dos íons metálicos, assim como do equilíbrio e da cinética do processo, são necessários para a viabilização do procedimento de recuperação. As técnicas de remoção abordadas nesse trabalho foram a de banho finito e de leito fixo e seus objetivos foram avaliar os mecanismos e taxas de remoção dos íons de cobre e mercúrio, a partir do levantamento das curvas de equilíbrio e cinéticas de cada íon. Os ensaios monocomponentes, em banho e leito, mostraram que o cobre tem afinidade pelos sítios das argilas, mas o mercúrio não. As maiores capacidades de adsorção do cobre foram de 0,14 e de 0,22 mmol/g, em leito, sobre as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas, respectivamente. Quanto ao resultado de adsorção binária observa-se, que a remoção do mercúrio foi um pouco melhor, comparando com a remoção quando este metal encontrava-se em solução monocomponente. Provavelmente, devido ao efeito sinérgico, o cobre adsorvido favoreceu a remoção do mercúrio. A remoção do mercúrio na mistura binária foi reduzida quando o cobre apresentou porcentagens de remoção inferiores a 95%. Para regeneração dos leitos de argila calcinada foram utilizados diferentes eluentes. Estes ensaios foram realizados através de diversos ciclos de remoção/eluição utilizando colunas de leito fixo. Os resultados indicaram que a regeneração do leito com NaCl/HCl ou água salina a pH 3 é bastante eficiente, sendo a eluição de até 100% e um crescimento na remoção foi observado após a exposição do leito ao eluente.

ABSTRACT

The water purification based on technology the metal removal by clays has been investigated as an alternative to traditional methods. Smectite clays have the major industrial use besides being considered the most interesting clays. However in many cases is necessary submitting them physical and chemical treatments with the aim of enhancing their capabilities. Thus, we studied in the present project the removal of copper and mercury of synthetic solutions in the laboratory moreover the adsorption on the calcined clays types Bofe and Verde-lodo. These ions are commonly produced and accumulated in the environment and their recovery for their reuse has become increasingly important not only for the treatment of wastewater in addition the utilization of the byproducts achieve economic and environmental benefits. Studies on techniques for removal of metal ions, as well as equilibrium and kinetics of the process are necessary for the viability of the recovery procedure. The removal techniques discussed in this study were realized in the finite bath and fixed-bed with the purpose to evaluate the mechanisms and removal ions rates of copper and mercury, the time of equilibrium and kinetic curves of each ion. Tests single component, in the bath and fixed-bed have showed that the copper has affinity with the clays, in contrast with the results obtained for the mercury. The highest adsorption capacities of copper were 0.14 and 0.22 mmol/g, in fixed-bed, on the Bofe and Verde-lodo calcined clays, respectively. The tests carried out in binary adsorption evidence that the removal of mercury was slightly better in comparison with removing this metal in a monolithic solution. Probably due to the synergistic effect, copper adsorbed favored the removal of mercury. Mercury recovery on the binary mixture decrease when copper ions presented removal percents less than 95%. Deferent's types of eluents were utilized for calcined clays bed regeneration. These tests were performed through several removal/elution cycles using fixed bed columns. These results indicated that the regeneration of the bed with NaCl/HCl or saline water at pH 3 is very efficient, the elution was of 100% and an increase in removal was observed after exposure of the bed to the eluent.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xxi
LISTA DE TABELAS.....	xxv
NOMENCLATURA.....	xxvii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	01
Objetivos.....	03
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1 Contaminação da Água.....	05
2.2 Metais Pesados.....	06
2.2.1 Cobre.....	06
2.2.2 Mercúrio.....	07
2.3 Processos de Remoção de Metais Pesados.....	08
2.3.1 Adsorção.....	10
2.3.2 Modelos Cinéticos.....	11
2.3.3 Isotermas de Equilíbrio.....	12
2.3.4 Modelos de Equilíbrio.....	14
2.3.5 Troca Iônica.....	17
2.4 Sistema de Adsorção ou Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo.....	18
2.4.1 Curva de Ruptura.....	20
2.5 Adsorventes para Proteção Ambiental.....	21
2.5.1 Argilas e Argilominerais.....	22
2.5.2 Modificação Térmica dos Argilominerais.....	25
2.5.3 Argilas como Adsorventes.....	26
2.5.4 Ocorrências de Bentonitas no Brasil.....	26
2.6 Técnicas e Análises para Caracterização das Adsorventes.....	28
2.6.1 Análises Térmicas.....	28
2.6.2 Análise Química.....	28
2.6.3 Identificação Cristalográfica.....	29

2.6.4	Determinação de Grupos Funcionais.....	30
2.6.5	Medidas de Área Superficial.....	30
2.6.6	Análise Morfológica de Superfície.....	31
2.6.7	Estrutura de Poros.....	31
2.6.8	Densidade de Sólido.....	32
2.6.9	Análise de Carga Elétrica Superficial.....	32
2.6.10	Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS).....	33
2.7	Remoção e Eluição de metais Pesados.....	34
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....		39
3.1	Material.....	39
3.1.1	Reagentes e Equipamentos.....	39
3.2	Caracterização.....	40
3.2.1	Análises Térmicas: TG, DTG e DTA.....	40
3.2.2	Composição Química: Fluorescência de Raios-X.....	40
3.2.3	Estrutura Cristalina: Difração de Raios-X (DRX).....	40
3.2.4	Grupos Funcionais: Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
3.2.5	Área Superficial e Tipos de Poros: Fisissorção de N ₂ (método de BET).....	41
3.2.6	Estrutura Morfológica de Superfície: Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
3.2.7	Estrutura de poros: Porosimetria de Mercúrio.....	42
3.2.8	Densidade: Picnometria a gás Hélio.....	42
3.2.9	Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS).....	42
3.3	Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	43
3.4	Teste de Expansão.....	44
3.5	Determinação do pH _{zpc} das Argilas.....	44
3.6	Especiação Metálica.....	45
3.7	Soluções de Cobre e Mercúrio.....	46
3.8	Ensaio de Remoção em Sistema Estático.....	46
3.9	Estudos de Equilíbrio em Banho Finito.....	47
3.10	Remoção e Eluição em Argila Calcinação no Sistema Dinâmico.....	47

3.10.1 Vazão de Operação da Coluna de Leito Fixo.....	47
3.10.2 Reprodução dos Dados da Coluna e Ensaio de Equilíbrio.....	50
3.10.3 Eluição.....	51
3.10.4 Remoção com Argilas Modificadas.....	52
3.10.5 Remoção Binária.....	53
3.11 Determinação da Porosidade do Leito.....	53
3.12 Modelagem Matemática.....	53
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Caracterização das Argilas Bofe e Verde-Lodo.....	55
4.2 Decomposição Térmica.....	55
4.3 Composição Química.....	56
4.4 Estrutura Cristalina.....	59
4.5 Grupos Funcionais.....	60
4.6 Propriedades do Sistema Argila em Solução Aquosa.....	62
4.6.1 pH das dispersões.....	62
4.6.2 Capacidade de troca catiônica.....	63
4.6.3 Expansão em água.....	63
4.7 Propriedades de Superfície das Argilas.....	64
4.7.1 Área superficial.....	64
4.7.2 Morfologia e porosidade.....	67
4.7.3 Carga elétrica superficial.....	71
4.8 Especiação Metálica das Soluções.....	72
4.9 Cinética do Processo de Remoção de Cobre e Mercúrio Pelas Argilas em Sistema Estático.....	75
4.10 Avaliação da Transferência de Massa.....	79
4.11 Reprodutibilidade e Tipo de Fluxo do Sistema Dinâmico.....	81
4.12 Equilíbrio da Remoção.....	82
4.13 Efeito da Temperatura.....	87
4.14 Caracterização do Complexo Metal-argila.....	90
4.14.1 Composição química das argilas contaminadas com cobre.....	91

4.14.2 DRX das argilas com cobre.....	91
4.14.3 FTIR das argilas contendo cobre.....	93
4.14.4 Análises de termogravimetria das argilas calcinadas e com cobre.....	94
4.14.5 Distribuição do cobre sobre a superfície das argilas.....	96
4.14.6 Interação do cobre com as argilas calcinadas.....	99
4.15 Remoção e Eluição do Cobre pelas Argilas em Sistema Dinâmico.....	101
4.15.1 Avaliação dos leitos regenerados por NaCl.....	102
4.15.2 Avaliação dos leitos regenerados por HCl.....	113
4.15.3 Avaliação dos leitos regenerados por água salina.....	117
4.15.4 Desempenho dos eluentes e a modificação química.....	121
4.16 Estudo da Remoção da Mistura Binária dos Metais Cobre e Mercúrio em Colunas de Leito Fixo.....	123
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	127
5.1 Conclusões.....	127
5.2 Sugestões.....	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Tipos de isotermas, (McCABE <i>et al.</i> , 2000).....	13
Figura 2.2 – Isotermas de adsorção (ROUQUEROL <i>et al.</i> , 1999).....	14
Figura 2.3 – Isotermas de troca catiônica segundo Breck (1974).....	18
Figura 2.4 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo (adaptada de BARROS <i>et al.</i> , 2001).....	20
Figura 2.5 – Estrutura da montmorilonita (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).....	23
Figura 2.6 – Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectíticas. Figura adaptada de Abreu (1997).....	23
Figura 2.7 – Substituição isomórfica causando a carga negativa da partícula.....	24
Figura 2.8 – Espalhamento atômico devido a Lei de Bragg.....	29
Figura 3.1 – Módulo experimental.....	48
Figura 3.2 – Curva de ruptura.....	49
Figura 3.3 – Fluxograma de preparação de argilas sódicas.....	52
Figura 4.1 – Análises TG, DTG e DTA da argila Bofe natural.....	55
Figura 4.2 – Análises TG, DTG e DTA da argila Verde-lodo natural.....	56
Figura 4.3 – Mudança da cor após a calcinação.....	58
Figura 4.4 – Difractogramas das amostras Bofe natural e calcinada.....	59
Figura 4.5 – Difractogramas das amostras Verde-lodo natural e calcinada.....	60
Figura 4.6 – Espectroscopia na região do infravermelho da argila Bofe natural e calcinada.....	61
Figura 4.7 – Espectroscopia na região do infravermelho da argila Verde-lodo natural e calcinada.....	61
Figura 4.8 – Expansão das argilas Bofe e Verde-lodo naturais.....	63
Figura 4.9 – Hidratação das argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas.....	64
Figura 4.10 – Isotermas de fisissorção-dessorção de N ₂ da argila Bofe natural e calcinada.....	65
Figura 4.11 – Isotermas de fisissorção-dessorção de N ₂ da argila Verde-lodo natural e calcinada.....	65
Figura 4.12 – Distribuição do diâmetro de poros da argila Bofe natural e calcinada, com diâmetro médio de partículas 0,855 mm.....	66

Figura 4.13 – Distribuição do diâmetro de poros da argila Verde-lodo natural e calcinada, com diâmetro médio de partículas 0,855 mm.....	66
Figura 4.14 – Micrografia da argila Bofe natural.....	67
Figura 4.15 – Micrografia da argila Bofe calcinada.....	68
Figura 4.16 – Micrografia da argila Verde-lodo natural.....	68
Figura 4.17 – Micrografia da argila Verde-lodo calcinada.....	69
Figura 4.18 – Incremento de intrusão versus diâmetro de poros.....	70
Figura 4.19 – Incremento de intrusão versus diâmetro de poros.....	70
Figura 4.20 – Carga superficial total da argila Bofe natural e calcinada.....	71
Figura 4.21 – Carga superficial total da argila Verde-lodo natural e calcinada.....	71
Figura 4.22 – Especificação do cobre.....	73
Figura 4.23 – Especificação do mercúrio.....	74
Figura 4.24 – Cinética de remoção em argilas. (A) cobre e (B) mercúrio na fase fluida.....	75
Figura 4.25 – Ajuste não-linear dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens para cinética do cobre.....	76
Figura 4.26 – Cinéticas de difusão intrapartícula do cobre em (A) argilas naturais e (B) argilas calcinadas.....	77
Figura 4.27 – Curvas de ruptura experimentais para os sistemas (A) Cu^{2+} /argila Bofe calcinada, $C_0 = 2,36$ mmol/L e (B) Cu^{2+} /argila Verde-lodo calcinada, $C_0 = 1,57$ mmol/L em diferentes vazões, $dp = 0,855$ mm e pH 4,5.....	80
Figura 4.28 – Cinética de remoção em sistema dinâmico para (A) Hg/argila Bofe calcinada e (B) Hg/argila Verde-lodo calcinada, $C_0 = 0,25$ mmol/L, $dp = 0,855$ mm e várias vazões.....	81
Figura 4.29 – Reprodutibilidade das curvas de ruptura. (A) Remoção de cobre pela argila Bofe calcinada. (B) Remoção de cobre pela argila Verde-lodo calcinada.....	82
Figura 4.30 – Regressão não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de cobre sobre a (A) argila Bofe calcinada e (B) argila Verde-lodo calcinada, em sistemas (●) estático e (▲) dinâmico.....	83
Figura 4.31 – Íons na dupla camada elétrica (OLIVEIRA et al., 2000).....	84
Figura 4.32 – Íons no leito fixo.....	85
Figura 4.33 – Regressão não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de cobre em argila Bofe calcinada, em várias temperaturas.....	88

Figura 4.34 – Regressão não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de cobre em argila Verde-lodo calcinada, em várias temperaturas.....	88
Figura 4.35 – Ajuste linear dos valores de $\ln K$ vs. inverso da temperatura, para remoção de Cu^{2+}	89
Figura 4.36 – Difractogramas das amostras Bofe calcinada antes e após o processo de remoção do cobre.....	92
Figura 4.37 – Difractogramas das amostras Verde-lodo calcinada antes e após o processo de remoção do cobre.....	92
Figura 4.38 – Espectroscopia na região do infravermelho da argila Bofe calcinada antes e após o processo de remoção do cobre.....	93
Figura 4.39 – Espectroscopia na região do infravermelho da argila Verde-lodo calcinada antes e após o processo de remoção do cobre.....	94
Figura 4.40 – Curvas TG e DTG da argila (A) Bofe calcinada e (B) contaminada com cobre.....	95
Figura 4.41 – Curvas TG e DTG da argila (A) Verde-lodo calcinada e (B) com cobre.....	96
Figura 4.42 – Mapeamento por EDX do cobre sobre a argila Bofe calcinada.....	97
Figura 4.43 – Mapeamento por EDX do cobre sobre a argila Verde-lodo calcinada.....	98
Figura 4.44 – Espectros EXAFS do cobre sobre as argilas calcinadas e na forma de CuO	99
Figura 4.45 – Transformada de Fourier dos dados experimentais dos complexos (A) Cu-Bofe calcinada e (B) Cu-Verde calcinada mais os sinais teóricos.....	100
Figura 4.46 – Esquema da interação do cobre com as argilas calcinadas.....	101
Figura 4.47 – Curvas de ruptura dos ciclos de remoção de cobre, $C_0 = 1,57$ mmol/L em (A) argila Bofe calcinada e (B) argila Verde-lodo calcinada. Eluente: NaCl 1%.....	102
Figura 4.48 – Mapeamento por EDX do sódio na argila Bofe calcinada.....	104
Figura 4.49 – Mapeamento por EDX do sódio na argila Bofe calcinada após tratamento, com NaCl 1% (pH 3), em leito.....	105
Figura 4.50 – Mapeamento por EDX do sódio na argila Verde-lodo calcinada.....	106
Figura 4.51 – Mapeamento por EDX do sódio na argila Verde-lodo calcinada após tratamento com NaCl 1% (pH 3), em leito.....	106
Figura 4.52 – Difractogramas das amostras Bofe calcinada e Bofe calcinada tratada com NaCl 1%.....	107

Figura 4.53 – Espectro de difração do NaCl na forma de pó. Radiação $K\alpha$ do cobre. (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985).....	107
Figura 4.54 – Curva de ruptura nº 5 com variação do pH.	108
Figura 4.55 – Eluição nº 5 realizada por NaCl 1% com variação de pH.....	109
Figura 4.56 – Curvas de remoção e eluição do cobre. Coluna de argila verde-lodo calcinada.....	109
Figura 4.57 – Ajuste do modelo <i>quasichemical</i> às curvas de remoção do Cu^{2+} pela argila Verde-lodo calcinada durante a regeneração do leito por NaCl 1%.....	111
Figura 4.58 – Ajuste do modelo <i>quasichemical</i> às curvas de remoção do Cu^{2+} pela argila Bofe calcinada durante a regeneração do leito por NaCl 1%.....	112
Figura 4.59 – Curvas de ruptura dos ciclos de remoção de cobre, $C_0 = 1,57$ mmol/L em (A) argila Bofe calcinada e (B) argila Verde-lodo calcinada. Eluente: HCl.....	113
Figura 4.60 – Ajuste do modelo <i>quasichemical</i> às curvas de remoção do Cu^{2+} pelas argilas (A) Bofe calcinada e (B) Verde-lodo calcinada durante a regeneração do leito por HCl 0,1M.....	116
Figura 4.61 – Curvas de ruptura dos ciclos de remoção de cobre, $C_0 = 1,57$ mmol/L em (A) argila Bofe calcinada e (B) argila Verde-lodo calcinada. Eluente: Água salina.....	118
Figura 4.62 – Ajuste do modelo <i>quasichemical</i> às curvas de remoção do Cu^{2+} pela argila Bofe calcinada durante a regeneração do leito pela água salina.....	120
Figura 4.63 – Ajuste do modelo <i>quasichemical</i> às curvas de remoção do Cu^{2+} pela argila Verde-lodo calcinada durante a regeneração do leito pela água salina.....	121
Figura 4.64 – Curvas de ruptura das argilas modificadas quimicamente.....	123
Figura 4.65 – Especiação do cobre em função do pH na presença do acetato de mercúrio.....	124
Figura 4.66 – Especiação do mercúrio em função do pH na presença do nitrato de cobre.....	124
Figura 4.67 – Curvas de ruptura de remoção de (A) cobre e mercúrio em argila Bofe calcinada e (B) cobre e mercúrio em argila Verde-lodo calcinada.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades do cobre.....	07
Tabela 2.2 – Propriedades do mercúrio.....	08
Tabela 2.3 – Argilas mais comuns encontradas.....	22
Tabela 2.4 – Principais estatísticas sobre a Bentonita no Brasil.....	27
Tabela 2.5 – Principais resultados de remoção de metais com argilas.....	36
Tabela 3.1 – Equações do modelo de Bohart e Adams.....	53
Tabela 4.1 – Análises químicas das argilas Bofe e Verde-lodo.....	57
Tabela 4.2 – pH das dispersões formadas pelo sistema argila + água.....	62
Tabela 4.3 – Capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas.....	63
Tabela 4.4 – Área superficial das amostras obtidas pela equação de BET.....	64
Tabela 4.5 – pH das dispersões formadas pelo sistema argila e solução de metal.....	72
Tabela 4.6 – Quantidade e fração de metal removida.....	76
Tabela 4.7 – Parâmetros dos modelos cinéticos da remoção do cobre e seus respectivos coeficientes de correlação R^2	78
Tabela 4.8 – Condições de operação e propriedades do sistema na remoção do cobre ou mercúrio.....	79
Tabela 4.9 – Valores da ZTM, q_u , q_t e %RL para remoção de cobre sobre as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas.....	81
Tabela 4.10 – Parâmetros obtidos de modelos de equilíbrio utilizados.....	85
Tabela 4.11 – Parâmetros obtidos do modelo D-R.....	87
Tabela 4.12 – Parâmetros obtidos dos modelos de equilíbrio em diversas temperaturas.....	89
Tabela 4.13 – Dados termodinâmicos para remoção de cobre.....	90
Tabela 4.14 – Dados termodinâmicos para Cu^{2+} em argilas.....	90

Tabela 4.15 – Composição química das argilas Bofe e Verde-lodo, calcinadas a 500 °C e com cobre adsorvido.....	91
Tabela 4.16 – Parâmetros das curvas de ruptura para a remoção de Cu em ciclos de sorção/dessorção usando NaCl como eluente.....	102
Tabela 4.17 – Parâmetros de regeneração das colunas com NaCl 1%.....	110
Tabela 4.18 – Balanço de água recuperada na remoção-eluição de cobre.....	110
Tabela 4.19 – Coeficientes de ajuste <i>quasichemical</i> dos leitos regenerados por NaCl 1%.....	112
Tabela 4.20 – Parâmetros das curvas de ruptura para a remoção de Cu usando HCl como eluente.....	113
Tabela 4.21 – Análises químicas das argilas tratadas com HCl.....	114
Tabela 4.22 – Área superficial das amostras obtidas pela equação de BET.....	115
Tabela 4.23 – Parâmetros de regeneração das colunas com HCl 0,1M.....	115
Tabela 4.24 – Balanço de água recuperada na remoção-eluição de cobre.....	116
Tabela 4.25 – Coeficientes de ajuste <i>quasichemical</i> dos leitos regenerados por HCl 0,1 M.....	116
Tabela 4.26 – Parâmetros físico-químicos da água da praia da Enseada.....	118
Tabela 4.27 – Parâmetros da remoção de Cu usando água salina como eluente.....	119
Tabela 4.28 – Parâmetros de regeneração das colunas com água salina.....	119
Tabela 4.29 – Balanço de água recuperada na remoção-eluição de cobre.....	119
Tabela 4.30 – Coeficientes de ajuste <i>quasichemical</i> dos leitos regenerados por água salina.....	121
Tabela 4.31 – Desempenho da argila Bofe calcinada usando diferentes eluentes.....	122
Tabela 4.32 – Parâmetros das curvas de ruptura para remoção do cobre em argilas modificadas.....	123
Tabela 4.33 – Parâmetros das curvas de ruptura para a remoção da mistura binária.....	126

NOMENCLATURA

a - constante da isoterma de Freundlich

b - razão entre as taxas de remoção e eluição [L/mmol]

c - espessura da camada limite

C - concentração do íon metálico na fase fluida, em equilíbrio com a concentração do mesmo íon na fase sólida [mmol/L]

C_0 - concentração inicial de metal na fase líquida [mmol/L]

C_a - concentração de ácido [mol/L]

C_b - concentração de base [mol/L]

C_e - concentração do íon metálico na solução, no tempo de equilíbrio [mmol/L]

C_{el} - concentração do íon metálico na solução de eluição [mmol/L]

C_m - concentração de sólido em suspensão [g/L]

C_{Na^+} - concentração de Na^+ medida por absorção atômica [mg/L]

C_{pr} - concentração no ponto de ruptura [mmol/L]

$C(t)$ - concentração do íon metálico na solução no instante de tempo t [mmol/L]

$C|_{z=L}$ - concentração do metal em solução na saída da coluna [mmol/L]

d - distância interplanar [nm]

E - energia livre de sorção [mol^2/J^2]

f - fator de conversão do sódio para equivalentes = 23 g de sódio por equivalente

H_t - altura do leito [cm]

H_u - altura útil do leito [cm]

k - constante da taxa de remoção *quasichemical*

k_1 - constante cinética de primeira ordem [min^{-1}]

k_2 - constante cinética de segunda ordem [g/mmol·min]

k_i - constante de difusão

K - constante de Henry

m - massa seca de argila [g]

n - número inteiro

n - constante da isoterma de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção

n_{eq} - número total de equivalentes [equivalentes]

Q - vazão volumétrica da solução [mL/min]
 q_0 - quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente no tempo $t = 0$ de eluição
 q - quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente [mmol/g de adsorvente]
 q_e - concentração do íon metálico no sólido, no tempo de equilíbrio [mmol/g]
 q_{el} - quantidade eluída de metal [mmol/g]
 q_m - quantidade máxima de metal removida na monocamada por unidade de massa de argila [mmol/g]
 q_s - concentração de metal no sólido no instante de tempo zero da eluição
 $q(t)$ - concentração do íon metálico no sólido no instante de tempo t [mmol/g]
 q_t - quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente até a exaustão do leito [mmol/g]
 q_u - quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente até o ponto de ruptura [mmol/g]
 q^* - concentração do íon metálico na fase sólida, em equilíbrio com a concentração do mesmo íon na fase fluida [mmol/g]
 R - constante universal dos gases ideais [J/mol.K]
 R_L - fator de separação
 S - carga superficial do sólido [mol/g]
 t - tempo de exaustão do leito [min]
 t_b - tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação [min]
 t_u - tempo útil de remoção do metal [min]
 t_e - tempo de exaustão da coluna [min]
 T - temperatura [K]
 V - volume de solução de metal [mL]
 $V_{NH_4^+}$ - volume de acetato de amônio 3M [mL]
 V_L - volume do leito [mL]
 V_V - volume de vazios do leito [mL]
 z - comprimento do leito [cm]
 β - constante que dá uma idéia sobre a energia livre de sorção
 ε - potencial de Polanyi

ε_L - porosidade do leito
 ε_p - porosidade da partícula
 θ - ângulo de difração [graus]
 λ - comprimento de onda dos raios-X [nm]
 v - velocidade do fluido [cm/min]
 ξ - parâmetro do modelo de Bohart e Adams
 ρ_L - densidade de leito [g/cm³]
 ρ_p - densidade da partícula [g/cm³]
 τ - razão t_u/t_e
 τ - parâmetro do modelo de Bohart e Adams
%Rem - porcentagem de remoção
%RL - porcentagem de remoção no leito
ERS - eficiência de recuperação do eluente
CTC - capacidade de troca de cátions [meq/100 g de argila]
ZTM - zona de transferência de massa [cm]

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Apesar do surgimento de movimentos ecológicos para defender a flora, fauna e demais recursos naturais de uma devastação total, ainda hoje, muitas medidas necessitam serem tomadas considerando o impacto ambiental de novos padrões de consumo e das conseqüentes tecnologias para produção (ROPKE, 2001).

A água no planeta é altamente abundante, contudo 97% encontram-se nos oceanos sendo 3% nas condições de potabilidade. Destes 3% cerca de 75% estão congelados em calotas polares, em estado sólido, 10% confinados em aquíferos e, portanto apenas cerca de 0,5% do total está disponível no estado líquido para exploração direta (TUNDISI, 2003).

O aumento contínuo do consumo de água potável está provocando a sua escassez no planeta. As atividades humanas têm alterado definitivamente a qualidade e a quantidade de água, especialmente da água superficial, que recebe todo tipo de poluente. A maioria das indústrias utiliza grandes quantidades de água limpa no processo de produção, para lavar seus produtos durante o processo de fabricação. Como resultado, a água usada para esse fim também se contamina com resíduos tóxicos, como alguns tipos de metais pesados e restos de materiais orgânicos em decomposição, e ainda, para a refrigeração de máquinas e equipamentos. Quando não existe tratamento dos efluentes, essa água poluída é lançada nos cursos d'água, contaminando peixes que, quando ingeridos, podem contaminar os seres humanos.

Dentre os poluentes mais problemáticos estão os metais pesados, que vêm exigindo estudos de processos alternativos, técnicos e economicamente mais viáveis.

Metais pesados são altamente reativos e bioacumulativos, e, portanto, o organismo não é capaz de eliminá-los. Os mais freqüentes são Cu, Mn, Mo, Zn, Ni, V, Cd, Cr, Hg e Pb, sendo muitos fisiologicamente essenciais para plantas e animais, em particular o cobre que controla a atividade enzimática que estimula a formação dos tecidos conectivos e dos pigmentos que protegem a pele, e, deste modo, contribui na saúde humana, porém níveis excessivos destes elementos podem ser extremamente tóxicos. Outros metais pesados como o mercúrio não possui nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos (MALAVOLTA, 1994).

Quando lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais, provocando severas intoxicações ao longo da cadeia alimentar.

Em decorrência de problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, as pesquisas nesta área vêm sendo necessárias para buscar métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos. Em particular os processos de purificação da água usando materiais de baixo custo, que envolvem a remoção de metais pesados em baixíssimas concentrações nas quais os tratamentos convencionais não são eficientes.

Dentre os materiais adsorventes, as argilas naturais se destacam pela sua grande disponibilidade e baixo custo, que agregados ao potencial que representam, principalmente quando modificadas, resultam em interesse científico e industrial. Bentonitas ou argilas esmectíticas são amplamente utilizadas na indústria, sendo que as aplicações estão associadas à sua característica de adsorvente e espessante e estas propriedades podem ser melhoradas por tratamentos térmicos e químicos.

No Brasil, as principais reservas, estão concentradas na Paraíba, e entre as argilas destacam-se as bentoníticas de Boa Vista que ocorrem na forma de pequenos depósitos espalhados ao longo de uma distância de aproximadamente 10 km. Em alguns depósitos encontram-se intercaladas com basalto alterado, em outros, com areia, silte e calcedônia bem como se apresentam em várias tonalidades e cores. As principais cores observadas são chocolate, verde, vermelho, branco e as que no local são designadas com o nome de “bofe” de cor marrom clara e escura (GOPINATH *et al.*, 2003).

As argilas dos tipos Bofe e Verde-lodo embora existam em grandes quantidades ainda não têm encontrado amplo uso industrial, servindo basicamente como inertes de misturas de diversos produtos à base de bentonitas. Assim, a abordagem dessas argilas, na remoção de cobre e mercúrio, deve-se ao fato de sua grande abundância, baixo custo e por conta dos resultados de remoção de níquel obtidos por Vieira *et al.* (2010 a, b), de cádmio investigado por Almeida Neto *et al.* (2007) e de cromo estudado por Almeida Neto *et al.* (2006 a, b). Todavia, os minerais argilosos, requerem para a respectiva função como adsorvente a sua caracterização.

Os procedimentos de projetos empíricos baseados em condições de equilíbrio de sorção são os métodos mais comuns para prever a quantidade do adsorvente e seu desempenho. Assim, as

relações cinéticas em leito fixo têm sido usadas para prever a concepção de sistemas de remoção, sendo de fundamental importância para o projeto.

Objetivos

Esta Tese tem como objetivo o estudo de métodos de análise das propriedades químicas e físicas de argilas dos tipos Bofe e Verde-lodo, empregando técnicas variadas e avançadas de caracterização, considerando a teoria e os princípios envolvidos nas mesmas, tanto para o sólido na forma bruta como tratada termicamente, avaliando o potencial de uso destas argilas como adsorventes dos íons metálicos de cobre e mercúrio em diferentes sistemas de remoção.

O desenvolvimento da Tese envolveu a realização das seguintes etapas:

- 1) Realização de tratamento térmico por calcinação.
- 2) Caracterização das amostras de argilas bentoníticas (Bofe e Verde-lodo) brutas e tratadas termicamente por Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Análises Térmicas (TG, DTG e DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fisissorção de N₂ (BET).
- 3) Ensaios de remoção dos íons metálicos de cobre e mercúrio utilizando as argilas (brutas e tratadas) em um sistema de banho finito (estático).
- 4) Ensaios de remoção e eluição dos íons metálicos de cobre e mercúrio utilizando as argilas, no estado bruto e tratadas, em um sistema de leito fixo (dinâmico).
- 5) Avaliação comparativa do sistema estático e dinâmico considerando o equilíbrio da remoção dos íons de cobre e mercúrio.
- 6) Caracterização do complexo metal-argila, formado pelo processo de remoção dos metais, através das técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fisissorção de N₂ (BET) e Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS).
- 7) Ensaios de remoção da mistura de espécies químicas de cobre e mercúrio em colunas de leito fixo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminação da Água

Em função dos efeitos tóxicos e não degradabilidade, os metais pesados liberados no meio ambiente constituem um sério problema, e ainda pela forma como são gerados, seja por fontes naturais, ou seja, por atividades antropogênicas. As espécies metálicas em solução apresentam propriedades bem diferentes e com efeitos toxicológicos intrínsecos.

O sistema de gestão dos íons metálicos em efluentes tornou-se uma questão de grande importância para as indústrias no geral, em parte devido à crescente conscientização dos efeitos nocivos destes íons e a implantação de leis ambientais mais severas. As espécies metálicas, quando dispostas no ar, solo e água, em particular na água na forma de efluentes, mesmo em pequenas concentrações, geram diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos. Em adição a estes problemas, os íons metálicos podem se acumular no leito dos rios ou no meio aquático, se apresentando na forma dissolvida como íons ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados. Ainda, como precipitados em suspensão (hidróxidos, óxidos, cloretos, etc.), os metais pesados podem alcançar elevadas concentrações, sobretudo nos locais próximos a pontos de descarte dos efluentes.

A contaminação por metais pesados pode ocorrer devido aos acidentes, ou por descarte de efluentes nos corpos d'água, ou ainda de forma artesanal, como é o caso do mercúrio durante o garimpo. Assim, buscando adequamento a uma política ambiental cada vez mais rigorosa, onde se tem colocado o estabelecimento de padrões de concentração sempre menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido conduzidas a implementar inovações ou melhorar os processos existentes através da mudança de procedimentos tendo como objetivo a menor geração de resíduos ou a remoção mais eficiente de metais pesados dos efluentes industriais. Neste Capítulo serão enfatizadas as propriedades dos íons de mercúrio e cobre, individualmente, os processos de remoção de metais pesados, a potencialidade da utilização de argilas como adsorventes e as técnicas de caracterização.

2.2 Metais Pesados

Metais pesados não podem ser biodegradados ou destruídos e o impacto ambiental aliado à toxicidade deles têm sido motivo de grande preocupação. O cobre e o mercúrio são metais utilizados na fabricação de papel, fertilizantes, no refino de petróleo, fundição do aço e metais não-ferrosos, motores de veículos, no revestimento de aeronaves, galvanoplastia, pilhas e baterias.

Na Tabela Periódica, os elementos químicos podem ser agrupados em blocos de acordo com o preenchimento dos seus orbitais atômicos mais externos, ou de valência. Desta maneira, a expressão elementos de transição aplica-se a um elemento que contém uma subcamada f ou d parcialmente preenchida, o que exclui os elementos com configurações d^0 , d^{10} , f^0 ou f^{14} . Entretanto, é conveniente incluir o cobre nesta classificação, já que normalmente este elemento forma íon cuja subcamada d se encontra parcialmente preenchida. Embora os seus átomos neutros tenham configurações eletrônicas d^{10} , o que interessa é a química dos seus íons (JONES, 2002). As propriedades de uma solução, bem como dos elementos nela dissolvidos, permitem que identifiquemos como os metais pesados podem se apresentar. Na forma de íons livres os metais pesados são mais facilmente removidos, por isso, é de essencial importância à identificação e ou quantificação de espécies complexas.

Íons chamados ligantes interagem com os íons livres de metais pesados, gerando complexos que dependem de parâmetros como a concentração, força iônica e pH. Dentro deste contexto, as reações de hidratação e hidrólise são uma relevante consideração (SILVA, 2001)

2.2.1 Cobre

O cobre na sua forma iônica é um elemento essencial ao ser humano, usado em processos de formação do sangue e utilização do ferro, com um requerimento humano diário de 0,03 mg/kg para adultos (ALLOWAY, 1990). Para os seres humanos é um dos metais menos tóxicos, podendo ser considerado não tóxico em diversas situações de exposição, devido ao seu caráter anfótero. Em caso de toxicidade aguda, o cobre pode se alojar no cérebro, fígado, estômago e urina, os sintomas são úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais.

Para os peixes o cobre é o elemento mais tóxico depois do mercúrio, sendo que para os de água salgada esta toxicidade é amenizada devido à alta capacidade de complexação deste meio (HOMEM, 2001).

O cobre possui número de oxidação (+II), no entanto, o íon hidratado $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ forma-se em abundância para maioria dos sais deste metal dissolvidos em água (LEE, 1997). O número de moléculas de água de coordenação seis é assim limitado pelo número de vértices possíveis de um poliedro regular em torno do cátion central. Normalmente, este número de coordenação está associado à geometria octaédrica (JONES, 2002).

Devido a sua condutância elétrica, o cobre é bastante utilizado neste tipo de indústria. Por causa de sua inércia química, também é utilizado em tubulações de água e vários compostos de cobre são utilizados na agricultura para enriquecimento de solos (LEE, 1997). Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas propriedades do cobre (SILVA, 2001).

Tabela 2.1 – Propriedades do cobre

Raio covalente	1,17 Å
Raio Iônico	0,73 Å
Eletronegatividade de Pauling	1,9
Potencial de redução padrão	0,34 V
1ª Energia de Ionização	745 kJ/mol

A escolha do cobre como objeto de estudo na remoção foi feita considerando seu intenso uso industrial e seu impacto ambiental. A legislação Brasileira, através da resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 estabelece como limite máximo para emissão de cobre dissolvido em efluentes o valor de 1,0 mg/L.

2.2.2 Mercúrio

O mercúrio é um metal líquido a temperatura ambiente e pressão atmosférica, forma vapores tóxicos em maiores pressões ou temperaturas. A intensa toxicidade dos compostos de mercúrio depende de sua concentração e de suas interações com diversas funções bioquímicas.

Os estados de oxidação do mercúrio são o mercuroso, Hg^+ , quando o átomo de mercúrio perde um elétron e o mercúrico, Hg^{2+} , quando este perde dois elétrons. O íon mercuroso é uma

espécie pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico é solúvel em água, mas as espécies Hg^{2+} podem ser emitidas para a atmosfera como Hg^0 , através da troca na interface ar/água.

A base bioquímica para os efeitos toxicológicos do mercúrio, tanto na sua forma orgânica (metilmercúrio) como inorgânica, assim como seus metabolismos normais, provavelmente não são dependentes somente da dose, mas também de suas interações com tióis, fosfatos, grupos amino e carboxílicos dos componentes celulares como aminoácidos, proteínas, enzimas, ácidos nucleicos e lipídeos (McAULIFFE, 1977).

Os principais sintomas associados à toxicidade por exposição ao mercúrio incluem tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, cãibra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispnéia, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náusea e vômitos (BRANCHES *et al.*, 1993). Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas propriedades do mercúrio.

Tabela 2.2 – Propriedades do mercúrio

Raio covalente	1,49 Å
Raio Iônico	1,02 Å
Eletronegatividade de Pauling	2,0
Potencial de redução padrão	0,86 V
1ª Energia de Ionização	1007,1 kJ/mol

As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram uma maior quantidade de efluentes contendo mercúrio. A legislação Brasileira, através da resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para emissão de mercúrio total em efluentes o valor de 0,01 mg/L.

2.3 Processos de Remoção de Metais Pesados

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais, contaminados com metais pesados, nos rios e mares têm forçado as autoridades a aumentar a fiscalização e o rigor das leis de proteção ambiental.

Nas regulamentações mais severas atuais, metais pesados são um dos poluentes ambientais mais críticos e preocupantes o que torna necessário a sua remoção das águas residuais para proteger as pessoas e o meio ambiente. Os métodos que são utilizados para remover íons de

metais pesados incluem precipitação química, troca iônica, filtração por membranas, tecnologias de tratamento eletroquímico e adsorção.

A precipitação química é eficaz e de longe o processo mais utilizado na indústria (KU e JUNG, 2001) porque é relativamente barata e simples de operar. Em processos de precipitação, os produtos químicos reagem com íons de metais pesados, formando precipitados insolúveis. A formação de precipitados pode ser separada da água por sedimentação ou filtração. A água tratada é então decantada e adequadamente descartada ou reutilizada. Os processos de precipitação química convencionais incluem precipitação de hidróxido de sódio e sulfeto de precipitação.

Os processos de troca iônica têm sido amplamente utilizados para remoção de metais pesados em águas residuais, devido às suas muitas vantagens, tais como a capacidade de tratamento com alta eficiência de remoção e rápida cinética (KANG *et al.*, 2004), além de poder ser utilizado para remoção em condições de baixa concentração de metais em solução. As resinas de troca iônica, naturais ou sintéticas têm a capacidade específica de trocar seus cátions com os metais na água residuária.

As tecnologias de filtração por membranas com diferentes tipos de membranas, apesar de onerosas, são promissoras para a remoção de metais pesados com alta eficiência, facilidade de operação e economia de espaço. Dentre estes processos utilizados para remover os metais das águas residuais destacam-se a ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração e electrodiálise.

Os métodos eletroquímicos envolvem o revestimento de superfície de cátodos e podem recuperar os metais no estado elementar. No entanto, estas tecnologias eletroquímicas envolvem investimentos de capital relativamente alto por causa da electricidade gasta e por isso elas não têm sido amplamente aplicadas.

A adsorção é atualmente reconhecida como um processo eficaz e econômico para o tratamento de metais pesados de águas residuais. Este processo oferece flexibilidade no projeto e operação de sistemas de tratamento e, em muitos casos gera um produto de alta qualidade de efluente tratado. Além disso, devido à reversibilidade da adsorção os adsorventes são por vezes regenerados, por processos de dessorção adequados.

2.3.1 Adsorção

Quando uma fase sólida e uma fase fluida são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma espécie na fase fluida é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma espécie sobre a superfície do sólido dá-se o nome de adsorção. Ela ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre seu plano balanceadas e, portanto, possuem certo grau de insaturação. A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois com diminuição da energia livre superficial (ΔG°), diminuição da desordem do sistema, isto é, as espécies adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia, ΔS (CIOLA, 1981).

Visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, só os sólidos que contenham grandes porções de superfície interna é que tem probabilidades de serem úteis como adsorventes comerciais (RUTHVEN, 1984).

A estrutura do sólido pode limitar significativamente o número de moléculas que podem ser admitidas num só poro, o que torna um poro limitado é difícil considerar em qualquer fase adsorvida distinta. A teoria da adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. A força motriz desta difusão é o potencial químico das espécies a serem adsorvidas na superfície do material sólido.

Dependendo da força de interação entre as espécies que estão sendo adsorvidas e o sólido adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção.

A fisissorção ocorre através de forças intermoleculares entre as espécies, como forças de van der Waals. Ocorre a baixas temperaturas com possibilidade de formação de multicamada de moléculas na fase adsorvida. Por serem interações de fraca intensidade a fisissorção é um processo reversível. Em decorrência das altas capacidades de retenção alcançadas com a multicamada e a facilidade de recuperação do adsorvente, a fisissorção é empregada na maioria dos processos de separação e purificação por adsorção (RUTHVEN, 1984).

Na quimissorção ocorre uma interação química entre o sólido adsorvente e o soluto a ser adsorvido, o adsorbato, ou seja, ocorre transferência de elétrons entre as espécies. Esta ligação química gera a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, já que altera a natureza química do adsorbato.

2.3.2 Modelos Cinéticos

Os modelos empregados no tratamento das curvas cinéticas deste trabalho podem ser classificados em três grupos principais de acordo com os mecanismos de transferência de massa.

Nos casos em que a resistência à transferência de massa no sólido é dominante, tem-se que a taxa de remoção é representada pela Equação 2.1.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (2.1)$$

em que, q_e é a concentração do íon metálico no sólido, em mmol/g, no tempo de equilíbrio e k_1 é a constante cinética de remoção, em min^{-1} .

Resolvendo a Equação 2.1 pelo método de separação de variáveis e sabendo que a concentração do íon metálico no sólido em $t = 0$ é dada por $q = 0$, tem-se a cinética de pseudoprimeira ordem dada pela Equação 2.2.

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1.t \quad (2.2)$$

Ou ainda,

$$q = q_e(1 - e^{-k_1.t}) \quad (2.3)$$

Nos casos em que o sistema cinético segue um comportamento de forças impulsoras não lineares tem-se o modelo de pseudossegunda ordem dado pela Equação 2.4:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2.4)$$

em que, k_2 é descrito como a constante cinética de segunda ordem, em $\text{g}/\text{mmol}\cdot\text{min}$. Por integração, tem-se:

$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2.q_e.t}{(1 + k_2.t)} \quad (2.5)$$

Quando a etapa limitante do processo de remoção é consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de difusão superficial um processo instantâneo, a taxa constante de difusão intrapartícula (k_i) pode ser obtida pela Equação 2.6.

$$q = k_i.t^{1/2} \quad (2.6)$$

Neste caso, a difusão intrapartícula tem um efeito significativo no controle da cinética do processo de remoção. O gráfico de q versus $t^{1/2}$ fornece uma linha reta passando pela origem com inclinação igual ao valor de k_i , em $\text{mmol}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$. Ou ainda, segundo Chen *et al.* (2003), podem

apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante dada pela Equação 2.7.

$$q = k_i t^{1/2} + c \quad (2.7)$$

Os valores de c fornecem uma aproximação da espessura da camada limite, quanto maior valor de c , maior o efeito da camada limite. Esse desvio da linha reta desde a origem pode ser atribuído a uma diferença de transferência de massa entre as fases de adsorção inicial e final.

A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução.

2.3.3 Isotermas de Equilíbrio

Uma isoterma de equilíbrio é a informação mais importante para se modelar processos isotérmicos de separação (SEIDEL-MONRGENSTERN *et al.*, 1993) e descreve quantitativamente a distribuição de equilíbrio de um soluto entre as duas fases envolvidas no processo em uma larga faixa de concentração (LIM *et al.*, 1995). Deste modo, diversos modelos de equilíbrio, vêm sendo desenvolvidos, alguns destes têm mostrado maior importância devido à sua simplicidade e, em alguns casos, à sua aplicabilidade (MALEK e FAROOQ, 1996).

De acordo com o tipo de processo (troca iônica ou adsorção), as forças predominantes, as características físico-químicas do adsorbato e as propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra. Nas isotermas de troca iônica os dados de equilíbrio são relacionados pelo emprego da Lei de ação das massas que se baseia na definição da constante termodinâmica de equilíbrio de reações químicas. Para a aplicação deste tipo de isoterma é necessário incluir equações que descrevam as concentrações dos íons liberados na troca. A dificuldade está em identificar estas espécies químicas liberadas pelo adsorvente e suas respectivas concentrações em solução (VEIT, 2006).

Nas isotermas de adsorção considera-se que o componente liberado pelo adsorvente não influencia a adsorção dos íons metálicos removidos da solução, portanto, na solução de um modelo matemático não é necessário conhecer a concentração do íon liberado (VEIT, 2006).

O comportamento típico das isotermas em diversos processos está representado na Figura 2.1. Para a isoterma linear, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma côncava para baixo é bastante favorável ao processo de adsorção, pois é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução (McCABE *et al.*, 2000).

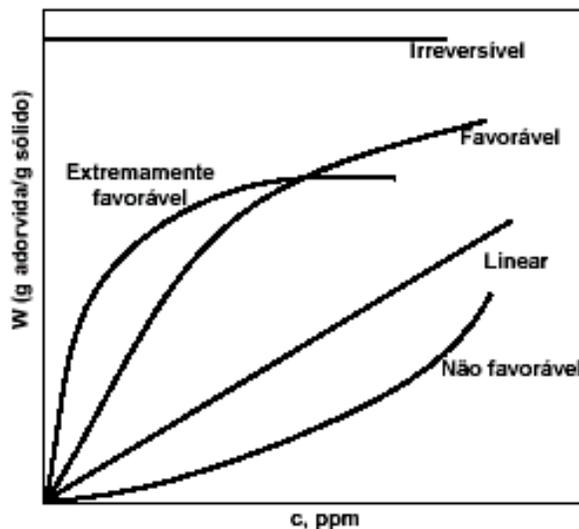


Figura 2.1 – Tipos de isotermas, (McCABE *et al.*, 2000).

Para as isotermas que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato.

A isoterma que apresenta um comportamento constante independente da concentração é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção.

A Figura 2.2 ilustra as seis principais configurações de isotermas possíveis de serem encontradas pelo método de fisissorção de nitrogênio de BET. A primeira configuração caracteriza adsorventes com poros extremamente pequenos, a segunda e quarta indicam comportamento de superfícies não porosas ou com poros grandes, a terceira e a quinta ocorrem quando as moléculas do adsorbato possuem maior afinidade entre si do que com o adsorvente e a sexta é a mais difícil de ser encontrada, pois indica uma superfície não porosa extremamente uniforme (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

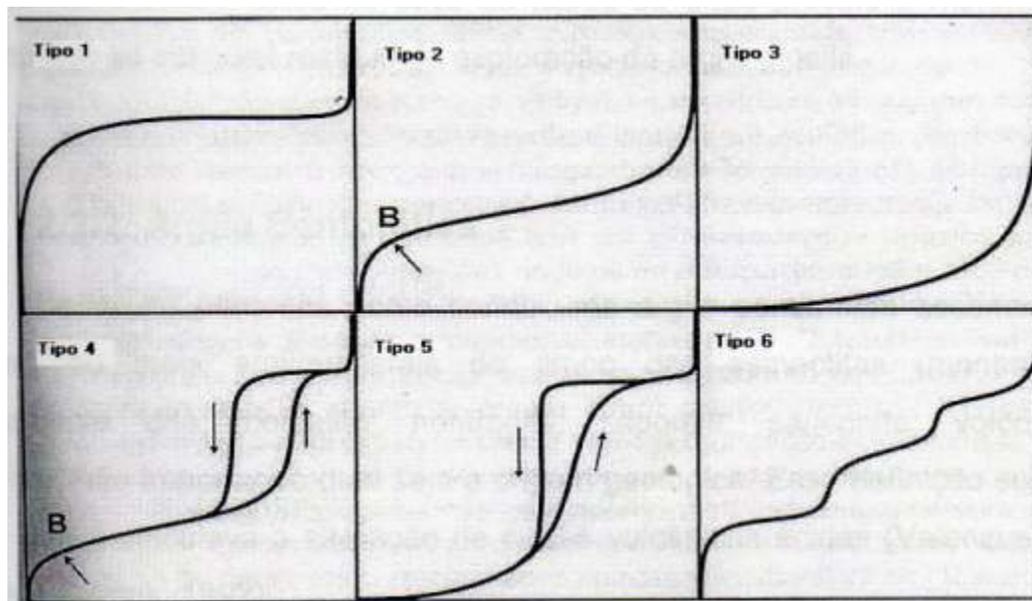


Figura 2.2 – Isotermas de adsorção (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

2.3.4 Modelos de Equilíbrio

O primeiro modelo foi originalmente desenvolvido para representar sorção química, sem sítios distintos de adsorção, de gases e vapores em sólidos, mas seu uso na predição dos dados de remoção de íons metálicos de soluções sintéticas têm sido reportados com bons resultados (AKAR *et al.*, 2009; OZDEMIR e YAPAR; 2009; SLJIVIC *et al.*, 2009; BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008; EREN, 2008; VELI e ALYÜZ, 2007).

A isoterma de Langmuir tem fundamentação teórica baseada nas seguintes hipóteses:

- adsorção em monocamada;
- todos os sítios são equivalentes e a adsorção é uniforme;
- a adsorção de uma espécie num sítio desocupado independe dos sítios vizinhos ocupados;

A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir é dada pela equação 2.8.

$$q^* = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (2.8)$$

em que, C é a concentração do íon metálico, em mmol/L, em equilíbrio com a concentração do mesmo íon na fase sólida q^* , em mmol/g; q_m é a quantidade máxima de metal removida por unidade de massa de argila, mmol/g, para formar uma monocamada completa e b é a razão entre

as taxas de adsorção e dessorção, em L/mmol. Portanto, valores elevados do parâmetro b indicam forte afinidade do íon pelos sítios do sólido (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2007).

A característica essencial da curva isotérmica de Langmuir pode ser expressa por meio de R_L , uma constante adimensional chamada fator de separação ou parâmetro de equilíbrio e que é calculada pela Equação 2.9 (HALL *et al.*, 1966 apud AKAR *et al.*, 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (2.9)$$

em que, b é a constante de Langmuir e C_0 é a concentração inicial mais alta de adsorbato.

R_L está relacionado à natureza de interação e tipo de curva isotérmica de forma que: $R_L > 1$ têm-se um equilíbrio desfavorável, $R_L = 1$ o equilíbrio é linear, se $0 < R_L < 1$ implica favorável, ou $R_L = 0$ irreversível.

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico cuja representação matemática é dada pela Equação 2.10

$$q^* = a(C)^n \quad (2.10)$$

em que, a e n são as constantes da isoterma de Freundlich.

Esta isoterma não prevê a saturação do sorvente. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita, que corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, neste modelo a isoterma não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncava em relação ao eixo da concentração.

Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich são insuficientes para explicar as características físicas e químicas da adsorção (VELI e ALYÜZ, 2007). A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) é comumente usada para descrever as curvas isotérmicas de sorção de solutos monocomponentes. A isoterma de D-R tem sido usada para expressar processos de adsorção em bentonitas (AKAR *et al.*, 2009; TAHIR e NASEEM, 2006). A isoterma de D-R é mais geral que a isoterma de Langmuir, pois rejeita a hipótese de superfície homogênea e potencial de adsorção constante (KILISLIOGLU e BILGIN, 2003). A isoterma de D-R é dada pela Equação 2.11

$$\ln(q^*) = \ln(q_m) - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (2.11)$$

em que, β é a constante que está associada a energia livre de sorção (E), em mol^2/J^2 , e ε é o potencial de Polanyi.

O potencial de Polanyi pode ser obtido pela Equação 2.12:

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C}\right) \quad (2.12)$$

em que, R é a constante universal dos gases ideais em J/mol.K e T é a temperatura em K.

A energia livre de sorção E (J/mol) pode ser calculada usando a Equação 2.13 (AKAR *et al.*, 2009; SLJIVIC *et al.*, 2009; DUBEY e GUPTA, 2005; HO *et al.*, 2002):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.13)$$

No estudo de equilíbrio a relação linear que ocorre entre as fases fluida e sólida, em baixas concentrações, conhecida como Lei de Henry é dada pela Equação 2.14

$$q^* = KC \quad (2.14)$$

em que, K é a constante de proporcionalidade que simplificadamente é o equilíbrio de remoção constante e é chamada constante de Henry.

A dependência da constante de Henry com a temperatura obedece à equação de vant Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.15)$$

em que, R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura absoluta em Kelvin (K) e ΔH é a variação de entalpia.

Resolvendo a Equação 2.15 pelo do método de separação de variáveis e sabendo que por definição a variação da Energia de Gibbs é $\Delta G = -RT \ln K$, tem-se a Equação 2.16.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.16)$$

O gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ deve ser linear com inclinação da reta ($-\Delta H/R$) e intercepta o eixo y em $(\Delta S/R)$, fornecendo os valores de ΔH e ΔS , bem como ΔG . A variação da Energia de Gibbs (ΔG) é o critério fundamental de espontaneidade do processo. Sabe-se que um dado processo ocorre espontaneamente a uma dada temperatura se $\Delta G < 0$, e que essa relação é válida quando a variação de entalpia permanece constante na faixa de temperatura considerada. Por definição ΔG pode ser calculada a partir da Equação 2.17.

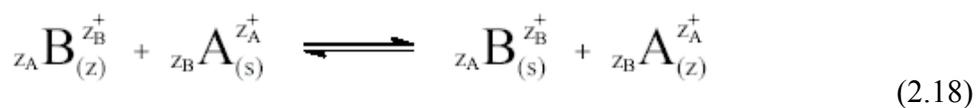
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.17)$$

2.3.5 Troca Iônica

Segundo Marinsky (1968), a troca iônica é uma reação química em que íons hidratados móveis de um sólido são permutados, equivalente por equivalente, por íons de carga semelhante em solução. O calor produzido no decurso de uma reação química de troca iônica é usualmente pequeno, da ordem de 2 kcal/mol (AMPHLETT, 1964); esse pequeno valor justifica a fácil reversibilidade da troca iônica. Grim (1968) faz a mesma consideração, enfatizando que a reação química de troca de cátions nas argilas é estequiométrica e, por isso, difere de uma adsorção.

Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado por dessorção simultânea de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como troca iônica.

Segundo Breck (1974), o processo de troca iônica pode ser representado pela equação química, representada pela Equação 2.18:



em que, “ z_A ” e “ z_B ” são as cargas dos íons, e os subscritos z e s se referem ao adsorvente e a solução respectivamente.

As frações equivalentes dos cátions na fase líquida (A_s) e no adsorvente (A_z) são dadas pelas Equações 2.19 e 2.20, respectivamente,

$$A_s = \frac{(n_{eq}A)_s}{(n_{eq}A)_s + (n_{eq}B)_s} \quad (2.19)$$

$$A_z = \frac{n_{eq} \text{ do cátion trocado A}}{n^\circ \text{ total de eq de cátions no adsorvente}} \quad (2.20)$$

em que, n_{eq} é o número total de equivalentes do cátion.

As isotermas de troca iônica podem ser representadas por gráficos de A_z (ou X_{Az}) como função de A_s (ou X_{As}), em uma dada concentração total na solução de equilíbrio à temperatura constante. As isotermas de troca em adsorventes iônicos podem ser classificadas em cinco tipos (Figura 2.3).

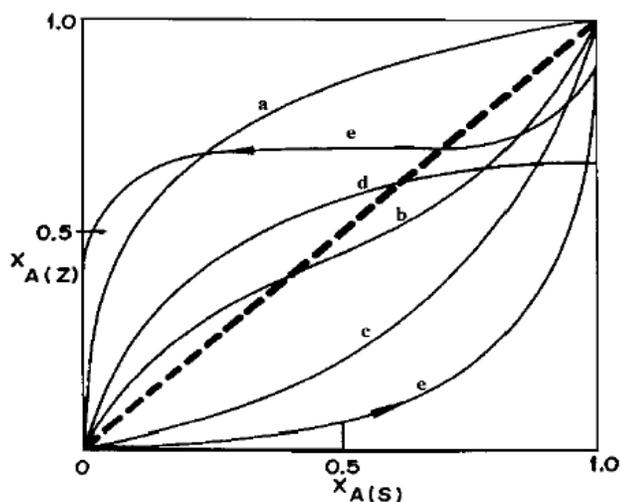


Figura 2.3 – Isothermas de troca catiônica segundo Breck (1974).

As isothermas do tipo: (a) indicam seletividade para o cátion que entra; (b) mostram que o cátion que tem seletividade reversa com o aumento da fração equivalente no adsorvente; (c) apresentam uma seletividade para o cátion que sai; (d) mostram que a troca não é completa; (e) mostram uma histerese, resultado da formação de duas fases.

2.4 Sistema de Adsorção ou Troca Iônica em Coluna de Leito Fixo

Experimentos de batelada são comumente utilizados em laboratório para o estudo de tratamento de pequenos volumes de efluentes, mas a extrapolação dos resultados para escala industrial é pouco satisfatória, onde grandes volumes de águas residuais são continuamente gerados. O processo em batelada fornece informação preliminar, como pH de adsorção máxima, concentração inicial dos íons metálicos e granulometria para melhor adsorção dos íons metálicos. Todas estas informações são úteis para estudos de leito fixo.

Existem muitos processos industrialmente importantes em que ocorre transferência de massa entre um fluido e um sólido granular. Os sistemas dinâmicos mais comumente utilizados são os de leito fixo. Trata-se de uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas.

O leito é considerado fixo quando a vazão de operação é suficientemente baixa, para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a força da gravidade sobre o sólido é maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, não ocorrendo a

fluidização. A operação é por si só não estacionária e é preciso regenerar periodicamente o sólido, isto é, voltar às condições originais mediante aquecimento ou outro tratamento adequado (BIRD, 1978).

No sistema de leito fixo tem-se que percolar com uma velocidade volumétrica de fluxo constante Q , através de uma coluna de recheio, a solução que contem o soluto A dissolvido em B e cuja fração molar é x_{A1} . O recheio da coluna consiste em um sólido granular que adsorve A. Ao iniciar a percolação os interstícios do leito estão totalmente cheios do líquido B e o sólido não contem A. O líquido de percolação desloca uniformemente o solvente, de forma que a concentração da solução de A é sempre homogeneamente distribuída em qualquer seção transversal.

O estudo de remoção em leito fixo reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento dinâmico envolve, a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente (VOLESKY, 2001), enquanto que, nos experimentos em batelada variam somente com o tempo (SÁNCHEZ *et al.*, 1999).

O projeto de colunas de adsorção ou troca iônica, apesar de serem ocorrências distintas, envolve os mesmos mecanismos de transferência de massa.

Em um leito fixo o fluido geralmente entra pela parte inferior e escoar pelo leito até a parte superior, por onde deixa o sistema. Em alguns sistemas, principalmente quando o adsorvente é mais frágil e leve utiliza-se o fluxo descendente porque o fluxo ascendente a altas velocidades poderia fluidizar as partículas, causar atrito destas com a parede do leito e arrastar o adsorvente.

Industrialmente a adsorção é realizada em colunas de leito fixo, uma vez que a batelada em tanque agitado requer não apenas a movimentação do efluente, como também dos sólidos adsorventes. Outras vantagens do leito fixo são a ocupação de pouco espaço, facilidade de operação, tratamento de grandes volumes de efluentes e altas eficiências no tratamento.

Um processo de adsorção em leito fixo envolve normalmente um ciclo constituído por etapas de saturação ou carga, dessorção ou regeneração e lavagem. Os fatores que governam o funcionamento de uma coluna deste tipo podem ser classificados em:

i) Fatores de equilíbrio e

ii) Fatores cinéticos (dispersão axial/radial, transferência de massa no filme, transferência de massa intraparticular, transferência de calor).

2.4.1 Curva de Ruptura

A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de remoção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam tanto em leito fixo como fluidizado. A forma das curvas de ruptura indica o movimento da concentração das espécies químicas no efluente na saída da coluna. A curva de ruptura é representada graficamente por C/C_0 versus t , em que C/C_0 corresponde à razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial, e t corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna. O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a remoção, conforme mostra a Figura 2.4, que exemplifica um fluxo ascendente típico. Esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é a região ativa do leito onde a remoção ocorre.

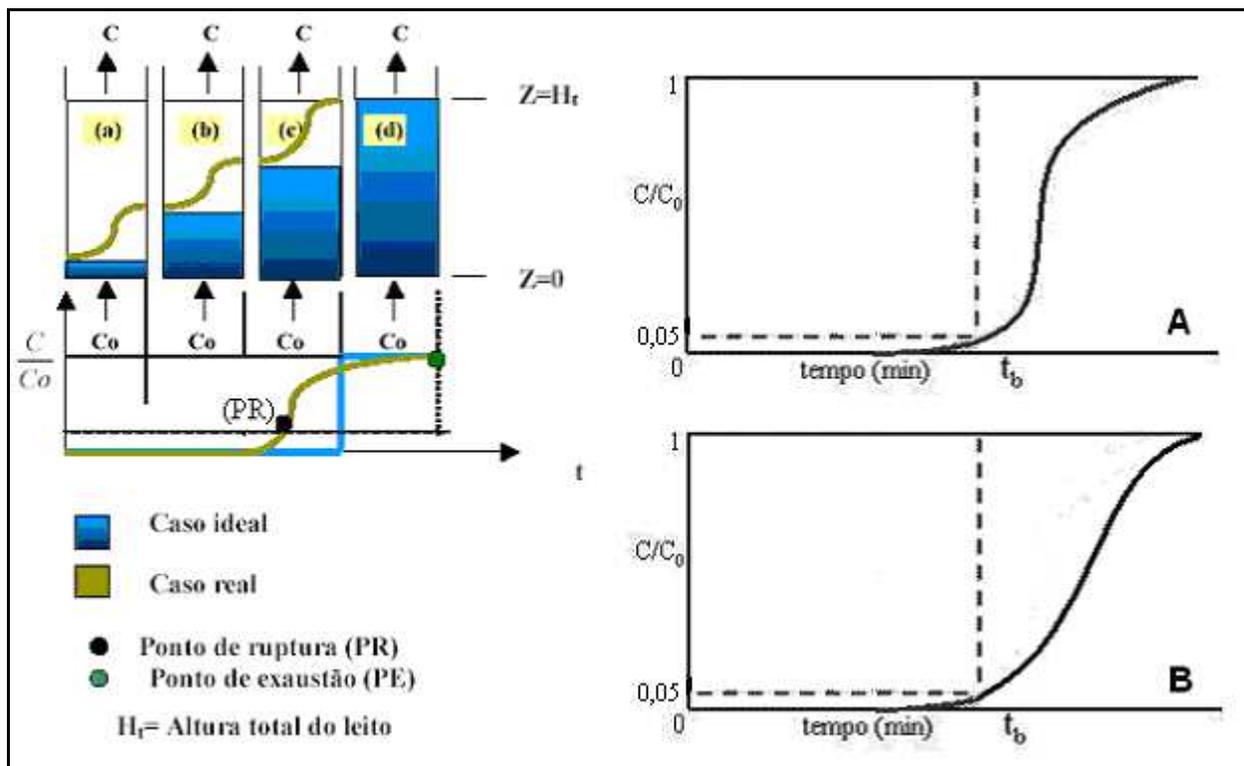


Figura 2.4 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo (adaptada de BARROS *et al.*, 2001).

De acordo com a Figura 2.4a ocorre uma rápida remoção do adsorbato no primeiro contato do efluente com o adsorvente. Neste momento se define a ZTM, que vai se deslocando para as áreas do leito sem o adsorbato, até que metade do adsorvente é exaurido, conforme a Figura 2.4b. Quando na saída da coluna verifica-se uma certa concentração do adsorbato e esta concentração

encontra-se em progressivo aumento, o sistema inicia a ruptura do leito, caracterizado pelo ponto de ruptura (PR), como mostrado na Figura 2.4c. Por fim, atinge-se a exaustão do leito no instante em que na saída da coluna a concentração de adsorbato é praticamente a mesma que na alimentação do leito, conforme representado na Figura 2.4d (PANSINI, 1996).

A ZTM se move de maneira homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção. Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva será mais inclinada, como pode ser observado na Figura 2.4A, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada, como pode ser observado pela Figura 2.4B. A curva de ruptura e o ponto de ruptura dependem das propriedades do sólido, da composição da solução de alimentação e das condições de operação (HELFFERICH, 1995).

A ZTM depende da isoterma de equilíbrio, pois sofre influência da temperatura e da concentração dos componentes, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula (McCABE *et al.*, 2000). Microscopicamente, o aumento da vazão resulta em uma diminuição do tempo de residência do fluido no leito, e conseqüentemente em baixa utilização da capacidade do leito. É esperado que o aumento da vazão diminua a resistência à difusão no filme externo, sem alterar a difusão dos íons no interior da partícula.

Isotermas muito favoráveis (convexas) originam pequenos comprimentos de ZTM, quando a coluna é operada com mínimas resistências difusionais. Para esse tipo de isoterma um comportamento de remoção quase como um degrau é esperado e ocorrem as seguintes etapas: Difusão dos íons da fase líquida para a superfície do sólido; Difusão dos íons da superfície para o interior do sólido até o sítio de troca; Adsorção dos íons no sítio ativo; Difusão dos íons substituídos do interior do sólido para sua superfície; Difusão dos íons da superfície do sólido para o interior da fase líquida.

2.5 Adsorventes para Proteção Ambiental

A aplicação de sólidos naturais como zeólitas e argilas na remoção de metais pesados vem sendo bastante estudada. Zeólitas naturais, como a clinoptilolita é utilizada para a retirada de chumbo (KLEINÜBING e SILVA, 2008), bentonita é empregada para retirar íons de chumbo (NASEEM e TAHIR, 2001), esmectitas naturais usadas como adsorventes de zinco e chumbo

(BRIGATTI *et al.*, 1996), montmorilonitas que adsorvem íons cobre (HYUN *et al.*, 2000) são alguns dos diversos trabalhos realizados no emprego destes materiais como adsorventes de metais pesados.

2.5.1 Argilas e Argilominerais

O termo argila designa-se a um grupo de partículas com diâmetro menor que dois micra (2mm/1000), o que inclui a maioria dos argilominerais. Os argilominerais constituem-se de alumino-silicatos microcristalinos muito bem definidos. Suas estruturas mineralógicas dominantes são camadas formadas por folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina alternadas (SOUZA SANTOS, 1992). A maioria dos minerais de argilas apresenta morfologia planar como as micas. Dependendo da proporção entre os tetraedros de sílica e octaedros de alumina, tais como 1:1 ou 2:1, podem receber diferentes classificações, conforme a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Argilas mais comuns encontradas

Grupo	Estrutura Sílica : Alumina	Troca Catiônica	Distância Interatômica (Å)	Hidratação / Expansão
Caulinita	1 : 1	Nenhuma	7,2	Nenhum
Esmectita	2 : 1	Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺	11 – 15	Variável
Vermiculita	2 : 1	K ⁺ , Mg ²⁺	14 – 15	Variável
Ilita	2 : 1	K ⁺	10	Nenhum
Sepiolita	2 : 1	Nenhuma	12	Nenhum

As argilas mais importantes pertencem ao grupo das esmectitas. Elas são as maiores componentes das bentonitas que são argilas industrializadas fortemente hidratáveis que podem ser aplicadas nos fluidos de perfuração. As esmectitas possuem propriedades viscosificantes, formadora de gel e de controle de filtrações. Os argilominerais deste grupo, como, por exemplo, a montmorilonita é constituída por duas lâminas tetraédricas com uma lâmina central octaédrica (MOORE e REYNOLDS Jr., 1989), conforme a Figura 2.5.

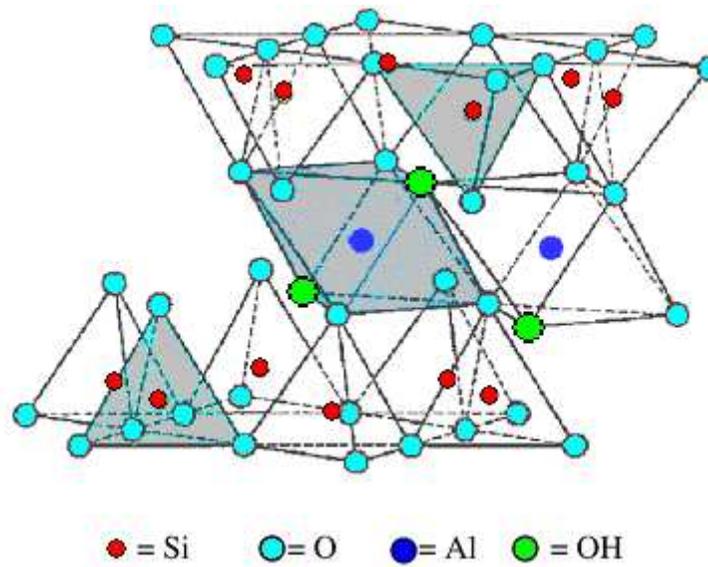


Figura 2.5 – Estrutura da montmorilonita (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).

As argilas são agregadas em pacotes laminares como um baralho de cartas. Cada lâmina em média mede 10 Å de espessura, ou seja, cada milímetro comporta um milhão de lâminas. Se pudessem ser espalhadas umas ao lado das outras, as lâminas presentes em 1 g de argila ocupariam área de 750 m². Ao entrarem em contato com água, os pacotes de argila vão se separando a medida que a água penetra entre as camadas. Este efeito é chamado de dispersão – a separação das lâminas aumenta sua área de superfície exposta com as cargas atraindo as moléculas de água criando o efeito gel (MEUNIER, 2005). Na Figura 2.6 verifica-se a configuração de duas camadas de montmorilonita.

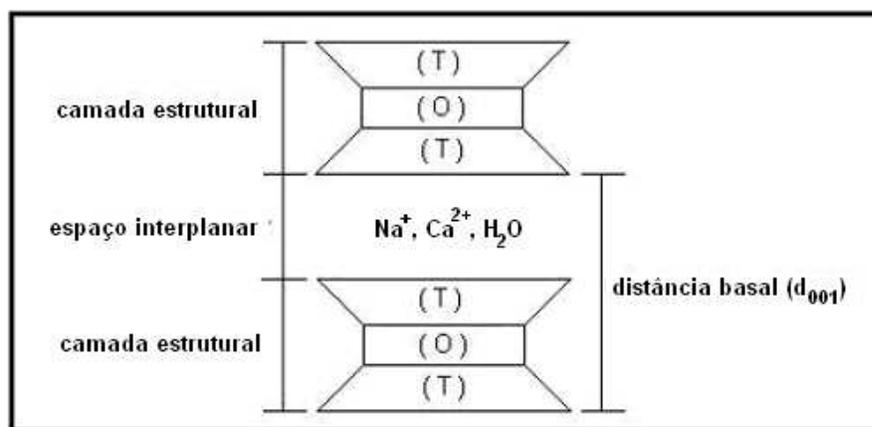


Figura 2.6 – Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectíticas.

Figura adaptada de Abreu (1997).

A capacidade da argila em trocar cátions, a área de superfície das placas e a quantidade de água adsorvida refletem sua reatividade. Os dois últimos são dados físicos. O primeiro é o dado químico que pode ser medido. A capacidade de troca catiônica da esmectita é 10 vezes maior que das outras, em média. O melhor exemplo de troca catiônica nas argilas é a substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} (Figura 2.7) ou de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{3+} nas montmorilonitas. A substituição deixa elétrons excedentes, ou seja, cargas negativas das superfícies das lâminas. Estas são compensadas por cátions adsorvidos que unirão as placas em pilhas (LAGALY, 1982). Os cátions podem ser monovalentes como o Na^+ ou bivalentes como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} . Desta forma, a montmorilonita pode ser cálcica, sódica ou policatiônica. Muitas outras substituições são possíveis mostrando estruturas minerais específicas que ao lado das montmorilonitas constituirão o grupo das esmectitas. Este grupo inclui também saponita, nontronita, hectorita, e outras (SOUZA SANTOS, 1992).

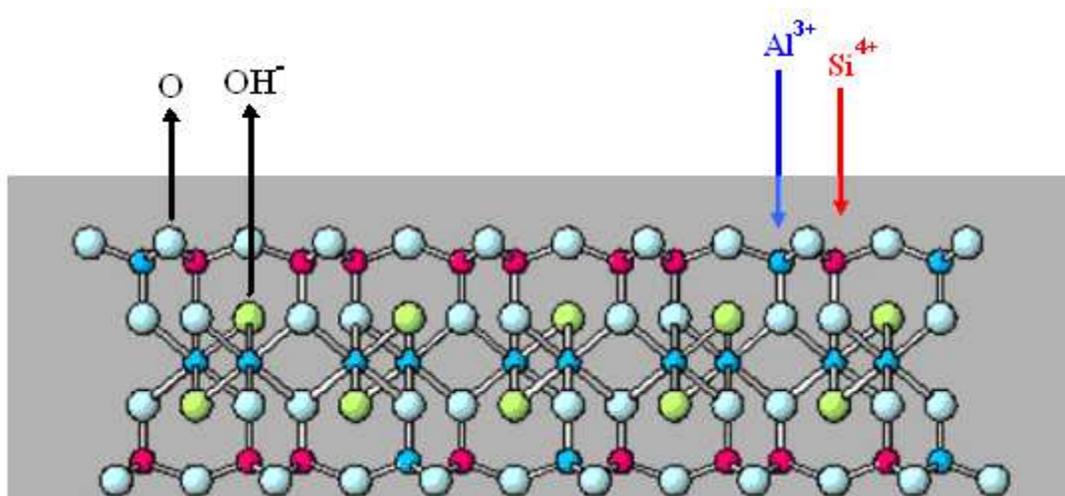


Figura 2.7 – Substituição isomórfica causando a carga negativa da partícula.

A capacidade de troca de um cátion pelo outro pode ser colocada na seguinte ordem: $\text{H}_3\text{O}^+ < \text{Al}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$. Esta ordem pode ser alterada dependendo da disponibilidade de cátions no momento da reação. Se houver muito mais K^+ que Ca^{2+} , o primeiro terá a preferência na substituição; o íon Na^+ troca totalmente o Ca^{2+} natural (ROSS e HENDRICKS, 1945 apud SOUZA SANTOS, 1992).

Os diferentes minerais constituintes das argilas são caracterizados não só pela composição química, mas também pelas cargas iônicas (ABREU, 1997). Se a superfície negativa da placa de alumínio-silicatos está associada a uma nuvem de cátions, a extremidade ou aresta possui cargas

positivas expostas, resultantes de rupturas da estrutura cristalina do mineral (tendência de ir se quebrando em plaquetas menores). Em contato com a água, esta por sua natureza bipolar invade o espaço interlamelar que expande com a argila adsorvendo grandes porções de água. A expansão nas montmorilonitas pode chegar até vinte vezes o volume da amostra seca. Por outro lado, a força de atração intercamadas exercida pelo Ca^{2+} é quatro vezes maior que o Na^+ e impede a penetração de maior quantidade de água. Este fato resulta em argilas que não expandem (SOUZA SANTOS, 1992).

A capacidade dos argilominerais em adsorver água, até mesmo de soluções salinas, é fator de importância fundamental a eficiência e qualidade dos trabalhos de remoção de metais. A expansão das argilas, em contato com a água, traduz-se nos principais problemas encontrados na remoção de metais em leite. Os caminhos encontrados para solucionar os problemas de expansão são transformações, que os argilominerais sofrem com a elevação da temperatura.

As montmorilonitas que contêm sódio apresentam pH alcalino em dispersão aquosa. Esse fato para remoção de metais implica em precipitação química dos metais. Porém, é bem conhecido que muitos, senão todos os argilominerais, se desidroxilam, com a elevação da temperatura, topotaticamente, isto é, cada monocristal do material dá início a algo que se aproxima do monocristal do produto, que é formado em uma orientação definida e reprodutível. (BRINDLEY *et al.*, 1963).

2.5.2 Modificação Térmica dos Argilominerais

As reações químicas de transformação dos argilominerais podem ser subdivididas em reações em baixas e em altas temperaturas, com uma separação arbitrária a cerca de 1000 °C. A mais importante das reações em baixas temperaturas são as reações de desidroxilação, que ocorrem no intervalo de 500 – 700 °C e dependem da composição e da estrutura cristalina dos argilominerais envolvidos. Frequentemente, uma ou mais fases de transição metaestáveis são formadas, antes de recristalização em altas temperaturas.

O termo topotático significa que as fases originais e os produtos mantêm relações cristalográficas simples entre si. Essas relações envolvem não somente as direções dos eixos cristalográficos, mas também os parâmetros de rede nessas direções. O comportamento topotático é encontrado nas reações de desidroxilação a baixas temperaturas, podem ser esperadas alterações

estruturais e composicionais envolvidas, como também nas recristalizações a altas temperaturas (SOUZA SANTOS, 1992).

2.5.3 Argilas como Adsorventes

As argilas já são naturalmente materiais de boa área superficial. Uma das maneiras de aumentar a superfície de material sólido é transformá-lo em um pó. Para que as argilas, também sejam bons adsorventes é interessante que sua superfície tenha afinidade pelo solvente da fase fluida (CHAGAS, 1996).

As argilas apresentam uma superfície hidrofílica, com centros iônicos (íons que inclusive podem ser trocados), nos quais se podem introduzir íons nestes centros que apresentam hidrofobicidade. Desta maneira é possível condicionar a superfície da argila para adsorver o tipo de substância desejada e, no caso de se utilizar o alquilamônio nos centros iônicos, pode-se adsorver óleos e gorduras (CHAGAS, 1996).

O custo relativamente alto de carvão ativado utilizado como adsorvente e processos que usam membranas tornam estes economicamente menos atrativos, com isso, o uso de argilas é uma boa alternativa por serem materiais de baixo custo para remoção de íons de metais pesados (BAILEY *et al.*, 1999).

2.5.4 Ocorrências de Bentonitas no Brasil

Segundo dados da publicação Mineral Commodity Summaries 2004, elaborada pelo United States Geological Survey – USGS, a produção mundial preliminar de Bentonita no exercício de 2003 foi de aproximadamente 10,1 milhões de toneladas, destacando-se as produções dos Estados Unidos (3,97 milhões de toneladas/ano); Grécia (1,2 milhões de toneladas/ano); Comunidade dos Estados Independentes - CEI (750 mil toneladas/ano) e Turquia (600 mil toneladas/ano). Não obstante o Brasil figurar entre os dez principais produtores, a produção nacional, nesse contexto, é bastante discreta (199 mil toneladas/ano, representando cerca de 2,0% da produção mundial).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM (2010), as reservas oficiais brasileiras (medidas + indicadas) somam 40,8 milhões de toneladas em 2008. As reservas estão distribuídas entre o estado do Paraná com 40,8%, São Paulo com 27,7%, Paraíba com

23,9% e Bahia com 7,6%. A produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 340.141 toneladas, o que representa 30,8% de aumento em relação ao ano de 2007. Os dados preliminares relativos ao consumo estimado de bentonita bruta, no ano de 2008, indicaram a seguinte distribuição: extração de petróleo, gás e outros minerais (89,9%), construção civil (5,2%), refratários (3,2%), pelotização (1,5%). O destino da bentonita bruta se distribuiu entre: Paraíba (96,5%), Rio de Janeiro (3,1%), Paraná (0,2%), São Paulo (0,1%).

Ainda conforme o DNPM (2010) o Estado da Paraíba produziu 77,3% da bentonita bruta brasileira, São Paulo respondeu por 1,7% e Bahia com 11%. A produção interna de bentonita beneficiada em 2008 (moída seca e ativada) cresceu 9,8% em relação a 2007. A distribuição geográfica da produção de bentonita moída seca deu-se da seguinte forma: São Paulo com 99,8% e Paraná com 0,2%. A produção de bentonita ativada distribuiu-se entre o estado da Paraíba com 86% e Bahia com 14%. A bentonita bruta lavrada na Paraíba é comercializada em grandes quantidades no próprio Estado e destinada às empresas para a sua ativação e posterior venda aos demais mercados nacionais (DNPM, 2010).

O crescimento do consumo aparente de Bentonita beneficiada atingiu 3,4%, mas no ano de 2008, o consumo aparente de bentonita bruta recuou (-4,4%) em relação a 2007. Conforme mostra a Tabela 2.4, as importações recuaram (2%) em 2008.

Tabela 2.4 – Principais estatísticas sobre a Bentonita no Brasil

Discriminação		2006 ^(r)	2007 ^(p)	2008 ^(p)	
Produção	Bruta (R.O.M.)	t	419.214	329.647	340.141
	Comercializada Bruta	t	156.464	155.547	107.937
	Beneficiada	t	235.481	238.746	265.032
	Comercializada Beneficiada	t	217.553	232.708	249.488
Importação	Bens Primários	t	139.647	221.069	215.768
		10 ³ US\$-FOB	12.656	17.734	22.693
	Semimanufaturados	t	2.529	3.422	3.928
		10 ³ US\$-FOB	710	1.015	1.351
	Manufaturados	t	2.190	3.274	2.269
		10 ³ US\$-FOB	2.875	3.738	4.314
Exportação	Bens Primários	t	5.537	9.451	9.740
		10 ³ US\$-FOB	2.446	4.536	5.221
	Manufaturados	t	24	61	1.896
		10 ³ US\$-FOB	8	30	329
Consumo Aparente ⁽¹⁾	Bruta	t	290.574	541.265	313.966
	Beneficiada	t	222.248	245.381	253.790
Preços Médios ⁽²⁾	<i>In natura</i>	R\$/t	15,65	14,5	25,28
	Moída Seca	R\$/t	237,43	235,0	266,57
	Ativada	R\$/t	369,85	232,0	382,70

Fontes: DNPM/DIDEM, SECEX-MDIC. Notas: (1) Produção comercializada + importação – Exportação. (2) Preço médio nominal informado pelas empresas. (p) Preliminar, (r) Revisado; (R.O.M.) – Run of Mine; (NCM) Nomenclatura Comum do MERCOSUL.

2.6 Técnicas e Análises para Caracterização de Adsorventes

2.6.1 Análises Térmicas

As análises térmicas termogravimetria (TG) e termodiferenciais (DTA) podem ser úteis tanto para identificação de fases, quanto para a sua quantificação. Ambas são efetuadas com a amostra (entre poucos mg até poucos g de amostra, dependendo do equipamento) sendo aquecida num forno com controle preciso, e monitorando mudanças em função da programação, em geral da temperatura (NEUMANN *et al.*, 2004).

Na TG, monitora-se a massa da amostra durante o seu aquecimento rigorosamente controlado, por intermédio de uma microbalança de precisão, que registra e quantifica qualquer perda ou ganho de massa. No caso da DTA, um microtermopar analisa a temperatura da amostra, e a compara com a temperatura de um padrão inerte (geralmente alumina) analisado simultaneamente por outro termopar, indicando, portanto transformações endotérmicas (decomposição, fusão, redução, transformações estruturais e magnéticas) e exotérmicas (oxidação, incluindo combustão, transformações de estrutura e a sua reconstrução). As configurações mais modernas de equipamentos de análise térmica geralmente contemplam DTA/TG simultaneamente, bem como capacidade de registrar eventos endo e exotérmicos, e as variações de massa associadas a estes eventos (NEUMANN *et al.*, 2004).

2.6.2 Análise Química

A base técnica da fluorescência de raios-X (FRX) considera que todos os elementos químicos presentes numa amostra são excitados por um feixe policromático de raios-X com energia conveniente, emitindo radiações características, ou secundárias, ou de fluorescência. Essas radiações são dispersas por cristais adequados de modo que as radiações características dos elementos possam ser captadas por detectores.

2.6.3 Identificação Cristalográfica

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente. Nas argilas o número destes minerais é pouco significativo (GOMES, 1988). Este método de caracterização fornece informações relativas ao tamanho, perfeição e orientação dos cristais. A Difração de Raios-X (DRX) possibilita o estudo de detalhes do reticulado cristalino, o qual tem dimensões da ordem de Ângstroms (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985). A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos (SIBILIA, 1988).

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 2.21), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram em cada fase cristalina, conforme a Figura 2.8.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.21)$$

em que,

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios-X [nm]

d: distância interplanar [nm]

θ : ângulo de difração [graus]

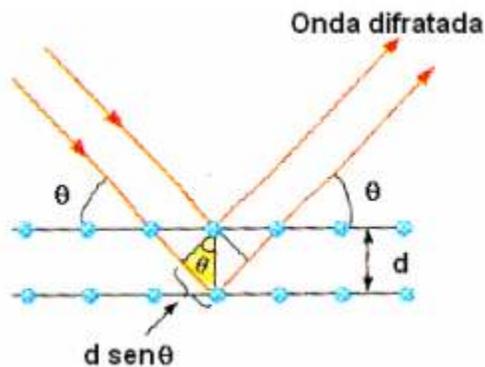


Figura 2.8 – Espalhamento atômico devido a Lei de Bragg.

2.6.4 Determinação de Grupos Funcionais

É uma técnica de análise para obter o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IR (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Após passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal gera-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IR convencional (dispersiva).

As bandas de absorção que surgem nos espectros na região do infravermelho de argilas, minerais argilosos ou outros minerais, devem-se à excitação das vibrações atômicas sempre que a radiação infravermelha tem a mesma energia ou frequência destas vibrações, que correspondem a movimentos de translação ou alternadamente a movimentos de rotação dos átomos ou moléculas (ULLMANN'S, 1986 apud PEREIRA, 2008).

2.6.5 Medidas de Área Superficial

Uma das características mais importantes de partículas sólidas é a área superficial. Esta é usualmente, expressa como área superficial específica que corresponde a área de superfície intersticial de espaços vazios (ou poros), tanto por unidade de massa, como unidade de volume do material poroso. A área superficial é importante em todos os processos dependentes da superfície do sólido, tais como transferência de calor e massa (SVAROVSKY, 1987).

A aplicação da técnica de fisissorção de N₂ pelo método de BET tem sido utilizada para uma ampla faixa de materiais. Outros métodos disponíveis de avaliação da área superficial estão sendo utilizados para argilas (YUKSELEN e KAYA, 2006), mas deve-se ter em mente que cada um deles investiga a sua realidade com pontos de vista próprios e, em alguns aspectos, não comparáveis ou complementares. Os princípios e pressupostos da análise da isoterma de adsorção e dessorção em vista de uma caracterização podem ser uma armadilha. Além disso, todos eles fazem uso de hipóteses simplificadoras, tornando-se operacionais e aplicáveis mesmo quando o nosso conhecimento sobre a amostra é pobre. Todos eles podem ser mais e melhor adaptados a um tipo específico de amostra, mas a forma básica, simples, especialmente para permitir comparações confiáveis entre os diferentes laboratórios é o método de BET.

2.6.6 Análise Morfológica de Superfície

No microscópio eletrônico de varredura (MEV), os elétrons são acelerados numa coluna de vácuo através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 3 kV. Estas lentes obrigam um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) até atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostras e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica indicada para o estudo das formas dos cristais individuais dos minerais argilosos e permite o exame de superfícies, sendo adequada para o estudo de texturas (GOMES, 1988).

2.6.7 Estrutura de Poros

A porosidade da partícula é a razão do volume de poros da partícula sobre o volume total da partícula. A intrusão de mercúrio é utilizada para obter informação sobre a estrutura porosa dos materiais, nomeadamente a distribuição de tamanhos de poros, a área de superfície, a densidade e a porosidade (WEBB e ORR, 1997).

Para a maioria dos materiais o ângulo de contacto entre o mercúrio e o sólido, θ , é maior que 90° (o mercúrio não molha o sólido) pelo que é necessário aplicar uma pressão, P , para forçar o mercúrio a entrar nos poros. Em condições de equilíbrio, a força aplicada iguala a força devida à tensão superficial, γ (que tende a manter o mercúrio fora do poro). Com o aumento da pressão, o mercúrio é intrudido em poros sucessivamente ainda menores.

Na prática, para cada valor de pressão, é registrado o volume de mercúrio intrudido. Da curva resultante do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão (curva

de intrusão), podem-se extrair informações sobre o tamanho e distribuição dos poros, além da densidade real de sólidos não-compressíveis, aplicado para tamanhos de poros entre 0,3 e 300nm. Partículas deformáveis e não-deformáveis podem ser medidas até mais ou menos 10 μm , abaixo deste valor a técnica somente pode ser aplicada a partículas rígidas.

2.6.8 Densidade de Sólido

A densidade real é definida como a razão entre a massa da partícula e o volume que a estrutura do sólido ocupa, ou seja, excluindo os poros do sólido. O picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997).

Neste método, geralmente, utiliza-se o gás hélio porque além do seu comportamento ideal, este gás, é inerte e penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor. A densidade absoluta das partículas pode ser medida, de forma mais confiável, em contraste com o método do picnômetro que emprega líquido, pois, não haverá problemas de solubilização do sólido no meio fluido (GOTOH *et al.*, 1997).

Este método medirá a densidade real se as partículas não apresentarem poros fechados ou a densidade aparente se forem poros fechados, pois, o volume medido desta maneira, normalmente, inclui o volume de poros fechados (SVAROVSKY, 1987).

2.6.9 Análise de Carga Elétrica Superficial

O pH_{zpc} é determinado de acordo com a complexação superficial utilizando o modelo descrito por Stumm (1992, 1996). Este modelo mostra cargas superficiais em sólidos onde estas são provenientes de reações entre a superfície e o ácido ou base. Estas reações são descritas pelas equações da Lei de Ação das Massas sobre grupos hidroxilas da superfície e é semelhante a reações que acontecem em solução com uma simples combinação anfótera.

Assim, de acordo com o pH da solução, a superfície dos sólidos é carregada diferentemente e pode se comportar como um trocador aniônico ou catiônico.

A técnica da titulação potenciométrica mede sistematicamente a variação da concentração de uma certa espécie iônica com auxílio de um eletrodo indicador adequado. O eletrodo indicador e o eletrodo de referência são imersos na solução formando uma célula galvânica.

A titulação potenciométrica consiste em medir a f.e.m. da célula galvânica enquanto é adicionada a solução titulante. A rigor, o eletrodo de referência não precisa possuir um potencial conhecido e reproduzível, sendo suficiente que o potencial do eletrodo de referência se mantenha constante. Estas titulações requerem equipamento especial e são mais demoradas do que as titulações convencionais com indicadores visuais. Todavia, podem oferecer numerosas vantagens. Por ter uma grande sensibilidade é permitida sua aplicação a soluções muito diluídas. Com soluções coradas ou turvas não oferecem nenhuma dificuldade, ao contrário das titulações com indicadores visuais. Permite aproveitar reações para as quais a técnica convencional é impraticável em virtude da falta de indicadores apropriados.

Frequentemente, a titulação potenciométrica, permite determinar sucessivamente vários componentes, é aplicável a titulações em meios não aquosos e pode ser facilmente adaptada para ser praticada com instrumentos automáticos.

A escolha do eletrodo indicador está condicionada à natureza da reação envolvida na titulação.

A solução a titular é colocada em uma célula onde é imerso um eletrodo indicador e um eletrodo de referência. A solução deve ser agitada durante toda a titulação.

2.6.10 Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS)

Recentemente, a técnica de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS) foi utilizada para se estudar o mecanismo de ligação metálica em argilas (SAJIDU *et al.*, 2008; BRIGATTI *et al.*, 2005; BRIGATTI *et al.*, 2004). A partir desta técnica, é possível obter informações estruturais do sistema estudado, como por exemplo, o número de vizinhos de uma determinada esfera de coordenação (-OH) e a distância destes vizinhos ao átomo estudado, além de uma estimativa da desordem do sistema (CEZAR, 1998).

A energia dos raios-X incidentes é maior ou igual à de ligação de um elétron nas camadas mais próximas do núcleo do átomo (K ou L), quando ocorre um salto no espectro de absorção

chamado de borda de absorção, e a energia onde essa borda ocorre é uma característica de cada elemento químico (NEWVILLE, 2004).

A base da técnica de EXAFS é o registro de absorção de um determinado átomo e o comportamento de seus vizinhos em relação a essa absorção. Uma fonte de luz que incide sobre um material sólido provoca o fenômeno de absorção em um determinado átomo e o coeficiente de absorção dos raios-X, $\mu(E)$, apresenta oscilações específicas a cada átomo absorvedor. Diferentes oscilações são apresentadas quando existem átomos de natureza distinta ao redor do átomo absorvedor, pois os vizinhos funcionam como centros espalhadores da onda associada ao fóto-elétron (NEWVILLE, 2004).

Essas oscilações causadas pelos átomos vizinhos ocorrem em um intervalo que vai de 50 até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção de um espectro de absorção e são as análises dessa região do espectro que permitem a obtenção de informações estruturais de curto alcance do sistema em estudo (VIEIRA, 2008).

2.7 Remoção e Eluição de Metais Pesados

A aplicação de argilas na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais. Na literatura encontram-se diversos tipos de estudos com argilas usadas na remoção de metais pesados e uma vez saturadas com os metais, faz-se necessário o estudo de eluição ou dessorção destes metais, ou ainda, o estudo de aplicação das argilas contaminadas (ÖZDEMIR *et al.*, 2010; HU e XIA, 2006). Esses estudos também têm aplicações em casos de remediação de solos contaminados (CHEN *et al.*, 2008; COVELO *et al.*, 2008, USMAN, 2008; YUAN *et al.*, 2007).

Akar *et al.* (2009) utilizando uma combinação de fungos brancos e uma montmorilonita, na remoção isolada de cobre, observaram que, o pH inicial médio influencia significativamente a capacidade de sorção e o valor ótimo de pH determinado foi 5,0. Segundo os autores, o equilíbrio de sorção foi rapidamente estabelecido (40 min) e os dados de equilíbrio foram bem descritos pelos modelos de Freundlich, Langmuir e D-R. A energia envolvida, no processo, encontrada variou de 9,72 a 11,56 kJ/mol e indicou que o mecanismo de sorção pode ser troca iônica. A complexação com os grupos funcionais no sorvente pode ser a principal responsável pela sorção do cobre, sendo provado por análise de FTIR.

Eren e Afsin (2008) trabalharam com uma bentonita e sua forma ácido-ativada para adsorção de Cu^{2+} . Os autores investigaram a adsorção como uma função da concentração inicial de Cu^{2+} em solução, pH da solução, força iônica, temperatura, complexação efetuada por ligantes (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Foi observado que a adsorção de Cu^{2+} sobre as amostras de bentonita foi influenciada pelo pH, força iônica, e pela presença de Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Dessa forma os autores concluíram que a adsorção de Cu^{2+} pelas amostras de bentonita é um processo complexo controlado por vários fatores ambientais.

A cinética de sorção de Cu^{2+} em uma bentonita Saudita foi investigada por Al-Qunaibit *et al.* (2005) a $20 \pm 0,5$ °C, usando quantidades diferentes de argila (0,5; 1,0; 1,5 e 2 g). A sorção de Cu^{2+} sobre a bentonita pôde ser descrita pela auto-afinidade da curva de equilíbrio. A desorção do íon de cobre foi pobre, indicando que os íons Cu^{2+} são fortemente retidos pela superfície da camada de silicato.

Abollino *et al.* (2003) obtiveram em um sistema contínuo, uma capacidade total de adsorção do cobre sobre uma Na-montmorilonita de 3,04 mg de metal/g de adsorvente. Os autores concluíram que, em baixos valores de pH (2,5–3,5), o íon de hidrogênio compete com os metais pesados para os locais superficiais e, além disso, o Si–O e grupos de Al–O são menos desprotonados e eles formam complexos com íons bivalentes e trivalentes em solução com maior dificuldade. Este efeito é particularmente evidente para Cu^{2+} que, em água $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, tem uma geometria distorcida. A Tabela 2.5 apresenta um sumário de outros trabalhos que estudaram a adsorção de metais pesados, incluindo o cobre e o mercúrio, em diferentes sistemas.

Os resultados publicados na maioria destes trabalhos, sobre a remoção de metais pesados por argilas, não dão uma interpretação satisfatória do mecanismo no processo de remoção de metais pesados. Por causa da complexidade do equilíbrio entre os cátions e as argilas ou devido às dificuldades experimentais associadas com o trabalho, as conclusões destes trabalhos parecem ser superestimadas, como, por exemplo, as isotermas de adsorção do cobre em uma montmorilonita obtidas em diferentes temperaturas por Bhattacharyya e Gupta (2008). Estes autores publicaram dados de equilíbrio variando apenas cinco graus de temperatura, quando se sabe que a estrutura das argilas não é tão sensível a uma variação pequena de temperatura. Além disso, foi pouco reportada a remoção do mercúrio. Portanto, é importante e necessário se fazer um estudo mais detalhado do sistema metal-argila, com os metais cobre e mercúrio, por diferentes técnicas, as quais têm fornecido muitas conclusões relevantes no processo de adsorção

de cátions como as obtidas para o níquel (VIEIRA *et al.*, 2010 a, b), cádmio (ALMEIDA NETO *et al.*, 2007) e cromo (ALMEIDA NETO *et al.*, 2006 a, b).

Tabela 2.5 – Principais resultados de remoção de metais com argilas

Adsorventes	Metais	Sistema	Conclusão	Referência
Bentonita sódica	Cu e Ni	Estático	O aumento do pH aumentou a adsorção	Zhi-rong e Shao-qi (2010)
Argilas da Tunísia	Cu	Estático	A adsorção diminuiu com o aumento da temperatura	Eloussaief <i>et al.</i> (2009)
Montmorilonita do Amazonas	Hg	Estático	Modificada a argila apresentou 70% de remoção	Guerra <i>et al.</i> (2009)
Bentonita natural da Turquia	Cu e Cd	Estático	A adsorção ocorreu de forma espontânea e endotérmica	Karapinar e Donat (2009)
Bentonita GMZ	Cu	Estático	Em pH ácido ocorreu troca iônica e adsorção	Li <i>et al.</i> (2009)
Na-montmorilonita modificada	Cu	Estático e Dinâmico	A modificação aumentou a sorção a baixas concentrações	Özdemir e Yapar (2009)
Bentonita cálcica e outra sódica	Cu	Estático	Entre pH = 3 ~ 7 ocorre troca iônica com Na ⁺ ou Ca ²⁺	Shu-li <i>et al.</i> (2009)
Zeólita, Argila e diatomita	Cu	Estático	Adsorção de Cu ²⁺ na ordem zeólita > argila > diatomita	Sljivic <i>et al.</i> (2009)
Montmorilonita	Cd, Pb, Zn, Mn, Cu e Zn	Estático	A ordem de afinidade foi Pb ²⁺ = Cd ²⁺ < Cu ²⁺ < Zn ²⁺ < Mn ²⁺ < Ni ²⁺	Abollino <i>et al.</i> (2008)
Montmorilonita e as formas ácidas	Cu e Ni	Estático	A adsorção foi fortemente dependente do pH do meio	Bhattacharyya e Gupta (2008)
Bentonita + MnO	Cu	Estático	A presença de MnO aumentou a adsorção	Eren (2008)
Argilas minerais de Tundulu, Malauí	Cr, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb	Estático	Análises de EXAFS indicaram que as espécies de metal sobre as argilas são adsorvidas e/ou precipitadas.	Sajidu <i>et al.</i> (2008)
Montmorilonita e as formas ácidas	Cd, Co, Cu, Ni, e Pb	Estático	A adsorção da montmorilonita ácido-ativada foi maior para todos os íons de metal	Bhattacharyya e Gupta (2007)
Bentonita natural	Cu, Zn e Co	Estático	A seletividade encontrada foi Zn ²⁺ > Cu ²⁺ > Co ²⁺ .	Kubilay <i>et al.</i> (2007)

Adsorventes	Metais	Sistema	Conclusão	Referência
Bentonita natural	Cu e Zn	Estático	As isotermas foram lineares e as cinéticas descritas pelo modelo de reação de segunda ordem	Veli e Alyüz (2007)
Montmorilonita e derivados	Cu	Estático	Os processos foram endotérmicos com diminuição da energia de Gibbs.	Bhattacharyya e Gupta (2006)
Esmectitas	Cu	Estático	EXAFS e EPR revelaram acoplamentos Cu-Cu nas argilas	Strawn <i>et al.</i> (2004)
Na-bentonita e Ca-bentonita	Cu	Estático	A retenção de Cu ²⁺ foi maior com o aumento do pH	Alvarez-Ayuso e Garcia-Sanchez (2003)
Na-montmorilonita	Cu	Estático	O fator principal que influencia a taxa do processo de adsorção é a mobilidade dos cátions de Cu	El-Batouti <i>et al.</i> (2003)
Montmorilonita + dodecilsulfato de sódio	Cu	Estático	A montmorilonita modificada não mostrou aumento signficante	Lin e Juang (2002)
Argilas ácido-ativadas	Ni, Cu e Zn	Dinâmico	A dessorção destes metais com soluções ácidas foi desprezível	Vengris <i>et al.</i> (2001)
Sepiolita	Cu, Zn, Cd, Pb e Co	Dinâmico	Adsorve Cu, Zn, Cd e Pb, independente das interações, mas o Co foi menor adsorvido na presença dos outros metais.	Brigatti <i>et al.</i> (2000)
Montmorillonita, illita e beidelita	Cd, Cu, Pb, Zn e Ni	Multi-câmara	A afinidade dos metais foi Pb > Cd > Cu > Ni > Zn para beidelita, e Pb > Cd > Cu > Ni > Zn para illita e montmorillonita.	Rybicka <i>et al.</i> (1995)

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

Foram utilizados dois tipos de argilas bentoníticas, provenientes da cidade de Boa Vista – PB, sendo uma do tipo Bofe e outra do tipo Verde-lodo; fornecidas na forma bruta, isto é, não processada, pela Dolomil Ltda. Cada uma foi retirada de depósitos de tipos diferentes e avaliada pelo Engenheiro da empresa como representativas dos depósitos em questão.

As argilas Bofe e Verde-lodo foram moídas e classificadas para obtenção de diâmetro médio adequado a utilização em sistemas dinâmicos. Os materiais foram submetidos à tratamento térmico visando melhorar a sua estabilidade física e capacidade de troca iônica. A temperatura de calcinação foi definida a partir dos resultados dos ensaios termogravimétricos.

3.1.1 Reagentes e Equipamentos

Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Vetec

Acetato de Mercúrio ($(\text{CH}_3\text{OO})_2\text{Hg}$), Vetec

Ácido Nítrico (HNO_3), Merck

Hidróxido de Amônio (NH_4OH), Merck

Pipetas

Erlenmeyers

Balões e Béqueres

Micro Pipeta

Shaker com controle de Temperatura

Medidor de pH

Balança analítica

Bomba peristáltica Masterflex

Sistema de leito fixo composto por uma coluna de acrílico de 14 cm de comprimento e 1,4cm de diâmetro e mangueiras de silicone (Masterflex tamanho 14)

Coletor de frações FC 203B da Gilson

Espectrofotômetro de Absorção Atômica, Analyst 100 da Perkin Elmer

3.2 Caracterização

A caracterização da argila, especialmente para uso na remoção de metais pesados visa conhecer a variabilidade de suas propriedades. Para isso são empregadas técnicas que fornecem informações que se completam (PEREIRA, 2008). A seguir são apresentados os métodos que foram utilizados para caracterizar as argilas Bofe e Verde-lodo, naturais (brutas) e calcinadas a 500 °C.

3.2.1 Análises Térmicas: TG, DTG e DTA

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50 do Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (DTF/FEQ/UNICAMP). As condições de realização das análises foram: vazão 50 mL/min de N₂, desde a temperatura ambiente até 1000 °C e razão de aquecimento 10 °C/min. As análises térmicas por diferença de temperatura (DTA) foram realizadas em equipamento também da Shimadzu, sob as mesmas condições das termogravimetrias, sendo a alfa alumina utilizada como material de referência.

3.2.2 Composição Química: Fluorescência de Raios-X

A Fluorescência de Raios-X foi utilizada para determinação das composições químicas das argilas. As composições químicas das argilas foram determinadas por um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X da Shimadzu, empregando amostras fundidas em matriz de borato, pertencente ao Laboratório de Geoquímica da UNESP, Rio Claro, SP.

3.2.3 Estrutura Cristalina: Difração de Raios-X (DRX)

Na obtenção do DRX das argilas estudadas, bem como suas formas calcinadas, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó (diâmetro de partículas < 200 # ou 0,074 mm), compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado foi da marca Philips, modelo X'PERT com radiação K α do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 40mA, comprimento de onda 1,542 Å, tamanho do passo de 0,02 2 Θ e tempo por

passo de 1,0 s, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP).

3.2.4 Grupos Funcionais: Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas sob a forma de pastilha de KBr em comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se o método da reflectância difusa, através do equipamento Spectrum One – FT-IR, marca Perkin Elmer, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Central Analítica - IQ/UNICAMP).

3.2.5 Área Superficial e Tipos de Poros: Fisissorção de N_2 (método de BET)

A área superficial de cada tipo de argila no diâmetro médio de partículas 0,855 mm foi obtida, em triplicata, pelo método de fisissorção de N_2 na temperatura do nitrogênio líquido em ebulição e calculada pela equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller). Esta análise foi realizada em um equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser da marca Micromeritics do LEA/FEQ/UNICAMP. O tempo de equilíbrio utilizado foi de 30 segundos.

Para avaliar uma real distribuição de tamanho de poros, seleciona-se a dessorção da curva isotérmica, obtida pelo método de fisissorção de N_2 , para a análise (ROUQUEROL *et al.*, 1999). A distribuição do tamanho de poros foi estimada aplicando o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) de dessorção da curva isotérmica (BARRETT *et al.*, 1951 apud SLJIVIC *et al.*, 2009).

3.2.6 Estrutura Morfológica de Superfície: Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras, no diâmetro médio de partículas 0,855 mm, foram recobertas com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) por um metalizador e fixada no porta-amostra por uma fita adesiva de carbono. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo LEO 440i do LRAC/FEQ/UNICAMP.

3.2.7 Estrutura de Poros: Porosimetria de Mercúrio

Esta análise foi efetuada em porosímetro da marca Micromeritics, modelo 9400 no LCPP do DTF/FEQ/UNICAMP. Adotou-se nas fases de baixas e altas pressões, pressão de evacuação de 50.000 μmHg , tempo de evacuação de 60 min e tempo de equilíbrio de 30 segundos.

3.2.8 Densidade: Picnometria a gás Hélio

Esta análise foi desenvolvida com equipamento Accupyc 1330, da marca Micromeritics, à temperatura de 31°C e taxa de equilíbrio 0,0050 psig/min no LCPP do DTF/FEQ/UNICAMP.

3.2.9 Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS)

Neste trabalho, as medidas foram realizadas na linha de luz D04B - XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com as seguintes especificações técnicas: Fonte de luz: ímã defletor D04B (15°), $\alpha_y = 0,222$ mm; Feixes na amostra (dimensões e fluxo): vertical : 0,5 - 1,5 mm e horizontal : 1,0 - 10,0 mm, Fluxo na amostra: 3×10^9 fótons/(s.mrad.100mA) 6 keV; Monocromador: cristal sulcado de silício Si(111) ($2d = 6,271$ Å): 3 000 - 12 000 eV, Si(220) ($2d = 3,840$ Å): 5 000 - 24 000 eV; Resolução em energia ($E/\Delta E$): 5.000 - 10.000; Detectores: câmaras de ionização, detector de elétrons em atmosfera de He, cintilador para altas contagens, detector de estado sólido Si(Li), detector de estado sólido Ge (15 elementos); Facilidades experimentais: criostato com circuito fechado de He : 8K - 300 K criostato/forno : 80K - 700 K, Potenciostato para eletroquímica *in-situ*.

Essas medidas foram feitas em triplicata para cada tipo de argila calcinada contendo metal. Também foram realizadas medidas em triplicata dos compostos padrões (óxido de mercúrio e óxido de cobre), os quais foram filtrados e compactados sob a forma de finas pastilhas.

Para o tratamento dos dados de EXAFS foi analisada inicialmente uma amostra padrão, cujos dados estruturais são conhecidos. A função EXAFS, $\chi(k)$, foi extraída apenas das oscilações do espectro bruto da medida de EXAFS, onde k é o módulo do vetor de onda. Com o sinal $\chi(k)$, foi realizada a transformada de Fourier, obtendo-se a função radial, que se aproxima da distribuição dos átomos vizinhos em torno do átomo central absorvedor. Os picos dos gráficos

obtidos através da transformada de Fourier correspondem a uma esfera de coordenação, de um determinado átomo ou diferentes átomos ligados aos grupos funcionais da argila. Os dados de EXAFS foram analisados utilizando o software ATHENA[®], que possibilitou a realização dos procedimentos já descritos.

3.3 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Para determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi utilizado um espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 100 do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da Faculdade Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP), para obtenção da concentração de sódio em solução durante o processo.

As análises de CTC em triplicata foram realizadas com as amostras de argila Bofe e Verde-lodo, naturais e calcinadas a 500 °C. Essas amostras foram submetidas ao procedimento de troca catiônica por sódio, utilizando-se carbonato de sódio, filtradas e secas em estufa a 105 °C por 24 horas. Posteriormente os íons Na⁺ foram deslocados por NH₄⁺ (LANGE, 1973) de uma solução de acetato de amônio 3M posta em contato sob agitação por 12 horas. A dispersão foi centrifugada, a concentração de sódio na fase fluida foi medida por absorção atômica e a partir dela determinada a CTC da amostra.

Troca com sódio: Baseada em Pereira (2008)

- 20 g de argila em 480 mL de água destilada (dispersão 4%)
- agitação por 20 minutos
- adição de 100 meq de carbonato de sódio/100 g de argila
- manter sob agitação e aquecimento até ebulição
- após ebulição deixar agitando por mais 20 min para resfriar
- filtrar ao vácuo
- lavar com 4 L de água deionizada para retirar o excesso de carbonato de sódio
- secar em estufa a 105 °C por 24 h

Troca com amônio:

- em 2,5 g da argila sódica seca e adicionar 100 mL de acetato de amônio 3M
- agitar por 12 h
- centrifugar o sobrenadante e medir conteúdo de Na^+ da solução

Para determinação da CTC foi utilizada a seguinte expressão:

$$\text{CTC} = \frac{C_{\text{Na}^+} \cdot V_{\text{NH}_4^+}}{10 \cdot m \cdot f} \quad (3.1)$$

em que,

CTC – Capacidade de Troca de Cátions [meq/100 g de argila]

C_{Na^+} – concentração de Na^+ medida por absorção atômica [mg/L]

$V_{\text{NH}_4^+}$ – volume de acetato de amônio 3M [mL]

m – massa da amostra [g]

f – fator de conversão do sódio para equivalentes = 23 g de sódio por equivalente

3.4 Teste de Expansão

A expansão de uma argila que contém sódio foi medida (FOSTER, 1953) colocando-se 1,0 g de argila passada em peneira com abertura 200 *mesh* ou 0,074 mm em 100 mL de água destilada em uma proveta, sem agitação; o volume da argila expandida foi medido em mL após 24 horas de repouso à temperatura ambiente.

3.5 Determinação do pH_{zpc} das Argilas

O pH no qual as cargas superficiais de um sólido em suspensão é zero, pH_{zpc} , é calculado para amostras sólidas utilizando a metodologia de titulações potenciométricas apresentada por Kummert e Strumm (1980) e Sigg e Strumm (1981) apud Davranche *et al.* (2003).

A titulação foi iniciada com a medida da f.e.m da célula contendo 10 g de sólido em 100 mL de 0,1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ como o eletrólito e após esperar 10 min por um pH de equilíbrio, adiciona-se depois incrementos da solução titulante. É anotado um conjunto de dados de pH de 3 a 11. Assim, uma suspensão é titulada com 0,3 M CH_3COOH e outra com 0,25 NH_4OH .

Neste trabalho para determinação de pH_{zpc} foi utilizado eletrodo de vidro como eletrodo indicador e um pH-metro da marca OAKTON.

A carga superficial do sólido, S em unidade de mol/g, foi obtida pela Equação 3.2

$$S = \frac{C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{C_m} \quad (3.2)$$

em que, C_a e C_b são as concentrações (mol/L) de ácido e base corrigidas respectivamente e C_m é a concentração de sólido em suspensão (g/L).

Para adição de CH_3COOH ou adição de NH_4OH , a carga S pode ser expressa pelas Equações 3.3 e 3.4

$$S = \frac{C_a - [\text{H}^+]}{C_m} \quad (3.3)$$

$$S = \frac{[\text{OH}^-] - C_b}{C_m} \quad (3.4)$$

A densidade de carga foi calculada com os valores de S divididos pelas áreas de BET de cada material e multiplicando este valor pela constante de Faraday, que segundo o CODATA (2006) o melhor valor estimado para esta constante é 96.485,3399 Coulomb/mol. Assim o valor do pH_{zpc} do sólido é o pH onde a curva cruza o eixo x (densidade de carga = 0).

3.6 Especificação Metálica

Diagramas de especiação de cobre e mercúrio em função do pH foram simulados usando os programas Hydra e Medusa (PUIGDOMENECH, 2004) para se conhecer as diferentes espécies em meio aquoso. Estes diagramas foram construídos nas concentrações máximas de espécies químicas iônicas nos ensaios de remoção. A especiação foi realizada considerando as razões estequiométricas dos sais de metal utilizados.

Deve-se salientar que estes diagramas de especiação foram feitos considerando somente as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH, força iônica), embora as propriedades do sólido (forma, carga, massa, etc) influenciem na especiação metálica. Assim, os diagramas de especiação simulados podem não refletir a situação real, quando os íons metálicos (Cu e Hg) estão em contato com as argilas calcinadas.

3.7 Soluções de Cobre e Mercúrio

As soluções de cobre e mercúrio utilizadas neste trabalho foram preparadas pela dissolução dos sais nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e acetato de mercúrio ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$), respectivamente, ambos da marca Vetec, em água destilada e deionizada. As concentrações de cobre e mercúrio nas soluções foram expressas em termos de mmol/L.

3.8 Ensaio de Remoção em Sistema Estático

No método estático ou de banho finito, a avaliação da cinética de remoção dos íons de cobre ou mercúrio, pelas argilas propostas, naturais e calcinadas, foi realizada em frascos *erlenmeyers* de 125 mL, contendo 100 mL de solução de metal e 1 grama de argila com diâmetro médio de partículas de 0,855 mm. Foram realizados testes cinéticos para cada íon individual com concentrações 1,57 mmol/L de cobre e 0,25 mmol/L de mercúrio.

Os frascos foram mantidos na temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$), sob agitação constante de 150 rpm em um *Shaker* com controle de temperatura e agitação. Alíquotas de 4 mL da solução foram retiradas utilizando uma pipeta automática em intervalos de tempo predeterminados, tomando-se cuidado para que o volume retirado não ultrapassasse 8 % do volume total, porque caso contrário a concentração seria influenciada pela redução do volume. As alíquotas foram centrifugadas, diluídas e analisadas, em relação aos íons originalmente presentes na solução inicial, no espectrofotômetro de absorção atômica.

A concentração do íon metálico (q), em cada instante de tempo foi obtida pela Equação 3.5

$$q(t) = \frac{V}{m}(C_0 - C(t)) \quad (3.5)$$

em que, C_0 é a concentração inicial do íon metálico na solução, em mmol/L, $C(t)$ é a concentração do íon metálico na solução, em mmol/L, no instante de tempo t , em minutos, V é o volume da solução, em mL, no *erlenmeyer* e m a massa de argila seca, em gramas.

A percentagem de remoção (%Rem) foi calculada pela Equação 3.6

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (3.6)$$

em que, C_e é a concentração do íon metálico na solução, em mmol/L, no tempo de equilíbrio.

O pH da solução foi definido a partir da especiação metálica ($\approx 4,5$). Para ajustar o pH foi adicionado sempre que necessário ácido nítrico e/ou hidróxido de amônio a 0,1M, antes dos ensaios no banho. Os valores de pH foram medidos em um pH-metro da marca OAKTON.

Os modelos cinéticos testados foram de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de difusão intrapartícula, descritos pelas Equações 2.3, 2.5 e 2.7, respectivamente. Os ajustes de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram obtidos por regressão não linear. O modelo de difusão intrapartícula foi ajustado por regressão linear.

3.9 Estudos de Equilíbrio em Banho Finito

As isotermas de equilíbrio foram obtidas nas temperaturas de 273, 323 e 348 K, além das isotermas obtidas na temperatura ambiente. Os experimentos em sistema estático foram realizados em *Shaker* em frascos *erlenmeyer* de 125 mL, contendo um grama de argila em 100 mL de solução de diferentes concentrações do metal. Os frascos foram mantidos sob agitação constante a 150 rpm, o tempo de duração do ensaio foi em torno de 5 horas para as soluções de cobre e cerca de 24 horas para as soluções de mercúrio. Os tempos de duração dos ensaios de equilíbrio foram determinados a partir dos testes cinéticos realizados em banho finito e o pH das soluções conservado em torno de 4,5 utilizando ácido nítrico e/ou hidróxido de amônio a 0,1M.

Ao final dos ensaios, a fase líquida foi separada da argila através de centrifugação. As concentrações, inicial e de equilíbrio das espécies metálicas na solução foram determinadas por absorção atômica. A concentração de equilíbrio do íon metálico retido pelo material argiloso foi calculada pela Equação 3.5.

Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) no ajuste aos dados de equilíbrio, descritos pelas Equações 2.8, 2.11 e 2.12, respectivamente. Os ajustes de Langmuir e Freundlich foram obtidos por regressão não linear. O modelo D-R foi ajustado por regressão linear.

3.10 Remoção e Eluição em Argila Calcificada no Sistema Dinâmico

3.10.1 Vazão de Operação da Coluna de Leito Fixo

Os ensaios em sistema dinâmico foram realizados em uma coluna de acrílico, ilustrada na Figura 3.1, encamisada, com 1,4 cm de diâmetro interno e 14,0 cm de altura.

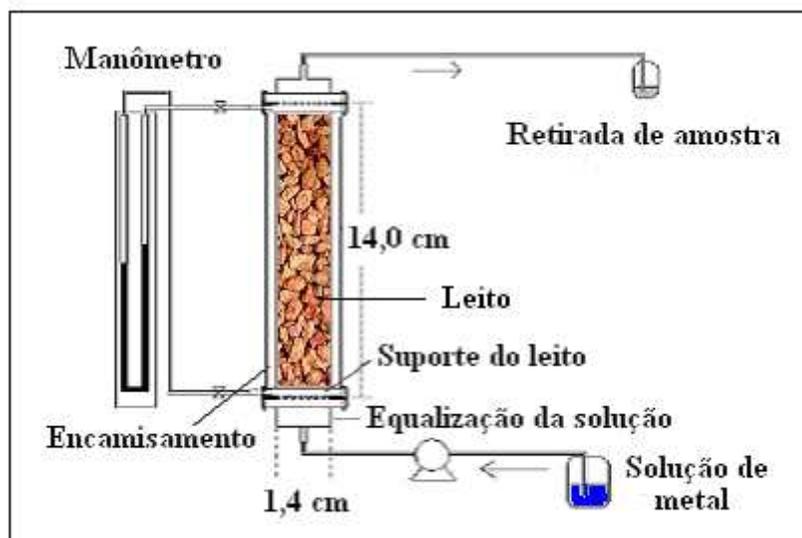


Figura 3.1 – Módulo experimental.

A argila calcinada, com diâmetro médio de partículas de 0,855 mm, foi depositada no interior da coluna e colocada em contato com água deionizada por 2 horas. As soluções de alimentação contendo a espécie metálica de interesse, no caso cobre, mercúrio, eram alimentada à base da coluna previamente inundada com água deionizada, utilizando uma bomba peristáltica (Masterflex), numa vazão constante. A vazão de operação nos ensaios variaram em 2, 3, 4, 5 e 6 mL/min, mantendo-se constante as concentrações de alimentação de cobre e mercúrio em 1,57 e 0,25 mmol/L, respectivamente.

O pH das soluções de alimentação foi 4,5 e 3,0 para o cobre e o mercúrio respectivamente, sendo sistematicamente medido e corrigido, quando necessário pela adição de gotas de ácido nítrico 1 M ou hidróxido de sódio 1 M até o valor desejado.

As amostras de efluentes da coluna eram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos, por um coletor de fração (FC203 *Fraction Collector*), e a concentração da espécie metálica, em cada amostra era determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

Após a exaustão, o leito de argila era lavado com água deionizada, à mesma vazão em que era realizado o ensaio de remoção. Essa água de lavagem após os ensaios tinha o objetivo de arrastar a solução de metal dos interstícios do leito. Amostras desta solução residual eram analisadas no equipamento de absorção atômica, para determinação da presença de metais, tendo sido observado a ausência de traços dos metais, após a saída da solução. Este procedimento foi efetuado para todos os ensaios.

Geankoplis (1993) apresentou um método simplificado para o cálculo do comprimento da zona de transferência de massa (ZTM). Inicialmente é necessário calcular os tempos equivalentes às quantidades, útil (q_u) e total (q_t) removidas pela coluna. Considerando o ponto de ruptura como a coordenada (C_{pr}, t_b), na qual t_b corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação e realizando um balanço de massa na coluna, o tempo equivalente à q_u do leito (t_u) pode ser calculado pela Equação 3.7:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.7)$$

em que, $C|_{z=L}$ é a concentração do metal em solução na saída da coluna e C_0 é a concentração de alimentação na coluna, ambas em mmol/L.

A integral sob a curva $(1-C|_{z=L}/C_0)$ é proporcional à área apresentada na Figura 3.2 até o ponto t_b .

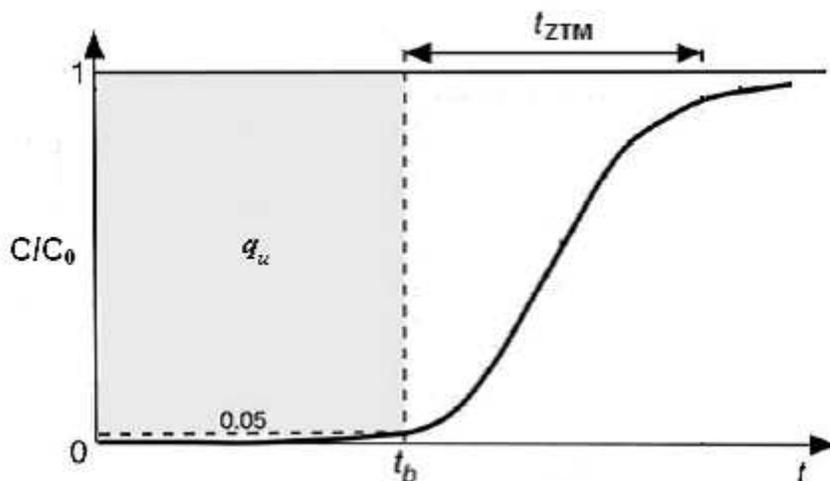


Figura 3.2 - Curva de ruptura.

Da mesma forma, o tempo equivalente à quantidade de íons metálicos, q_t , se todo o leito estiver em equilíbrio com a alimentação (t_e) pode ser calculado pela Equação 3.8:

$$t_e = \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.8)$$

em que, t é o tempo de exaustão do leito, em minutos.

A integral sob a curva $(1-C|_{z=L}/C_0)$ é proporcional à área acima da curva apresentada na Figura 3.2 até o ponto de saturação ($C/C_0 = 1, t$)

A razão entre t_u e t_e , τ , é uma fração do comprimento total do leito (Ht), chamada altura útil (Hu) do leito e dada pela Equação 3.9:

$$H_u = \tau \cdot H_t \quad (3.9)$$

Sendo,

$$H_t = H_u + ZTM \quad (3.10)$$

em que, ZTM corresponde à zona de transferência de massa, é a diferença entre a altura total (Ht) e útil (Hu) do leito e pode ser calculada pela substituição da Equação 3.9 na Equação 3.10.

$$ZTM = (1 - \tau) \cdot H_t \quad (3.11)$$

Pelo balanço de massa na coluna e a partir das curvas de ruptura obtidas até a saturação do leito, a quantidade de metal retida no leito (q_t) é calculada pela Equação 3.12:

$$q_t = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.12)$$

em que, Q é a vazão de operação do sistema, em mL/min e m a massa de argila seca, em gramas.

Assim, a quantidade de metal retida no leito até o ponto de ruptura (q_u) é calculada de acordo com a Equação 3.13:

$$q_u = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.13)$$

A porcentagem de remoção no leito (%RL) foi obtida considerando a fração de metal em solução que ficou retida no sólido de todo efluente que foi utilizado no processo até a saturação do leito.

3.10.2 Reprodução dos Dados da Coluna e Ensaios de Equilíbrio

Os ensaios em leito fixo foram reproduzidos cinco vezes em fluxo ascendente e uma vez em fluxo descendente, para remoção do cobre utilizando a argila Bofe calcinada, na vazão de 4 mL/min. Para a argila Verde-calcinada foram realizados experimentos de remoção do cobre, na vazão de 3 mL/min, em triplicata com fluxo ascendente, e um experimento em fluxo descendente. Nestes ensaios de remoção a concentração de alimentação de cobre foi 1,57 mmol/L, diâmetro médio de partículas 0,855 mm e temperatura ambiente.

As isotermas foram obtidas a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura até a completa saturação do leito. Os dados de equilíbrio em coluna de leito fixo, na temperatura

ambiente, foram obtidos variando a concentração de alimentação do cobre na coluna. A concentração de cobre variou em valores abaixo de 1,57 mmol/L, mantendo-se constante as vazões em 4 e 3 mL/min para as argilas calcinadas, com diâmetro médio de partículas 0,855 mm, Bofe e Verde-lodo, respectivamente.

3.10.3 Eluição

A recuperação das argilas calcinadas e saturadas de cobre é necessária para se avaliar a sua reutilização no processo e a condição de seu descarte. Os ânions cloretos, Cl^- , em contato com os cátions metálicos de Cu^{2+} ou Hg^{2+} formam um composto de baixa dissociação em água. Desta forma, os eluentes para extrair os íons Cu^{2+} ou Hg^{2+} , das argilas calcinadas, depois do processo de remoção, devem conter Cl^- , para que este possa formar moléculas estáveis de CuCl_2 ou HgCl_2 , solúveis em água. O pH destes eluentes não deve permitir a alcalinização das argilas no leito, para que na remoção seguinte não ocorra precipitação química dos metais pesados. Assim foram escolhidos como eluentes NaCl 1% ($\approx 0,17$ M), HCl 0,1 M e água salina, coletada na praia da Enseada – Guarujá – SP. O uso de um eluente ácido garante que, o processo de remoção ou eluição, se realizem numa faixa de pH onde as espécies químicas são íons metálicos, por isso, o NaCl e a água salina tiveram o pH ajustado para 3, com adição de HCl 1 M. A água salina foi escolhida por causa de sua concentração natural de cloretos, aproximadamente 0,54 M e por possibilitar reduzir o custo do processo. As vazões de operação utilizadas durante as eluições foram as mesmas durante a remoção, ou seja, 4 e 3 mL/min para as argilas calcinadas Bofe e Verde-lodo, respectivamente.

As curvas de eluição relativas a dessorção dos metais das argilas calcinadas, foram obtidas em sistema dinâmico, nas mesmas vazões em que se realizou a remoção, sendo avaliadas com relação à quantidade eluída de metal. Esta quantidade foi calculada integrando a curva de eluição. A área abaixo da curva multiplicada pela vazão de alimentação por grama de argila calcinada fornece a quantidade de metal eluída (VOLESKI *et al.*, 2003):

$$q_{el} = \frac{Q}{m} \int C_{el} . dt \quad (3.14)$$

A porcentagem de eluição foi determinada considerando a quantidade total de remoção (q_t) como sendo 100% do metal a ser extraído da argila.

3.10.4 Remoção com Argilas Modificadas

Em função da alteração significativa na capacidade de remoção do cobre, por causa da eluição com o NaCl 1% e a água salina (pH 3), foi realizado um estudo de modificação química. Assim, a argila Bofe calcinada foi tratada em leito com NaCl 1% (pH 3), antes de qualquer outro processo e logo após a lavagem com água deionizada foi realizada a remoção do cobre. Para comparação com este estudo, sobre a modificação química, realizou-se também, a transformação da argila Bofe natural em sua forma sódica antes da calcinação, segundo o fluxograma apresentado na Figura 3.3.

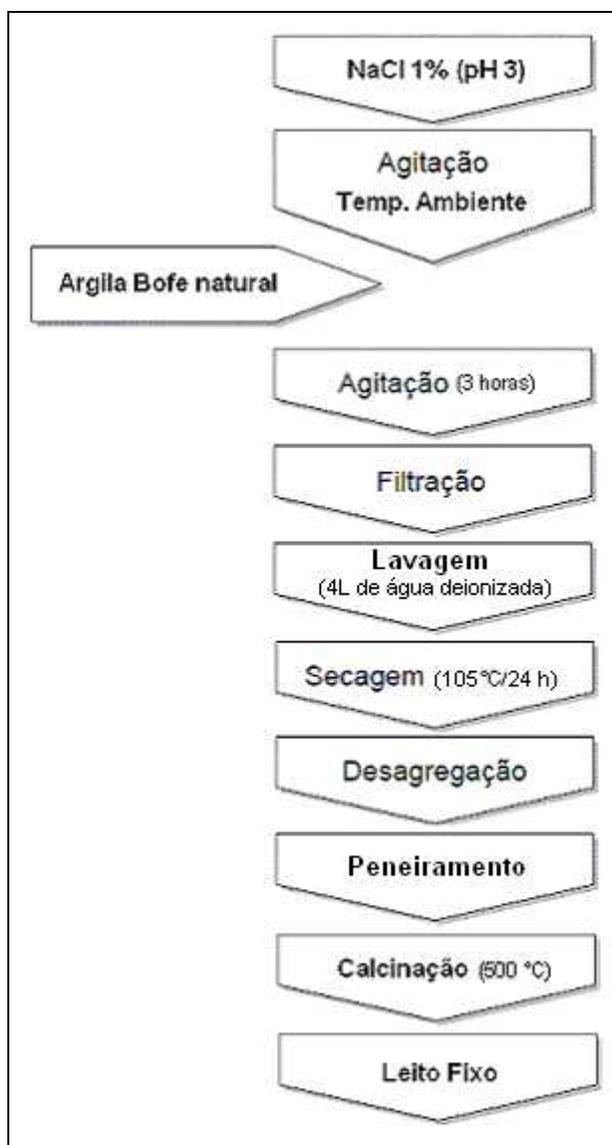


Figura 3.3 – Fluxograma de preparação de argilas sódicas.

3.10.5 Remoção Binária

Foram realizados ensaios de remoção com a mistura dos íons cobre e mercúrio, nas concentrações de 1,57 e 0,25 mmol/L, respectivamente. Estes ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente e nas vazões de 4 e 3 mL/min, para as argilas calcinadas Bofe e Verde-lodo, respectivamente, ambas com diâmetro médio de partículas 0,855 mm.

3.11 Determinação da Porosidade do Leito

A porosidade do leito, ε_L , foi determinada pela medida do volume de vazios (volume de água destilada necessário para preencher o leito). O esgotamento da solução era realizado na parte inferior da coluna. A porosidade do leito foi calculada a partir da seguinte equação:

$$\varepsilon_L = \frac{V_V}{V_L} \quad (3.15)$$

em que, V_V é o volume de vazios do leito e V_L é o volume do leito, ambos em mL.

3.12 Modelagem Matemática

O modelo de Bohart e Adams que tem solução analítica foi utilizado para descrever o comportamento do leito fixo das argilas calcinadas na remoção de cobre, a partir dos dados experimentais, no caso a solução apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Equações do modelo de Bohart e Adams.

Taxa de Remoção	Solução	Autor
$\frac{\partial q}{\partial t} = kC(q_s - q)$ <i>(quasichemical)</i>	$\frac{C}{C_0} = \frac{e^\tau}{e^\tau + e^\xi - 1}$ $\tau = kC_0 \left(t - \frac{z}{v} \right), \xi = \frac{kq_0 z}{v} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right)$	Bohart e Adams (1920) apud Ruthven (1984)

em que, z é a altura do leito, v a velocidade do fluxo, ε_L a porosidade do leito e t o tempo.

O modelo de Bohart e Adams é mais apropriadamente usado para descrever as curvas de ruptura de adsorção de solutos monocomponentes.

Para cada curva foram encontrados os parâmetros k e q_0 , representando a constante da taxa de remoção *quasichemical* e a concentração de cobre no sólido no instante de tempo zero da eluição, respectivamente. O *Statistica* foi utilizado como ferramenta computacional no ajuste dos parâmetros do modelo a partir dos dados experimentais de ruptura.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Argilas Bofe e Verde-Lodo

Características como composição química, cristalinidade, capacidade de troca catiônica, desagregação, porosidade, distribuição de tamanho de poros, morfologia e área superficial foram determinadas utilizando diferentes técnicas de análises. Foram avaliadas também as influências de variáveis como o pH e temperatura na estrutura das argilas, uma vez que poderia ocorrer perda de constituintes e modificações na resistência mecânica, estrutura de poros e área superficial, entre outras. Estas alterações visam melhorar a potencialidade do adsorvente para aplicação na remoção de íons metálicos em sistema dinâmico.

4.2 Decomposição Térmica

Os resultados das análises térmicas de TG, DTG e DTA das argilas naturais são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2.

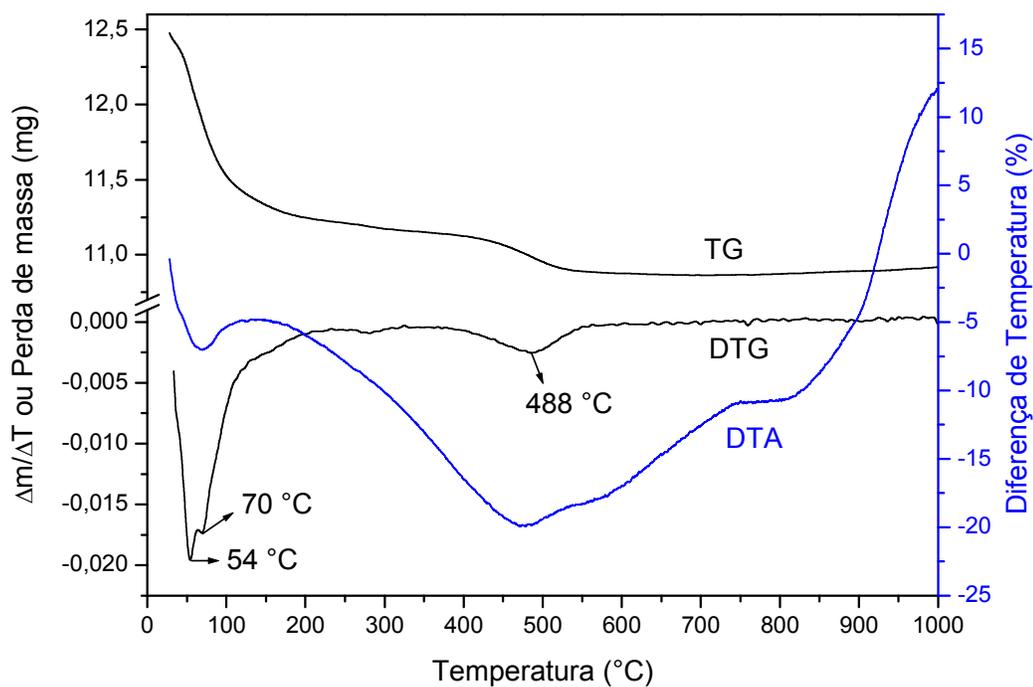


Figura 4.1 – Análises TG, DTG e DTA da argila Bofe natural.

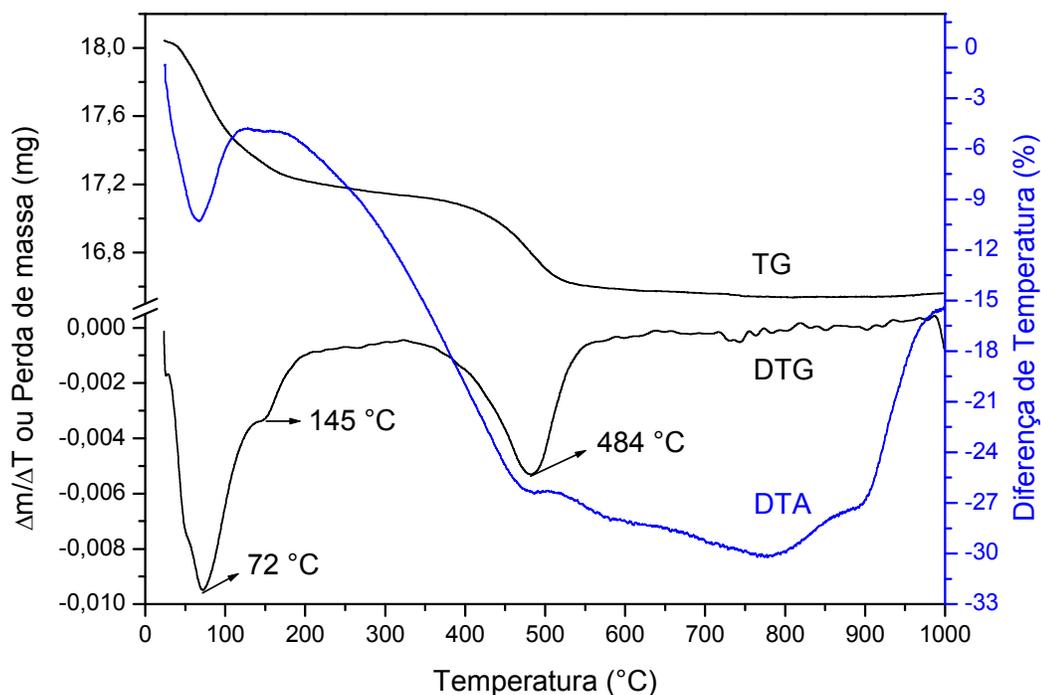


Figura 4.2 – Análises TG, DTG e DTA da argila Verde-lodo natural.

As curvas obtidas para as duas argilas naturais são similares, o que indica que estes materiais pertencem a uma mesma camada geológica. As curvas apresentam uma perda endotérmica de umidade e de água interlamelar que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C. Os picos endotérmicos que aparecem na faixa de 400 a 600 °C são referentes a perda de hidroxilas, nas esmectitas (SOUZA SANTOS, 1992). A partir desta análise determinou-se a temperatura de 500 °C para a calcinação dos adsorventes, pois se verifica a desidroxilação das argilas naturais abaixo desta temperatura. A desidroxilação é interessante para o processo de remoção de metais pesados, porque as argilas adquirem caráter ácido evitando a precipitação dos metais.

4.3 Composição Química

Embora a análise química não permita uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila, ela fornece dados fundamentais que são de grande utilidade industrial e científica (SOUZA SANTOS, 1992). A Fluorescência de Raios-X (FRX) forneceu uma análise química completa das amostras, conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Análises químicas das argilas Bofe e Verde-lodo

Argilas	Composição (%)											
	P. F.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	Soma
Bofe nat	7,09	70,10	13,64	0,63	5,44	0,31	2,08	0,58	0,16	0,01	0,03	100,06
Bofe calc	3,77	69,03	14,28	0,57	6,94	0,46	4,50	0,24	0,15	0,01	0,04	100,00
Verde nat	8,72	54,29	19,71	1,30	9,27	0,76	3,30	0,64	1,94	0,03	0,06	100,01
Verde calc	4,38	54,13	19,36	0,93	15,14	0,48	4,13	0,27	1,08	0,05	0,05	99,99

P. F. – Perda ao fogo

4.3.1 Perda ao Fogo (P. F.)

A perda ao fogo é, mormente, devido às águas de coordenação intercaladas, de coordenação, à água de hidroxilas dos argilominerais e também hidróxidos existentes, tais como Al(OH)₃ e Fe(OH)₃. Todavia, os componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos, quando presentes, são incluídos nesta determinação.

4.3.2 SiO₂

O conteúdo de SiO₂ obtido pela análise química é devido a silicatos e à sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre é proveniente de quartzo (variedade cristalina), opala (variedade amorfa), ágata e calcedônia (variedade criptocristalina), e ácidos silícicos amorfos.

4.3.3 Al₂O₃

O alumínio existente numa argila está em sua maior parte, combinado formando os argilominerais. De acordo com os teores de Al₂O₃ determinados, as argilas são chamadas de sílica-aluminosa segundo as normas da ABNT.

4.3.4 TiO₂

Óxido de titânio ocorre em quase todas as argilas, porém, em quantidades baixas de TiO₂ (em torno de 1%) não há praticamente alteração nas propriedades tecnológicas da argila (WILDER e DODD, 1953 apud SOUZA SANTOS, 1992).

4.3.5 Fe_2O_3

Hematita, magnetita, limonita, lepidocrocita, geotita e pirita são os minerais de ferro mais frequentemente encontrados nas argilas e seus efeitos se fazem sentir principalmente na alteração da cor da argila calcinada. Argilas livres de óxidos de ferro, quando calcinadas, dão um produto de cor branca; com 1% de óxidos, a argila se torna amarela e a cor tende a se intensificar com porcentagens maiores (SOUZA SANTOS, 1992). É o caso das argilas Bofe e Verde-lodo, em que o ferro se apresenta em maior porcentagem na argila Verde-lodo e após a calcinação esta adquire cor mais escura que a argila Bofe calcinada, como mostra a Figura 4.3.



Figura 4.3 – Mudança da cor após a calcinação.

4.3.6 CaO e MgO.

A presença de cálcio, principalmente em argilas montmoriloníticas, é, geralmente, na forma de cátion trocável, se não estiverem presentes a calcita, dolomita e a gipsita. Os teores de MgO são um indício da presença de argilomineral montmorilonítico.

4.3.7 Na₂O e K₂O.

Estes álcalis encontrados nas argilas são quase que totalmente devido a feldspato ou cátions trocáveis. São fundamentais para a remoção de íons metálicos governada pela troca iônica. De acordo com a composição química obtida por FRX as argilas Bofe e Verde-lodo naturais são policatiônicas e esta propriedade não se altera com a calcinação (Tabela 4.1).

4.4 Estrutura Cristalina

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam as curvas de difração de raios-X, obtidas pelo método do pó, das amostras Bofe e Verde-lodo naturais e calcinadas a 500 °C.

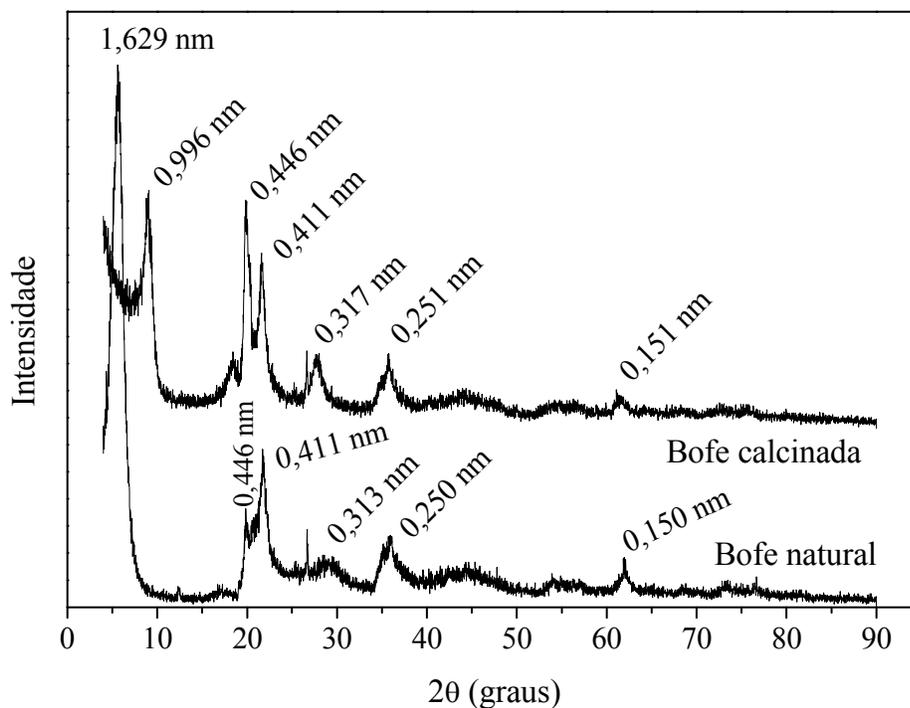


Figura 4.4 – Difratogramas das amostras Bofe natural e calcinada.

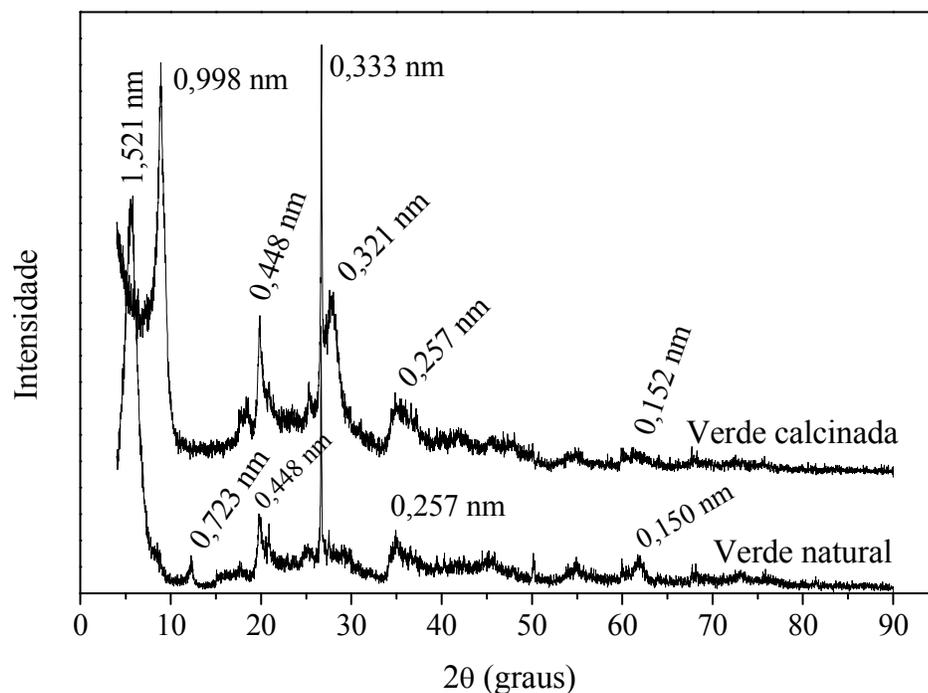


Figura 4.5 - Difratoigramas das amostras Verde-lodo natural e calcinada.

Verifica-se que as amostras naturais evidenciam a intensidade mais alta dos picos característicos de argilas do tipo esmectítico e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo (GOMES, 1988). As quatro argilas apresentam o pico correspondente à distância interplanar $d_{(001)}$, cujos resultados de espaçamento das amostras calcinadas a 500 °C são em média de 0,997 nm. Em relação às amostras naturais (Figuras 4.4 e 4.5), as amostras calcinadas apresentaram redução da $d_{(001)}$, indicando que a calcinação ocasiona mudanças nas camadas interlamelares das argilas.

A amostra Verde-lodo natural apresentou pico na região de 0,723 nm, tendo, assim argilominerais cauliníticos na amostra, que não foram detectados após a calcinação. Em ambas argilas observa-se ainda a presença de outros picos nas faixas: 0,45 e 0,41 nm correspondentes a esmectita; 0,32 e 0,25 nm correspondentes ao quartzo e 0,15 nm correspondente à distância basal $d_{(060)}$ evidenciando que as esmectitas são dioctaédricas (BRINDLEY e BROWN, 1980).

4.5 Grupos Funcionais

Os espectros na região do infravermelho das argilas são apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7.

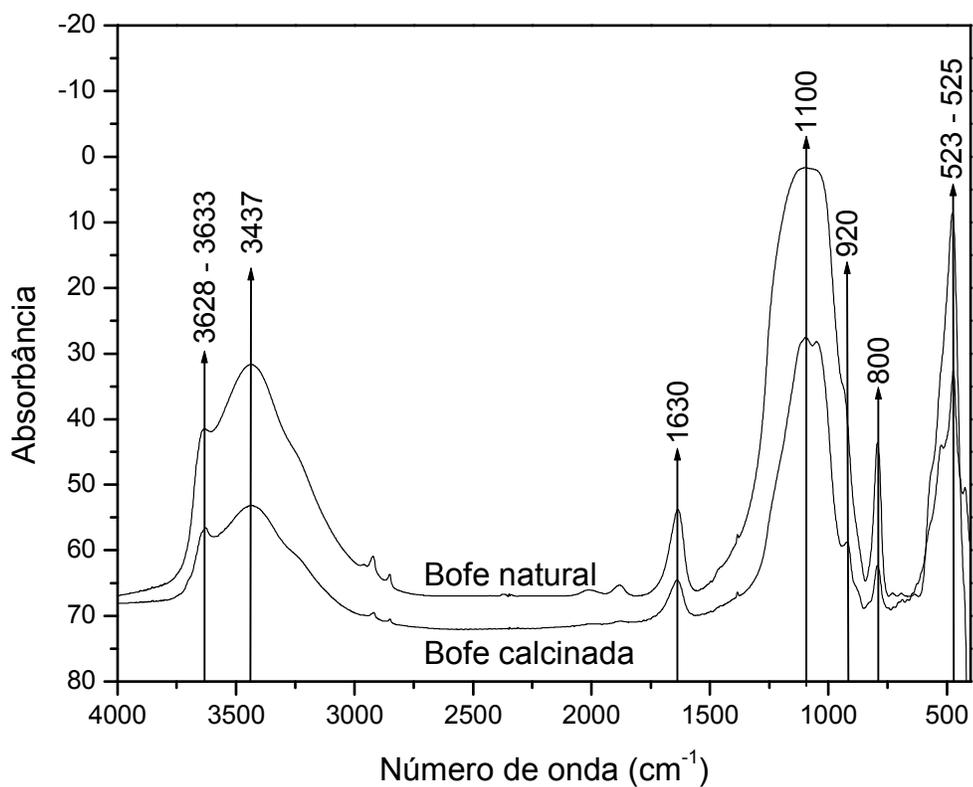


Figura 4.6 – Espectroscopia na região do infravermelho da argila Bofe natural e calcinada.

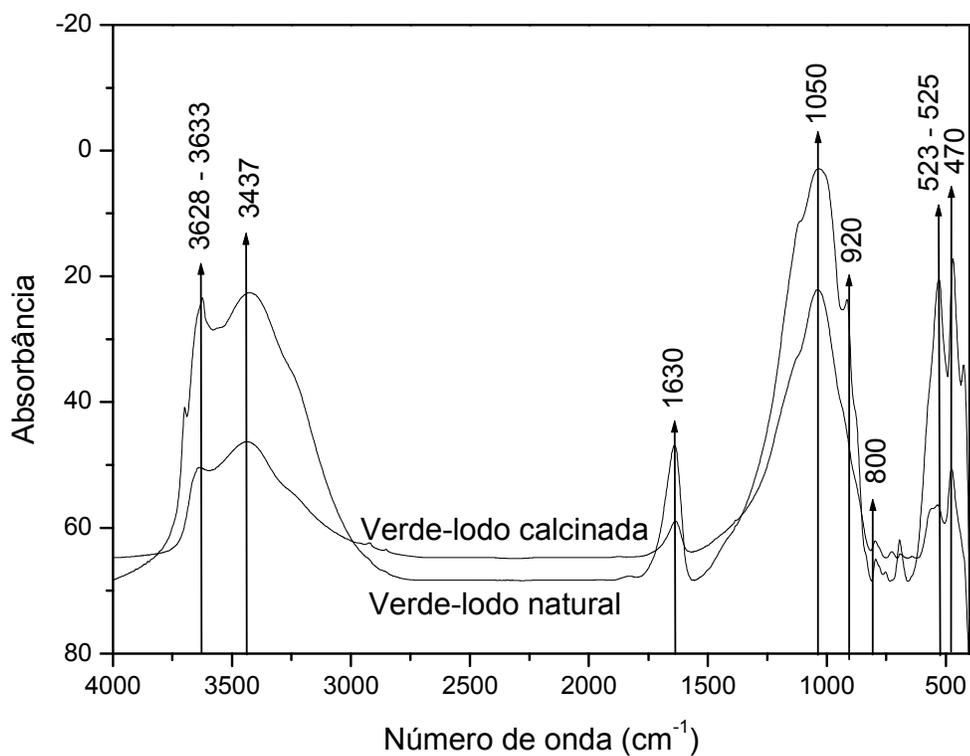


Figura 4.7 – Espectroscopia na região do infravermelho da argila Verde-lodo natural e calcinada.

Nos espectros na região do infravermelho das argilas, verifica-se, segundo Luvison *et al.* (2009), Zhang *et al.* (2003) e Bala *et al.* (2000), que o aparecimento de:

- Bandas em torno de 3450 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} estão associadas com as vibrações de estiramento do grupo O-H.
- Bandas compreendidas entre $3633 - 3628\text{ cm}^{-1}$ são referentes à combinação de vibrações simétricas e antissimétricas do O-H da molécula de água.
- Os picos característicos da ligação Si-O são frequentes na faixa de $1100 - 1040\text{ cm}^{-1}$ e $523 - 525\text{ cm}^{-1}$.
- As camadas octaédricas são frequentes nas faixas de 920 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e na faixa de 530 a 470 cm^{-1} .

A presença destes picos, em todas as argilas indica características de argilas do tipo esmectítico, estando em conformidade com os difratogramas de raios-X. As curvas espectrográficas na região do infravermelho mostram que com o tratamento térmico, as bandas e os picos, referentes ao estiramento das ligações listadas, foram reduzidos.

4.6 Propriedades do Sistema Argila em Solução Aquosa

Os resultados das propriedades determinadas foram obtidos considerando principalmente o uso das argilas no sistema de remoção de metais (íons Cu^{2+} e Hg^{2+}) em solução aquosa em equipamento leito fixo.

4.6.1 pH das dispersões

O pH das dispersões formadas pelas argilas naturais e calcinadas foi medido diretamente, onde um grama de cada argila foi disperso em 100 mL de água deionizada. Os resultados dos ensaios encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – pH das dispersões formadas pelo sistema argila + água

Argila em suspensão	pH Medido
Bofe natural	$7,78 \pm 0,01$
Bofe Calcinada	$4,27 \pm 0,01$
Verde-lodo natural	$8,16 \pm 0,01$
Verde-lodo Calcinada	$4,19 \pm 0,01$

O pH de uma argila resulta, em parte, da natureza dos íons trocáveis presentes. De acordo com a composição química obtida por FRX (Tabela 4.1) os íons trocáveis das argilas Bofe e Verde-lodo são cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, que conferem pH alcalino às dispersões formadas pelas argilas naturais.

4.6.2 Capacidade de troca catiônica

Os resultados da CTC das argilas naturais e calcinadas encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas

Amostra	CTC (meq/100g)
Bofe natural	93,333 ± 5,739
Bofe Calcinada	55,652 ± 4,26
Verde-lodo natural	87,537 ± 2,459
Verde-lodo Calcinada	47,826 ± 2,459

As argilas esmectíticas da Paraíba apresentam geralmente valores de CTC entre 50 e 90 meq/100 g de argila (GRIM, 1968 apud SOUZA SANTOS, 1992). Os valores relativamente altos de CTC das argilas naturais indicam que os argilominerais possuem um alto nível de substituições isomórficas. Por outro lado as esmectitas calcinadas a 500 °C têm sua capacidade de troca de cátions drasticamente reduzida em relação à CTC das argilas naturais.

4.6.3 Expansão em água

Devido à presença do sódio (Tabela 4.1), as argilas naturais em meio aquoso adsorvem continuamente várias camadas de moléculas de água, expandindo e aumentando de volume. A partir dos testes de expansão em água verificou-se que as argilas Bofe e Verde-lodo naturais expandem aproximadamente 2,5 vezes o seu volume original, como mostra a Figura 4.8.



Figura 4.8 – Expansão das argilas Bofe e Verde-lodo naturais.

As formas calcinadas dessas argilas não expandem tanto em contato com a água como mostra a Figura 4.9. Segundo Foster, 1953 apud Souza Santos, 1992 quanto maior o número de átomos de magnésio e de ferro em substituições na camada octaédrica de montmorilonitas, menores as expansões observadas. De acordo com a análise química (Tabela 4.1) os teores de Fe e Mg aumentaram nas amostras calcinadas, enquanto a P. F. diminuiu. O aumento do teor de Mg e Fe, devido às novas proporções entre os constituintes, aliada as mudanças na distância $d_{(001)}$ entre as camadas é a razão mais provável, para explicar a não-expansão aparente das argilas calcinadas.



Figura 4.9 – Hidratação das argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas.

4.7 Propriedades de Superfície das Argilas

4.7.1 Área superficial

Os resultados obtidos de área superficial das argilas tanto naturais quanto calcinadas encontram-se na Tabela 4.4. Observa-se que com a calcinação a 500 °C, a área superficial da argila Bofe natural, aumentou enquanto para a argila Verde-lodo a calcinação não provocou aumento da área superficial. Considerando o desvio padrão calculado, as argilas Verde-lodo natural e calcinada apresentam aproximadamente a mesma área.

Tabela 4.4 – Área superficial das amostras obtidas pela equação de BET

Argila	Área Superficial (m ² /g)
Bofe natural	78,61 ± 1,145
Bofe calcinada	90,31 ± 3,649
Verde-lodo natural	64,307 ± 3,132
Verde-lodo calcinada	62,085 ± 0,524

A influência da área superficial na remoção de íons Cd^{2+} de soluções sintéticas foi estudada por Almeida Neto (2007) utilizando as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas. Foi observado que a argila Bofe calcinada, de maior área específica, removeu quantidade bem superior de íons Cd^{2+} do que a argila Verde-lodo calcinada (0,108 e 0,046 mmol/g, respectivamente). As isotermas de BET obtidas encontram-se nas Figuras 4.10 e 4.11.

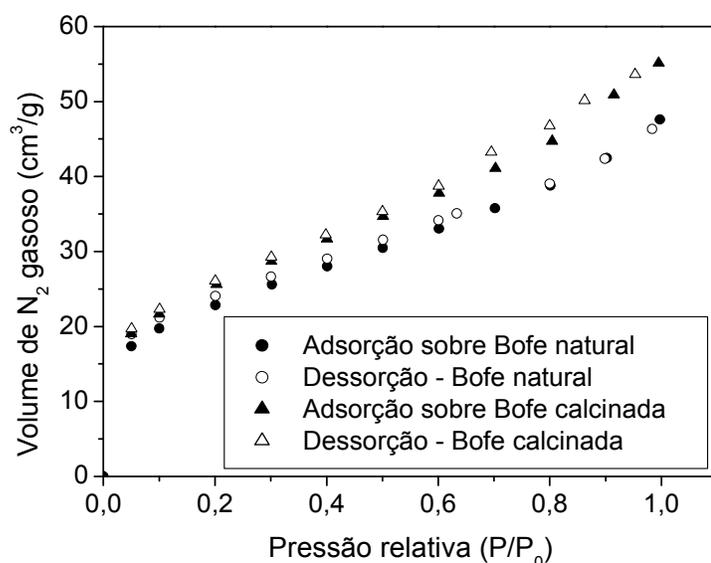


Figura 4.10 – Isotermas de fisissorção-dessorção de N_2 da argila Bofe natural e calcinada.

Segundo a classificação da IUPAC (1985), as isotermas das argilas Bofe e Verde-lodo, naturais e calcinadas, são do tipo II, com praticamente nenhuma histerese, que são típicas de materiais meso-porosos.

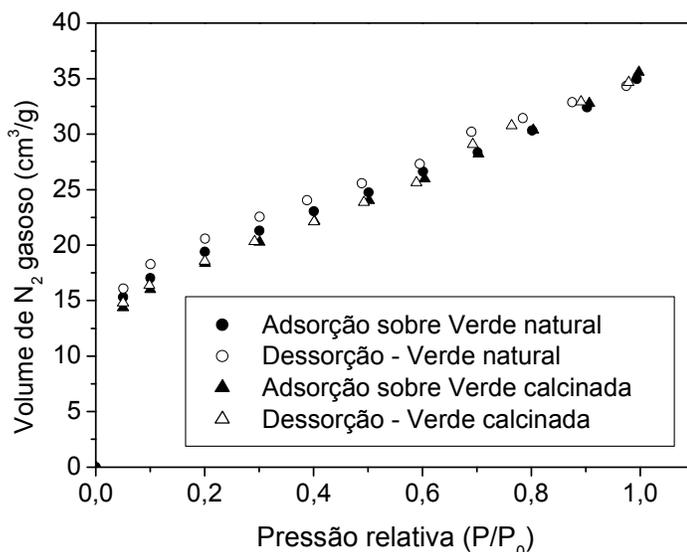


Figura 4.11 – Isotermas de fisissorção-dessorção de N_2 da argila Verde-lodo natural e calcinada.

Segundo a classificação da IUPAC (1994), materiais microporosos possuem poros até 2 nm, mesoporosos de 2 até 50 nm e macroporosos acima de 50 nm. As Figuras 4.12 e 4.13 mostram a distribuição do diâmetro de poros obtida no equipamento de BET.

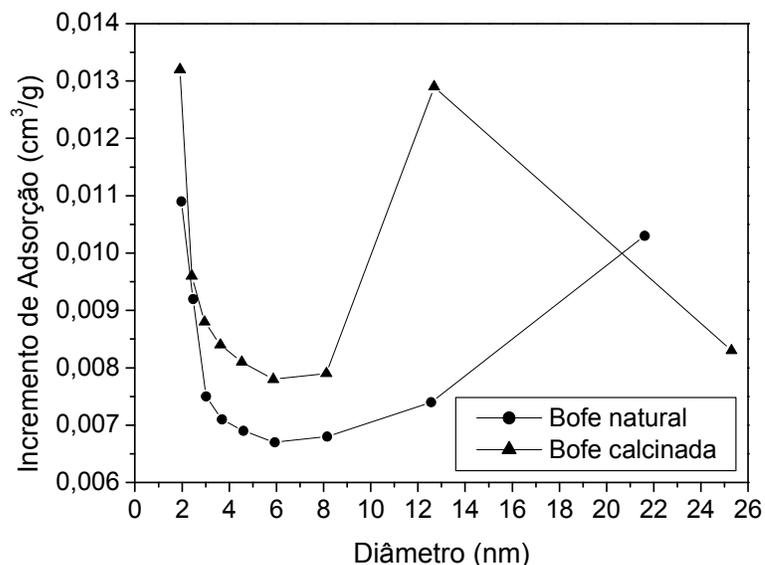


Figura 4.12 – Distribuição do diâmetro de poros da argila Bofe natural e calcinada, com diâmetro médio de partículas 0,855 mm.

As distribuições do diâmetro de poros das argilas Bofe natural e calcinada encontram-se dentro da faixa de mesoporos. A distribuição do diâmetro de poros da argila Bofe calcinada mostrou um pico a 12,69 nm (Figura 4.12) indicando a mesoporosidade de acordo com a classificação da IUPAC (1994).

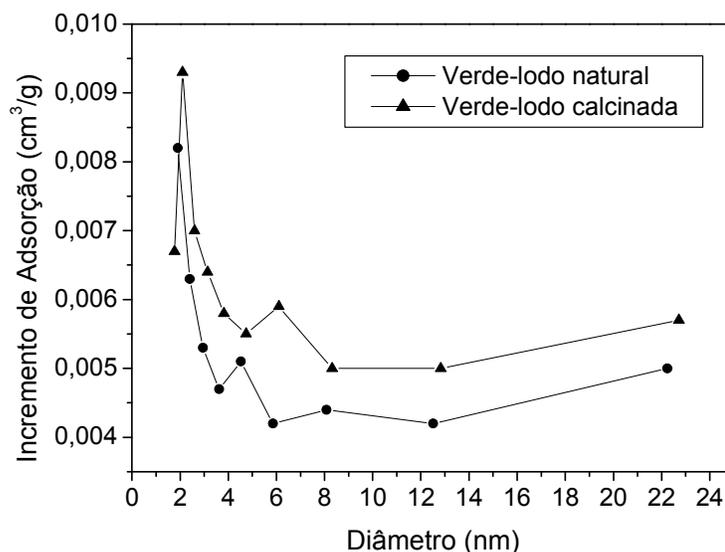


Figura 4.13 – Distribuição do diâmetro de poros da argila Verde-lodo natural e calcinada, com diâmetro médio de partículas 0,855 mm.

As distribuições do diâmetro de poros das argilas Verde-lodo natural e calcinada, também, encontram-se dentro da faixa de mesoporos. A distribuição do diâmetro de poros da argila Verde-lodo calcinada mostrou um pico a 2,1 nm (Figura 4.13) podendo ser de microporosidade (IUPAC, 1994) quando consideramos um desvio médio deste valor.

4.7.2 Morfologia e porosidade

As micrografias apresentadas nas Figuras 4.14 a 4.17 correspondem às amostras das argilas Bofe natural, Bofe calcinada, Verde-lodo natural e Verde-lodo calcinada, respectivamente.

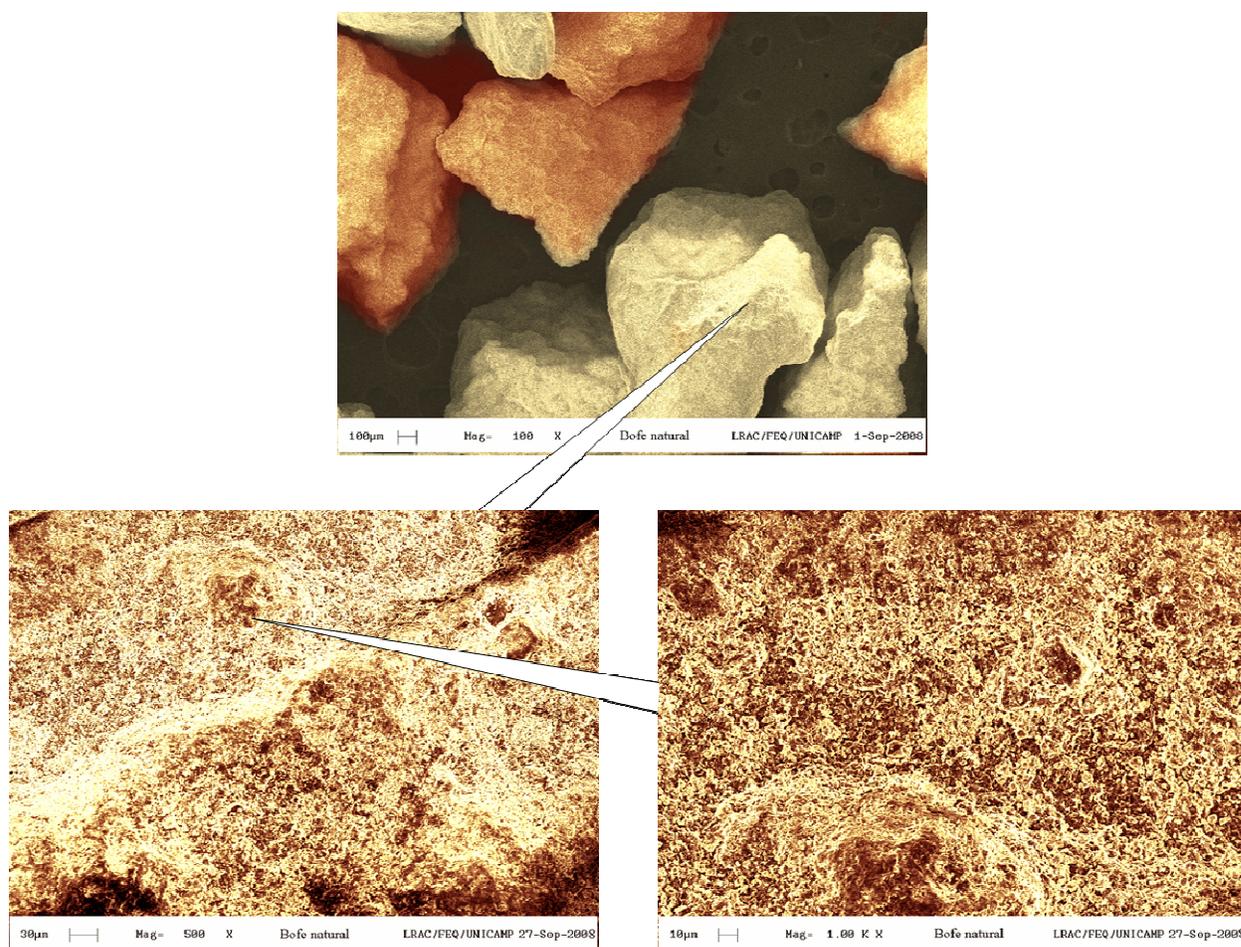


Figura 4.14 – Micrografia da argila Bofe natural.

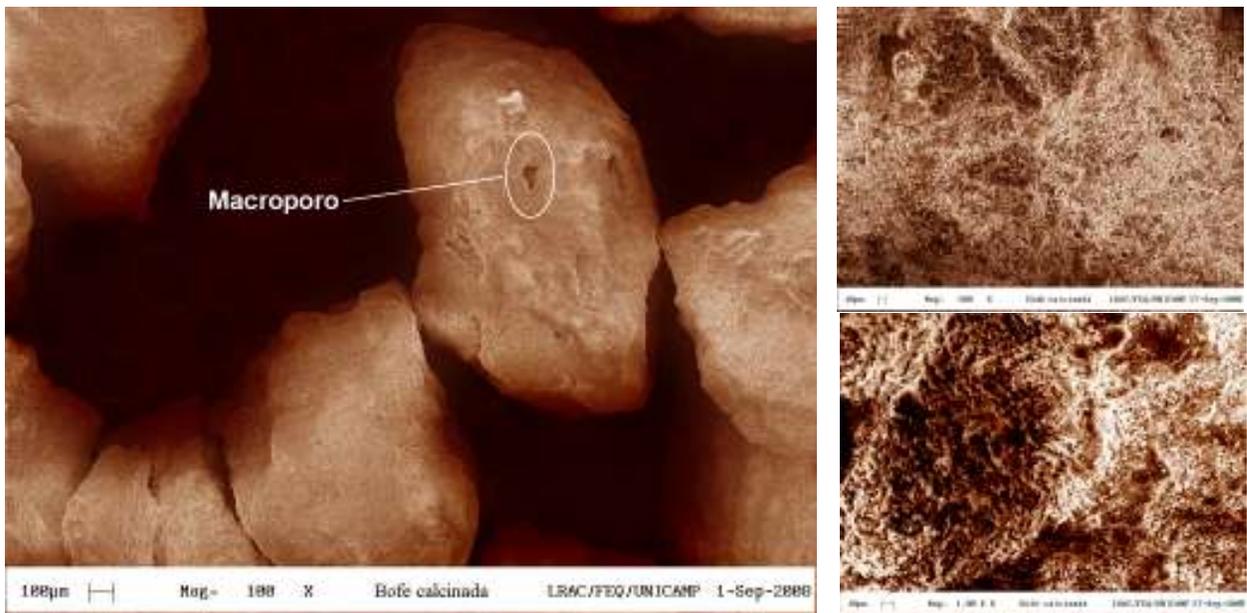


Figura 4.15 – Micrografia da argila Bofe calcinada.

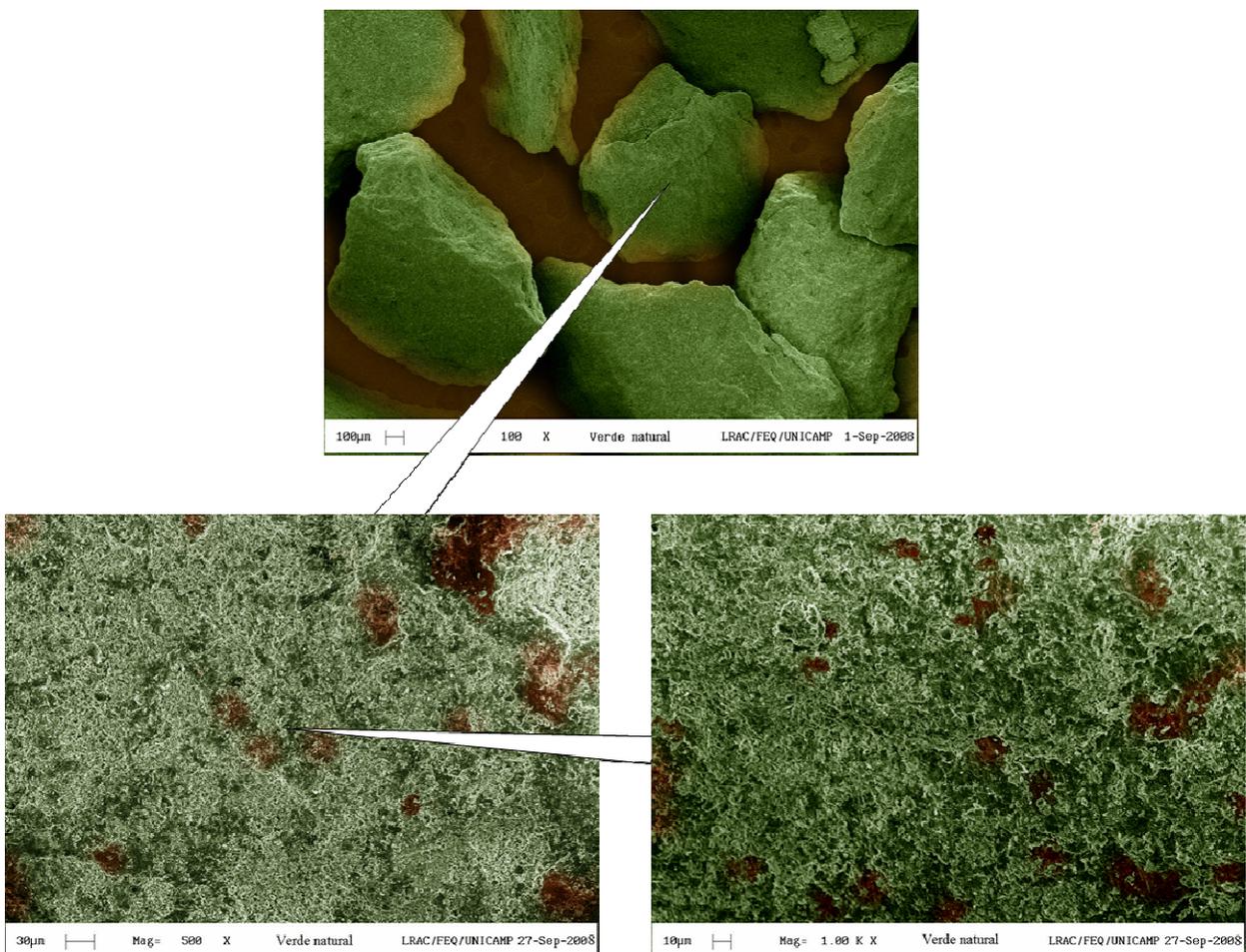


Figura 4.16 – Micrografia da argila Verde-lodo natural.

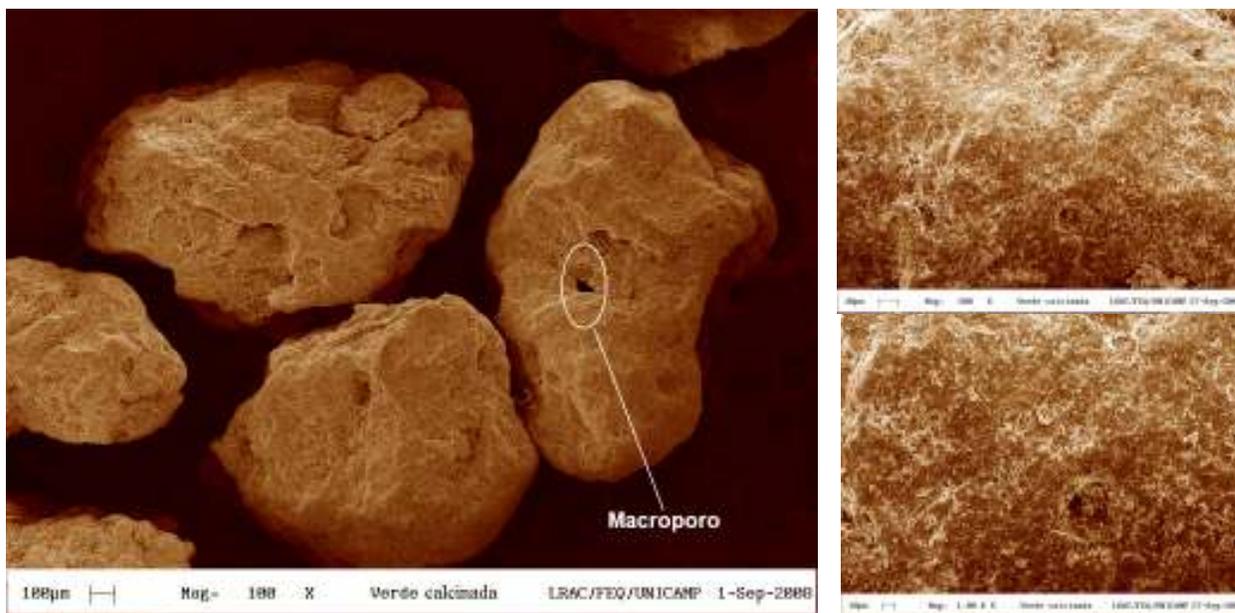


Figura 4.17 – Micrografia da argila Verde-lodo calcinada.

Segundo Neaman *et al.* (2003), uma argila lamelar seca pode ser descrita por três unidades estruturais e pelo arranjo dessas unidades no espaço. A primeira unidade é a camada (partícula cristalina lamelar), e no caso das esmectitas, espessura aproximada de 1,0 nm e diâmetro de 1 e 2 μm . A segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares. A terceira é o aglomerado, constituído por vários tactóides.

Nas micrografias das amostras naturais e calcinadas é possível observar que as partículas formam aglomerados de morfologia irregular e com dimensões variáveis, concordando com o comportamento apresentado por Gomes (1988) para argilas deste grupo.

De forma geral, a partir das observações diretas das micrografias apresentadas nas Figuras 4.14 a 4.17, verifica-se que o material calcinado possui macroporos que não estão evidentes nas argilas naturais. A amostra Bofe calcinada apresentou macroporo com diâmetro médio 70.000 nm. A amostra Verde-lodo calcinada apresentou macroporo com diâmetro médio 60.000 nm.

A Figura 4.18 apresenta os resultados obtidos pela análise de porosimetria de mercúrio das argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas. Verifica-se a presença de duas faixas de diâmetros de poros predominantes: uma região de mesoporos entre 5 e 50 nm e outra na região de macroporos entre 30.000 e 85.000 nm.

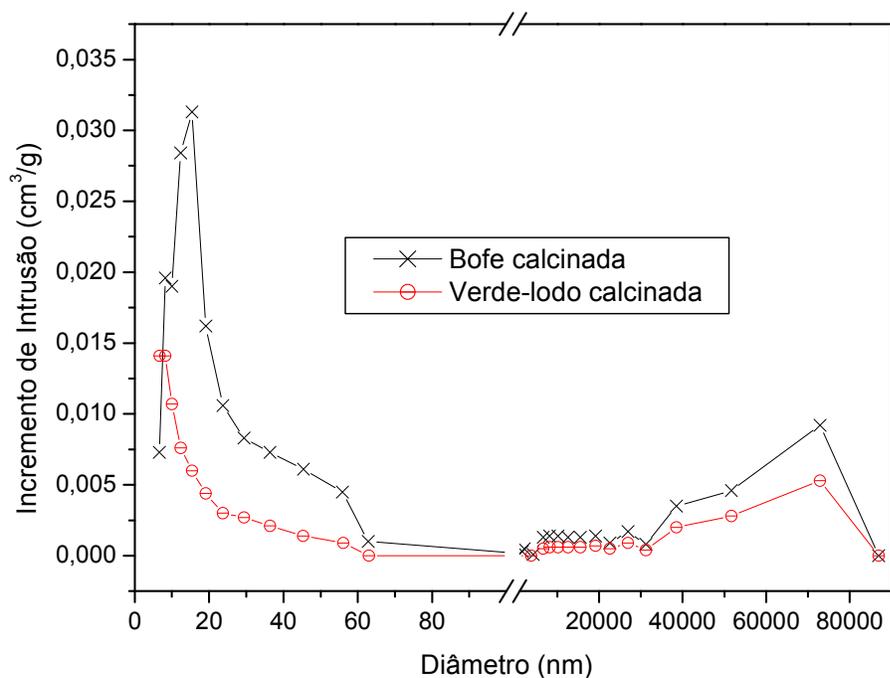


Figura 4.18 – Incremento de intrusão *versus* diâmetro de poros.

As amostras naturais não apresentaram região de macroporos, como indicaram as micrografias e confirmada pela Figura 4.19.

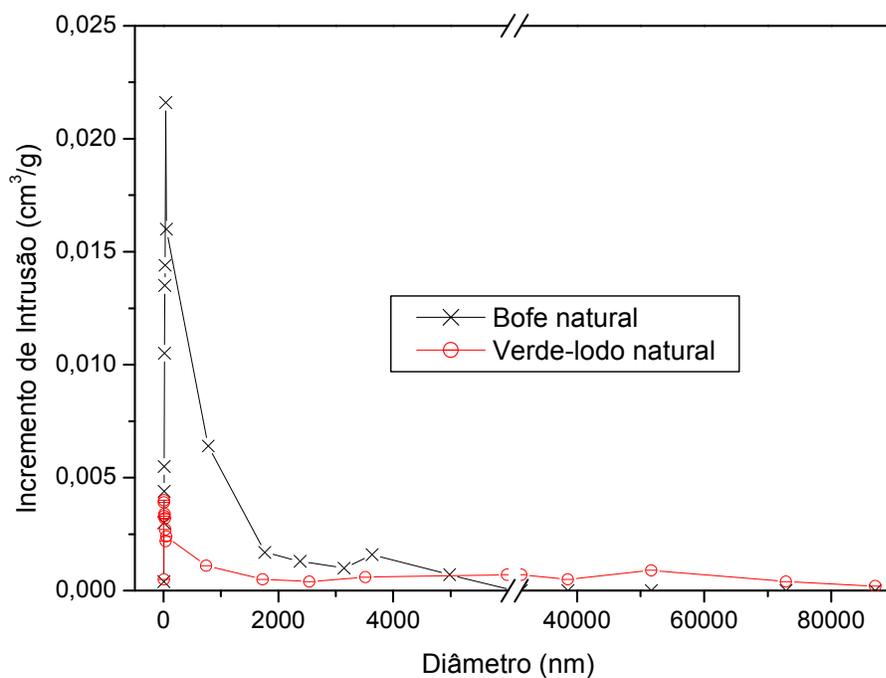


Figura 4.19 – Incremento de intrusão *versus* diâmetro de poros.

4.7.3 Carga elétrica superficial

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram as curvas de titulação para medida do pH_{zpc} . O valor foi reduzido de uma pequena faixa em torno de 6,2 para as argilas naturais até cerca de 5,32 para as argilas calcinadas. Isto pode ser explicado pelo fato de existirem mais grupos de hidroxilas dentro das argilas naturais do que nas argilas calcinadas.

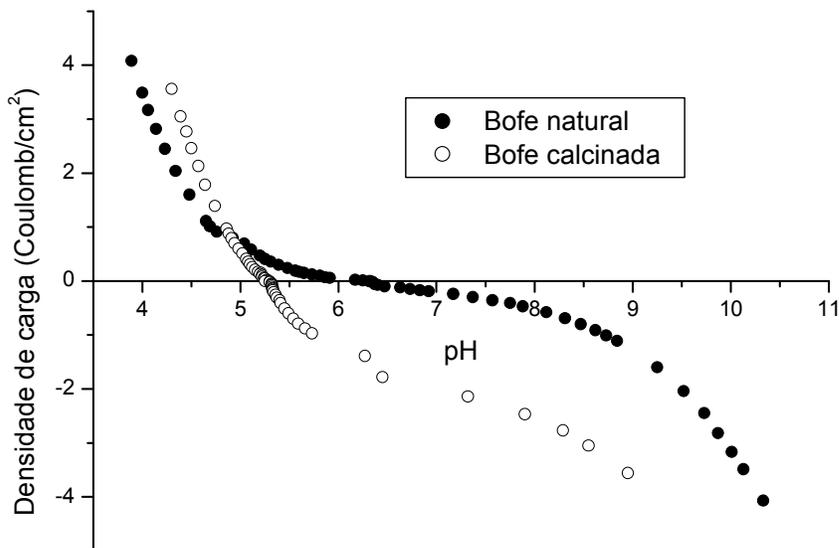


Figura 4.20 – Carga superficial total da argila Bofe natural e calcinada.

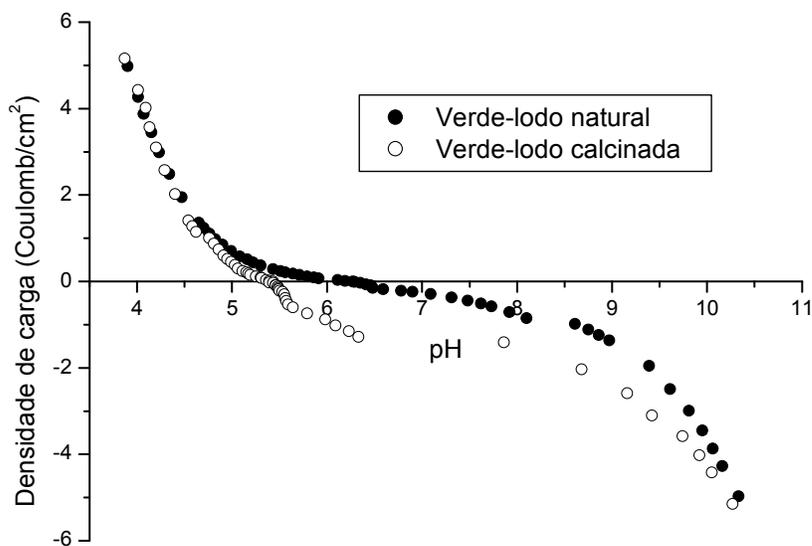


Figura 4.21 – Carga superficial total da argila Verde-lodo natural e calcinada.

Considerando que os valores de pH_{zpc} das argilas flutuam fortemente com a composição ou modificação (SLJIVIC *et al.*, 2009; EREN, 2008; EREN e AFSIN, 2008; KUBILAY *et al.*, 2007) torna-se difícil fazer uma comparação entre os resultados. Qualquer sólido será carregado positivamente se o $pH < pH_{zpc}$ e negativamente se o $pH > pH_{zpc}$, então o pH da solução é um fator importante para remoção preferencial de cátions ou ânions.

4.8 Especificação Metálica das Soluções

Os diagramas de especificação, das Figuras 4.22 e 4.23, mostram a distribuição das espécies metálicas de Cu e Hg, em função do pH e em solução aquosa. Essa simulação pode não corresponder à solução real, visto que a solução metálica estará em contato com as argilas podendo gerar novas interações e a formação/distribuição de diferentes espécies.

De acordo com os diagramas do cobre observa-se que, as espécies químicas Cu^{2+} são constantes até um pH igual a 5,0 e, com a diminuição da concentração do nitrato de cobre, esse pH aumenta levemente. Com o mercúrio, as espécies químicas Hg^{2+} surgem em valores de pH muito ácidos, até mesmo em concentrações muito baixas do sal desse metal utilizado, não podendo estes valores de pH serem utilizados porque as argilas podem se desestruturar.

O estudo do pH das dispersões formadas com as argilas e as espécies metálicas foi realizado com um grama de cada argila em 100 mL de Cu 1,57mM ou Hg 0,25 mM. Os resultados deste estudo encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – pH das dispersões formadas pelo sistema argila e solução de metal

Sistema	pH Medido
Cu/Bofe natural	4,80 ± 0,01
Cu/Bofe calcinada	4,35 ± 0,01
Cu/Verde-lodo natural	4,54 ± 0,01
Cu/Verde-lodo calcinada	3,81 ± 0,01
Hg/Bofe natural	4,77 ± 0,01
Hg/Bofe calcinada	4,38 ± 0,01
Hg/Verde-lodo natural	4,57 ± 0,01
Hg/Verde-lodo calcinada	4,00 ± 0,01

Com base nos dados da Tabela 4.5, tanto as argilas naturais quanto as argilas calcinadas, em contato com as soluções de cobre ou mercúrio, apresentam valores de pH em que, segundo o diagrama de especificação, não ocorrem precipitação dos metais Cu e Hg até as concentrações 1,57 e 0,25 mM respectivamente.

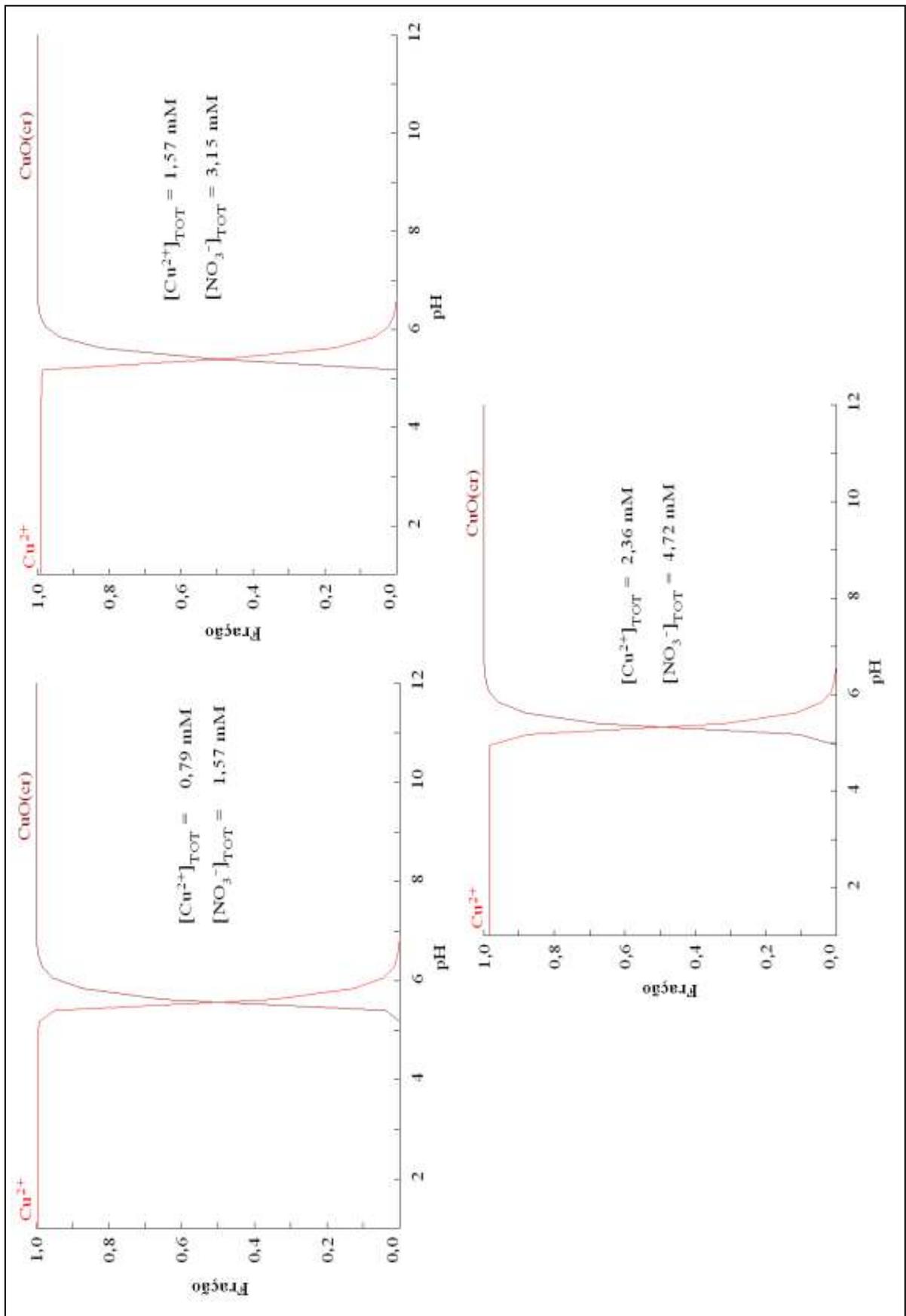


Figura 4.22 - Especiação do cobre

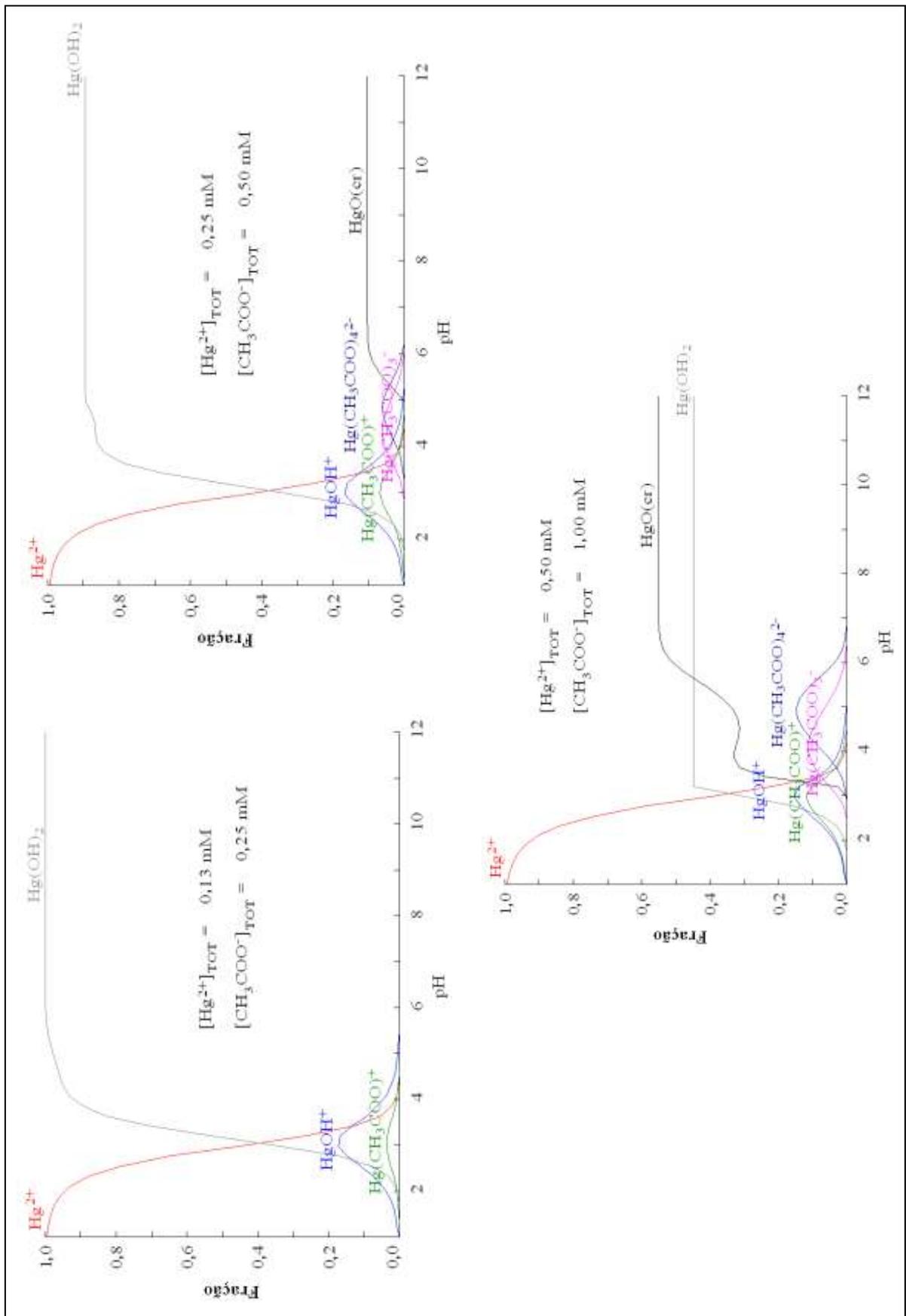


Figura 4.23 - Especiação do mercúrio

4.9 Cinética do Processo de Remoção de Cobre e Mercúrio pelas Argilas em Sistema Estático

Foram realizados experimentos para avaliação do comportamento cinético de remoção de cobre e mercúrio em argilas naturais e calcinadas, nas seguintes concentrações 1,57 mmol/g de cobre e 0,25 mmol/g de mercúrio. As cinéticas de remoção de cobre e mercúrio pelas argilas são apresentadas na Figura 4.24.

Pelos resultados obtidos pode-se verificar que, um tempo de contato entre as fases de no mínimo 60 minutos foi necessário para que o sistema alcançasse o equilíbrio na remoção de cobre. Esses resultados indicam que a remoção do cobre é rápida. No entanto, pela Figura 4.24B não foi observada a remoção do mercúrio nos ensaios, ou seja, $C/C_0 \approx 1,0$ indica que todo mercúrio permaneceu na solução. De acordo com o pH medido (Tabela 4.5) e a especiação metálica (Figura 4.23), a maior parte das espécies metálicas em solução eram moléculas estáveis de $Hg(OH)_2$, sem afinidade pelas argilas, e provavelmente por isso não foi possível sua remoção.

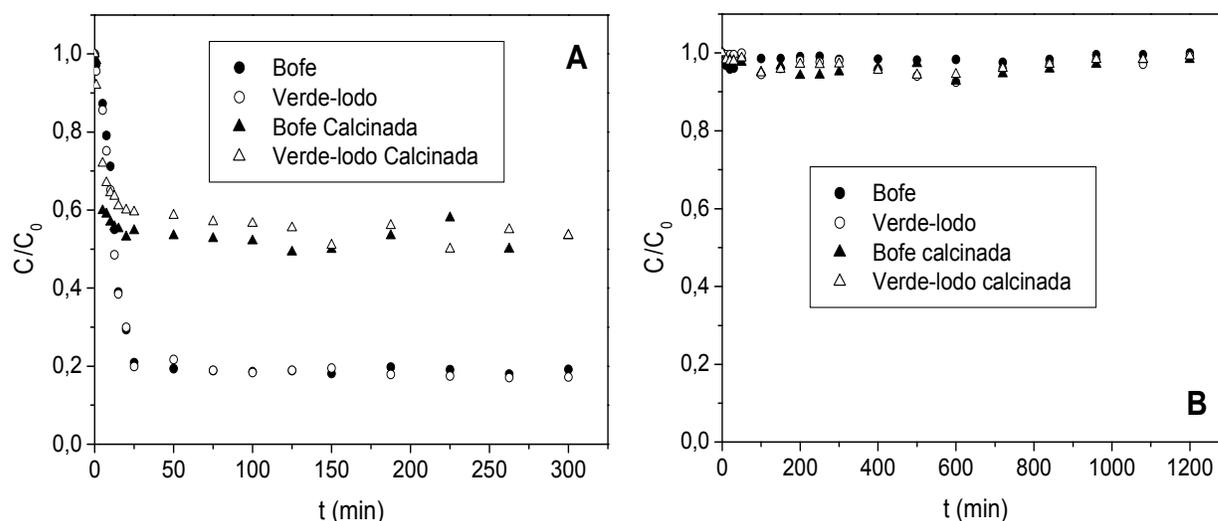


Figura 4.24 – Cinética de remoção em argilas. (A) cobre e (B) mercúrio na fase fluida.

As frações de cobre removidas, apresentadas na Tabela 4.6, mostram que a remoção ocorreu em todas as amostras testadas, sendo que para as argilas calcinadas a remoção foi reduzida em quase 50%. Isto pode ser explicado devido à redução da CTC (Tabela 4.3) nas argilas calcinadas.

Tabela 4.6 – Quantidade e fração de metal removida

Sistema	q (mmol/g)	% Remoção	pH final
Cu/Bofe	0,1301	80,82	5,08
Cu/Bofe calcinada	0,085	46,55	5,4
Cu/Verde-lodo	0,1332	82,78	4,67
Cu/Verde-lodo calcinada	0,0803	43,97	5,1

As curvas cinéticas de remoção de cobre nos sólidos foram ajustadas pelos modelos pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula, como descrito pelas Equações 3.10, 3.13 e 3.15, respectivamente. Para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram realizadas uma regressão não linear. A Figura 4.25, mostra a aplicação dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens para os íons Cu^{2+} sobre as argilas Bofe e Verde-lodo naturais e calcinadas.

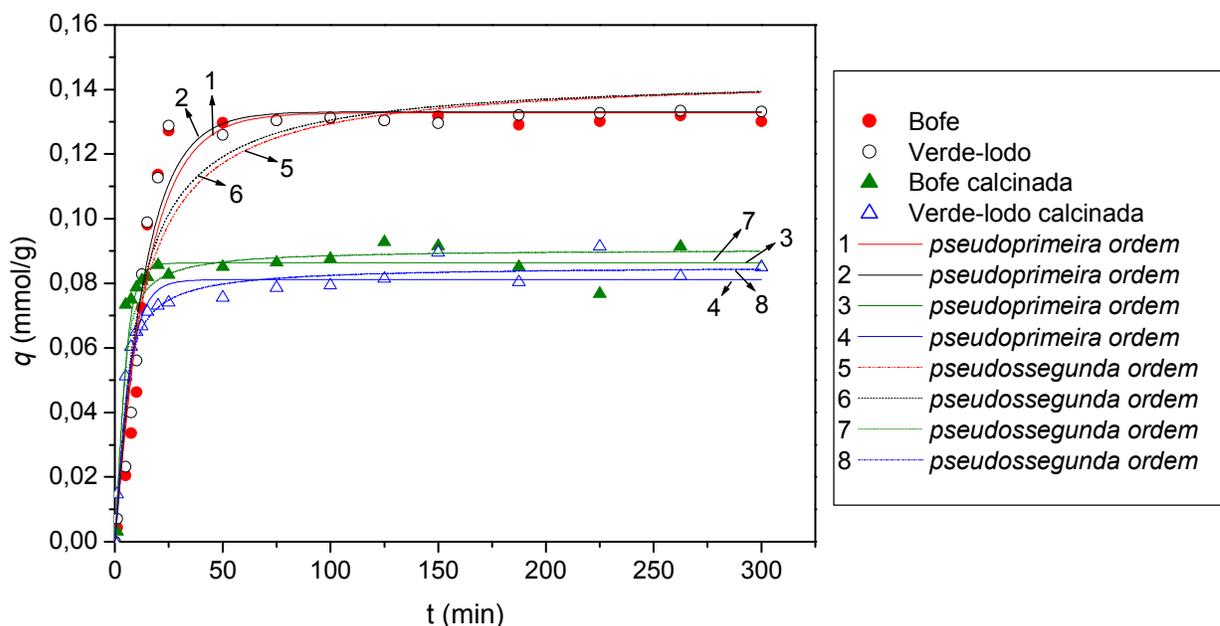


Figura 4.25 – Ajuste não-linear dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens para cinética do cobre.

No caso do modelo de difusão intrapartícula foi construído o gráfico da concentração adsorvida do cobre (q , mmol/g) contra o tempo elevado a $\frac{1}{2}$, como descrito pela Equação 3.15. Este modelo assume que a remoção é controlada por três estágios: estágio linear que começa com uma rápida difusão na superfície externa da partícula; estágio linear que começa com um estágio

de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante; e estágio final que começa no equilíbrio onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução, bem como uma menor disponibilidade de sítios para adsorção. Conforme a Figura 4.26, a remoção do cobre pelas argilas tem as três fases. A primeira etapa, nos dois casos de remoção com as argilas naturais, é concluída em cerca de 5 min. Nos casos da remoção com as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas, a primeira etapa é finalizada em 5 e 7,5 min, respectivamente. O segundo estágio, nos quatro casos apresentou uma relação linear. O terceiro estágio é um processo lento, devido aos baixos valores de gradiente de concentração.

Na determinação dos valores de k_i , no caso do modelo intrapartícula, o cálculo só levou em conta os dados no intervalo de 5 a 25 min da cinética de difusão para as argilas naturais. Os valores de k_i para as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas foram calculados nos intervalos de 5 a 20 min e de 7,5 a 20 min, respectivamente, que correspondem a parte linear. Nestas análises, elevados coeficientes de regressão ($R^2 > 0,95$) foram obtidos, ou seja, a difusão intrapartícula na segunda fase é uma etapa limitante.

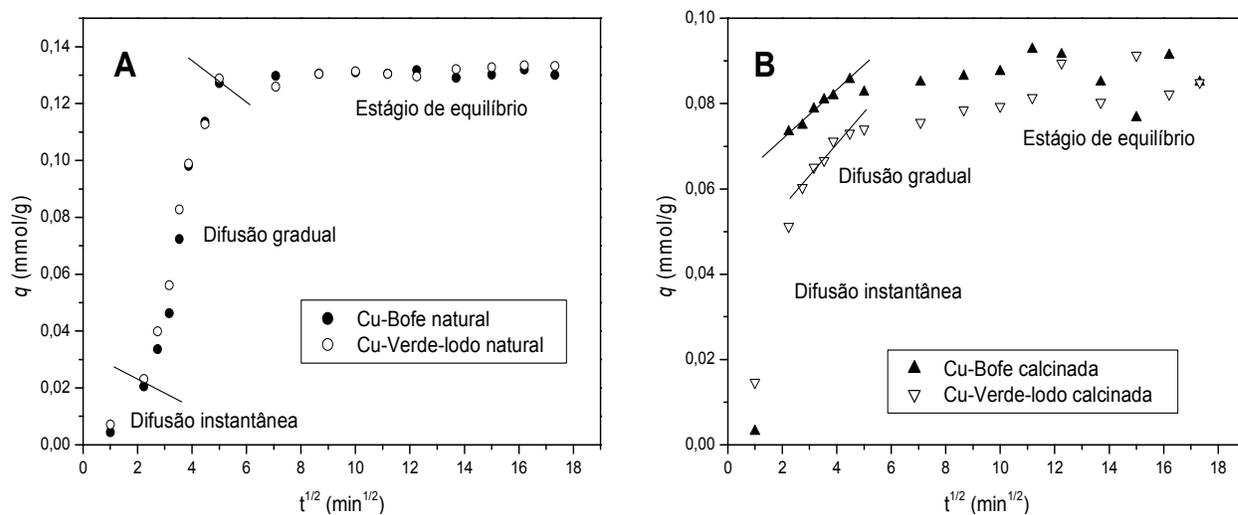


Figura 4.26 – Cinéticas de difusão intrapartícula do cobre em (A) argilas naturais e (B) argilas calcinadas.

As constantes das taxas de remoção k_1 , k_2 e k_i obtidas dos ajustes dos modelos pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente, estão na Tabela 4.7, que apresenta também, os valores de concentração do íon metálico no sólido no

tempo de equilíbrio, q_e , e os coeficientes de regressão, R^2 , obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

Tabela 4.7 – Parâmetros dos modelos cinéticos da remoção do cobre e seus respectivos coeficientes de determinação R^2

Sistema	Modelo	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
		q_e (mmol/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mmol/g)	k_2 (g/mmol min)	R^2
Cu/Bofe		0,1327	0,0666	0,9555	0,1445	0,5956	0,9159
Cu/Verde		0,1331	0,0723	0,9673	0,1442	0,665	0,9326
Cu/Bofe Calcinada		0,0863	0,2593	0,9515	0,0906	4,8476	0,9148
Cu/Verde Calcinada		0,0811	0,167	0,964	0,0853	3,3828	0,9823

Sistema	Modelo	Difusão intrapartícula		
		k_i (mmol/g $\text{min}^{-1/2}$)	c (mmol/g)	R^2
Cu/Bofe		0,0422	--	0,9687
Cu/Verde		0,0401	--	0,977
Cu/Bofe Calcinada		0,0056	0,0604	0,9845
Cu/Verde Calcinada		0,0075	0,0407	0,9521

Os valores das constantes cinéticas das argilas naturais e calcinadas indicam que as modificações térmicas na superfície mudam as propriedades cinéticas de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens e de difusão intrapartícula. É observado nos casos de k_i que os maiores valores obtidos são das argilas naturais. As partículas das argilas naturais dissolveram com a agitação constante, enquanto que as partículas calcinadas mantiveram a granulometria de 0,855 mm, aproximadamente. Estes fatos possivelmente podem facilitar a transferência de massa nas partículas naturais em comparação com as partículas calcinadas.

Pelos estudos cinéticos em sistema estático verifica-se que a capacidade de remoção é reduzida pela calcinação das argilas. Entretanto, em testes preliminares observa-se que as argilas naturais não podem ser utilizadas em leito, visto que em contato com as soluções salinas de cobre ou mercúrio adsorvem grande quantidade de água, expandindo o volume do leito, devido o desfolhamento de suas lâminas que se dissolvem e se dispersam com o fluxo e são arrastadas através da coluna, quando se trata de fluxo ascendente. No caso do uso de fluxo descendente foi observada a impermeabilidade do leito.

Por outro lado, as argilas também adquirem a dureza do aço a temperaturas acima de 180 °C (SOUZA SANTOS, 1992). Este fato, associado aos resultados, apresentados na caracterização das argilas Bofe e Verde-lodo tratadas termicamente a 500 °C, sobre expansão em água, área superficial, carga superficial, desidroxilação a 500 °C e pH das dispersões, fornece materiais que são mecanicamente estáveis (sem dissolver) e não expandem ou impermeabilizam o leito, sendo estas argilas calcinadas indicadas para uso no processo de remoção do cobre e mercúrio em leito.

4.10 Avaliação da Transferência de Massa

Foram realizados vários ensaios de remoção mono-componente de cobre e de mercúrio em coluna de leito fixo para avaliar os efeitos da vazão. Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente com diâmetro médio de partículas de 0,855 mm e em diferentes vazões, no caso, 2, 3, 4, 5 e 6 mL/min, em leitos de argila Bofe calcinada e de 2 até 5 mL/min nos leitos de argila Verde-lodo calcinada. A concentração de alimentação dos metais, a densidade do leito (ρ_L), a porosidade do leito (ε_L), a densidade das partículas (ρ_p) e a porosidade das partículas (ε_p) dos experimentos são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Condições de operação e propriedades do sistema na remoção do cobre ou mercúrio

Sistema	Conc. Alimentação (mmol/L)	ρ_L (g/cm ³)	ε_L	ρ_p (g/cm ³)	ε_p
Cu/Bofe calcinada	2,36	0,7889	0,6921	2,4866	0,4164
Cu/Verde calcinada	1,57	1,3921	0,4876	2,7168	0,1117
Hg/Bofe calcinada	0,25	0,7889	0,6921	2,4866	0,4164
Hg/Verde calcinada	0,25	1,3921	0,4876	2,7168	0,1117

Na Figura 4.27 são mostradas as curvas de ruptura nas diferentes vazões de operação para remoção do cobre em argilas calcinadas. Verificou-se que as curvas de ruptura apresentam diferentes comportamentos, indicando uma forte influência da vazão nas resistências difusionais. De acordo com Geankoplis (1993), a zona de transferência de massa (ZTM), representada pelo comportamento curvilíneo da curva de ruptura, delinea uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão. Quanto menor o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando menor resistência difusional, e conseqüentemente, um processo de remoção mais favorável.

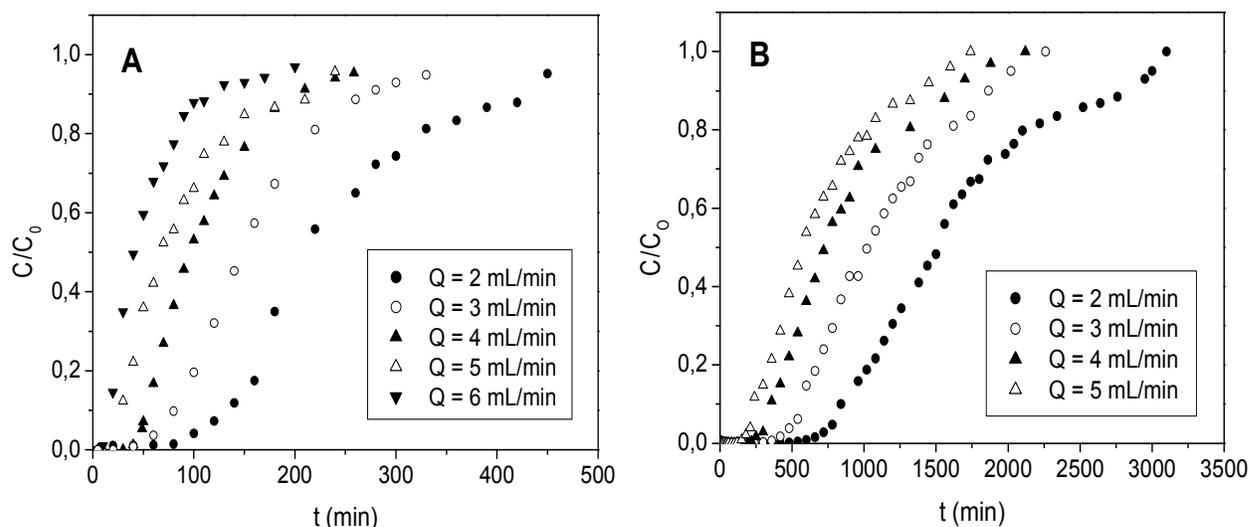


Figura 4.27 – Curvas de ruptura experimentais para os sistemas (A) Cu^{2+} /argila Bofe calcinada, $C_0 = 2,36 \text{ mmol/L}$ e (B) Cu^{2+} /argila Verde-lodo calcinada, $C_0 = 1,57 \text{ mmol/L}$ em diferentes vazões, $d_p = 0,855 \text{ mm}$ e $\text{pH } 4,5$.

No processo de remoção em leito fixo, o aumento da vazão resulta numa redução da resistência à transferência de massa no filme líquido externo as partículas, conseqüentemente, numa redução da ZTM como observado por Vijayaranghavan *et al.* (2005). No entanto, aumentando-se a vazão significativamente atinge-se um ponto em que ocorrerá um aumento da ZTM, pois o fluido não terá tempo de residência suficiente para que ocorra a remoção.

Na Tabela 4.9 estão apresentados os valores calculados de ZTM e quantidades útil e total adsorvidas obtidos pelo método de Geankoplis e a porcentagem de remoção no leito (%RL). Observa-se que na vazão de 4 mL/min foi obtido o menor comprimento da ZTM (7,77 cm), bem como uma baixa resistência à transferência de massa (Figura 4.27A) para remoção de cobre pela argila Bofe calcinada, sendo esta a vazão determinada para os demais ensaios. Com a argila Verde-lodo calcinada a menor ZTM foi obtida na vazão de 2 mL/min, contudo na Figura 4.27B verifica-se que nesta vazão ocorre maior resistência a transferência de massa no leito do que nas demais vazões testadas. Com isso, a vazão definida para se trabalhar nos demais experimentos de remoção de cobre com argila Verde-lodo calcinada foi 3 mL/min.

Tabela 4.9 – Valores da ZTM, q_u , q_t e %RL para remoção de cobre sobre as argilas Bofe e Verde-lobo calcinadas

Sistema	Vazão (mL/min)	ZTM (cm)	q_u (mmol/g)	q_t (mmol/g)	%RL
Cu/Bofe calcinada	2	7,81	0,0422	0,1056	52,10
	3	8,10	0,0417	0,1106	34,71
	4	7,77	0,0396	0,0985	41,86
	5	10,04	0,0228	0,1006	35,48
	6	10,98	0,0114	0,0732	25,83
Cu/Verde-lobo calcinada	2	7,35	0,0784	0,1648	49,82
	3	7,66	0,0796	0,1761	55,26
	4	8,81	0,0670	0,1808	40,02
	5	9,98	0,0480	0,1670	49,70

Foram realizados testes preliminares nas vazões mais favoráveis do sistema estudado e em diversas concentrações de mercúrio, mas os resultados obtidos, conforme a Figura 4.28, mostraram que a remoção do mercúrio pelas argilas em sistema dinâmico foi muito baixa.

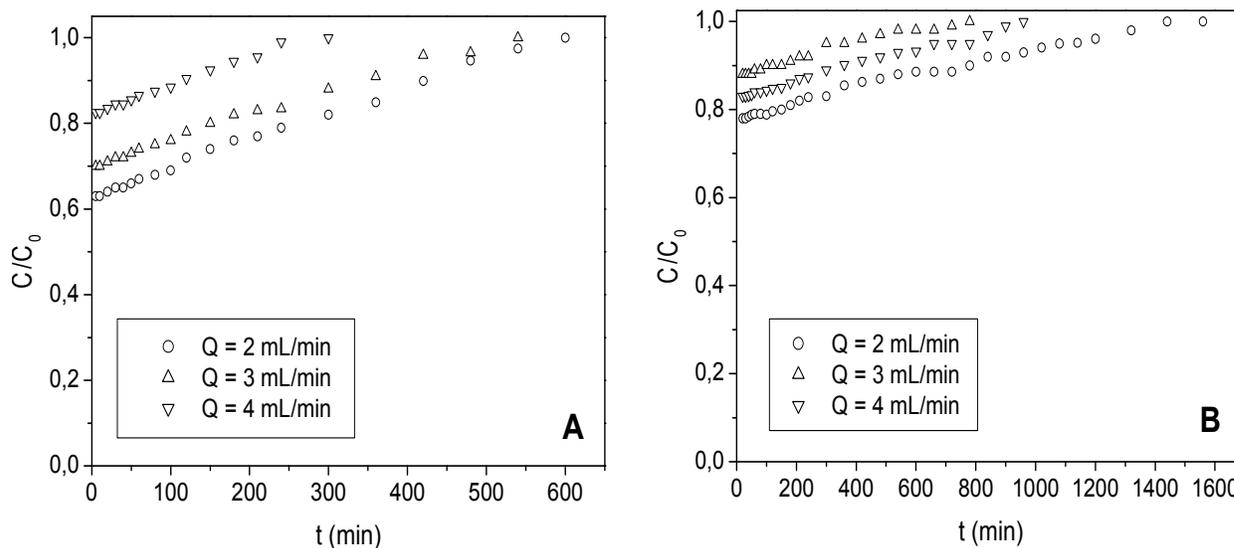


Figura 4.28 – Cinética de remoção em sistema dinâmico para (A) Hg/argila Bofe calcinada e (B) Hg/argila Verde-lobo calcinada, $C_0 = 0,25$ mmol/L, pH 4,5, $d_p = 0,855$ mm e várias vazões.

4.11 Reprodutibilidade e Tipo de Fluxo do Sistema Dinâmico

Foram realizados experimentos em colunas de leito fixo na temperatura ambiente com concentração de alimentação 1,57 mmol/L de cobre, diâmetro de partículas 0,855mm e vazões de

4 e 3 mL/min, determinadas pelo estudo de transferência de massa, para as argilas calcinadas Bofe e Verde-lodo, respectivamente. Os resultados das curvas de ruptura para cada uma das argilas são apresentados na Figura 4.29. Observa-se uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais, não havendo modificação significativa das curvas de ruptura com a inversão do fluxo (●).

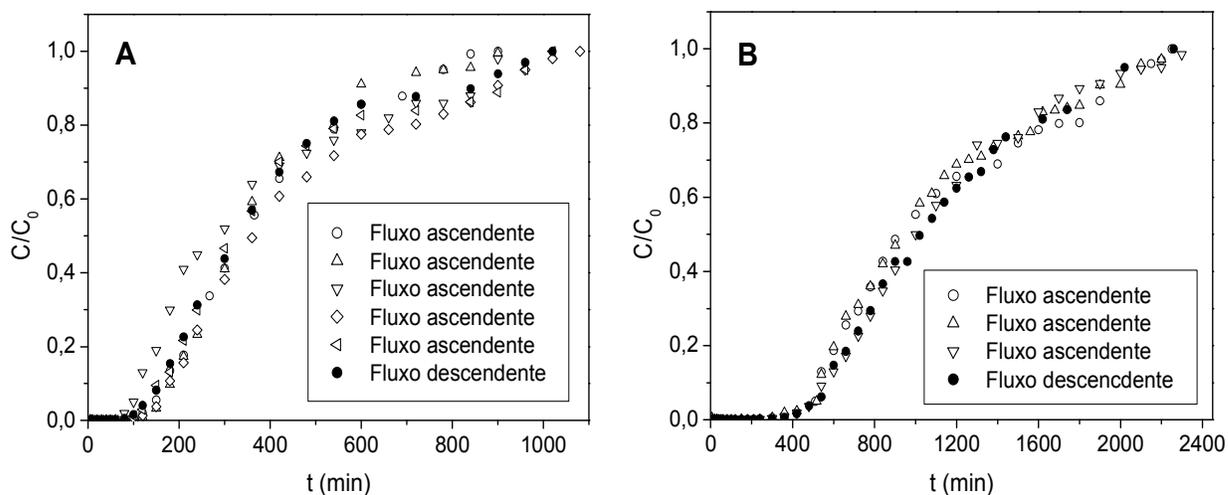


Figura 4.29 – Reprodutibilidade das curvas de ruptura. (A) Remoção de cobre pela argila Bofe calcinada. (B) Remoção de cobre pela argila Verde-lodo calcinada.

O desvio médio calculado entre as curvas obtidas foi de 0,3758 e 0,3770, para as argilas calcinadas Bofe e Verde-lodo, respectivamente. Com base nestes números, foi possível confirmar a boa reprodutibilidade obtida nos resultados. A variação das curvas é, basicamente, devido à dispersão axial, não considerada neste estudo.

4.12 Equilíbrio da Remoção

Os dados experimentais de equilíbrio, obtidos nos ensaios em banho finito foram confrontados com os obtidos em sistema dinâmico e representados utilizando-se modelos de isothermas disponíveis na literatura. Os resultados de equilíbrio da remoção dos íons de cobre nas argilas, na temperatura ambiente (25 °C), são apresentados na Figura 4.30.

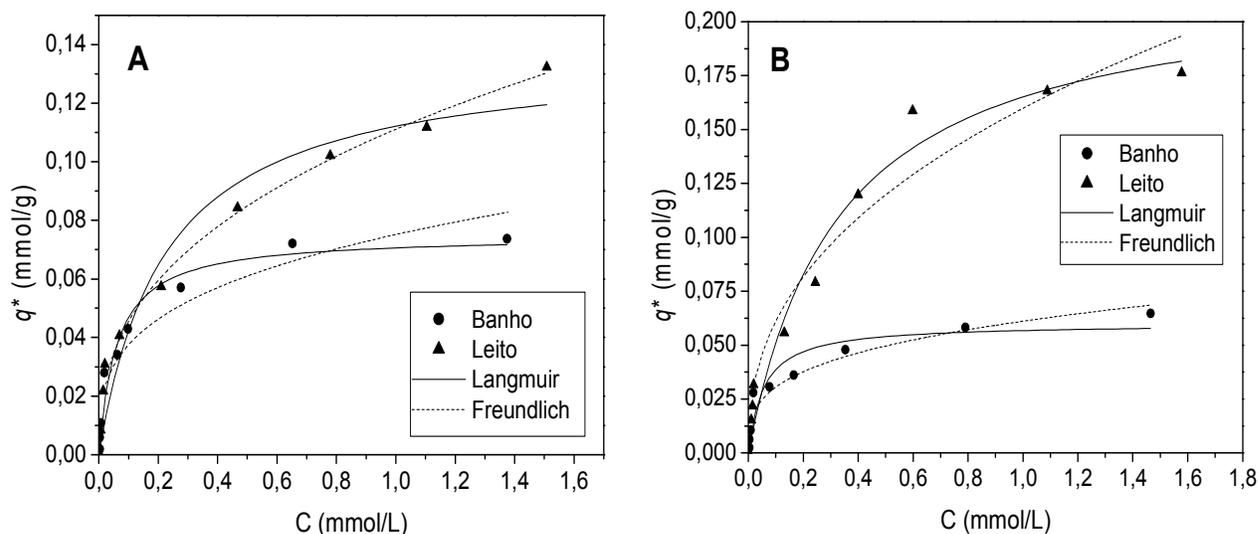


Figura 4.30 – Regressão não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de cobre sobre a (A) argila Bofe calcinada e (B) argila Verde-lobo calcinada, em sistemas (●) estático e (▲) dinâmico.

Em concentrações mais elevadas apresentadas nas isotermas, as partículas em banho finito retêm menor quantidade de íons cobre do que no leito fixo. Segundo Oliveira *et al.* (2000) o potencial elétrico originado na superfície das partículas sólidas (cristalinas e vítreas) em suspensão atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária presentes na solução ao seu redor. Devido as suas dimensões finitas, apenas um número limitado dos íons de carga contrária consegue se adsorver na superfície da partícula. Essa adsorção mantém esses íons rigidamente fixos à partícula, formando a chamada camada de Stern ao seu redor, como indicado esquematicamente na Figura 4.31.

Sendo incapazes de neutralizar totalmente a carga superficial da partícula devido à limitação espacial para adsorção, os íons apenas reduzem o potencial elétrico de superfície para o denominado potencial de Stern. Assim como o potencial de superfície, o potencial de Stern também atrai íons para regiões próximas à partícula. Entretanto, nesse caso, os íons são fracamente ligados às partículas devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga já adsorvidos na camada de Stern e ao movimento devido à agitação do meio líquido que tendem a amenizar a atração provocada pelo potencial de Stern. Desse modo, a concentração de íons que circundam a camada de Stern se reduz suavemente em função da distância, originando a chamada camada difusa.

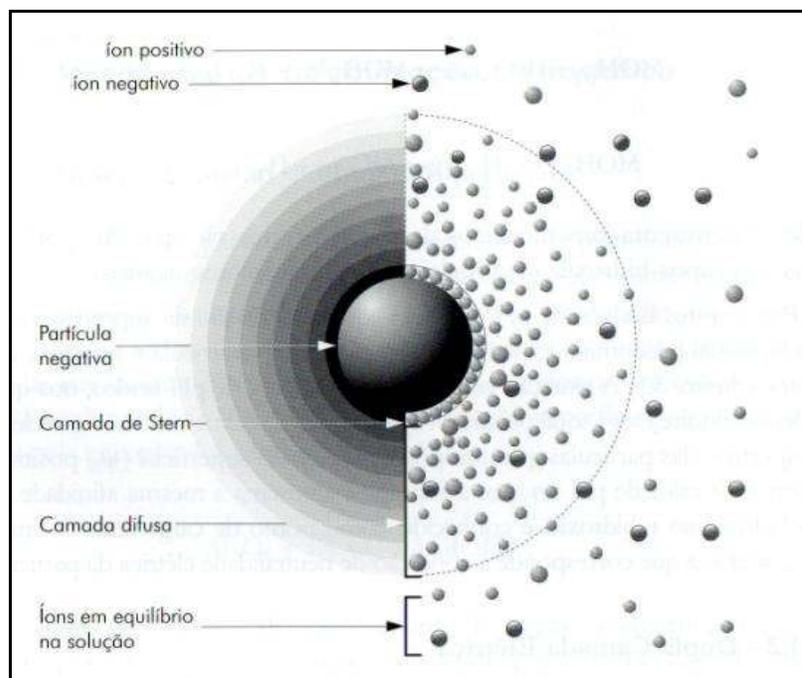


Figura 4.31 – Íons na dupla camada elétrica (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Por outro lado, a concentração de íons com mesma carga que as partículas aumenta gradualmente com a distância. A queda gradual da concentração de íons na camada difusa promove um suave decaimento do potencial elétrico nesta região até que a condição de neutralidade do meio líquido é alcançada, como representado na Figura 4.31 (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

A região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido que engloba a camada superficial de cargas da partícula (1ª camada) e os íons presentes nas camadas de Stern e difusa são conhecidos como a dupla camada elétrica da partícula (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Após a formação da dupla camada elétrica, os íons da camada de Stern e parte dos íons da camada difusa passam a formar uma nuvem iônica em torno da partícula que, atraída pelo potencial elétrico se desloca juntamente com ela durante o fluxo da suspensão. Em virtude disso, as partículas passam a se comportar como unidades de fluxo de dimensões superiores, cujo raio é definido como raio hidrodinâmico da partícula (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

No caso do leito fixo, as partículas não formam raio hidrodinâmico por causa do empacotamento e do fluxo através do leito. A interação dos componentes da fase fluida com a fase sólida é influenciada por diferentes forças intermoleculares, incluindo iônica, bipolar, apolar, e específicos efeitos de afinidade e solubilidade, conforme a Figura 4.32.

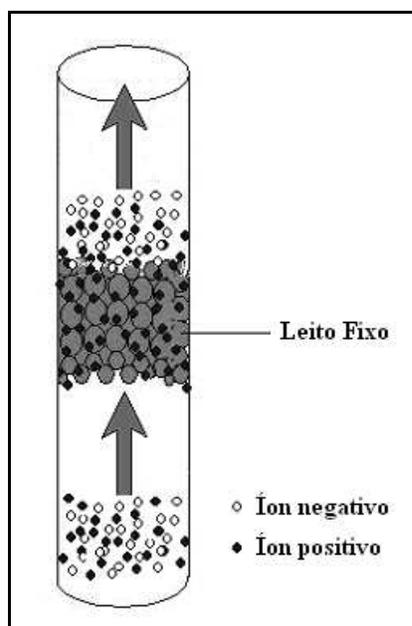


Figura 4.32 – Íons no leito fixo.

Neste sistema, os íons de cobre foram mais incorporados às partículas das argilas calcinadas, porque a distância de separação interpartículas aliada ao regime estacionário das partículas não permite a formação da dupla camada elétrica, que parece ser a principal “barreira” para captação máxima observada no leito.

Na Tabela 4.10 são listados os parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich obtidos com a regressão não-linear das isotermas completas de remoção do cobre. As constantes de Henry, também listadas na Tabela 4.10, foram obtidas através do ajuste linear das isotermas, apenas na região de baixíssimas concentrações (diluição infinita).

Tabela 4.10 – Parâmetros obtidos de modelos de equilíbrio utilizados

Sistema	Langmuir			Freundlich			Henry*	
	q_m (mmol/g)	b (L/g)	R^2	a	n	R^2	K (L/g)	R^2
Cu/Bofe calcinada/Banho	0,0748	16,7868	0,9725	0,0752	0,3015	0,9259	1,5667	0,9757
Cu/Bofe calcinada/Leito	0,1371	4,4815	0,9478	0,1111	0,3877	0,9922	1,5436	0,9998
Cu/Verde calcinada/Banho	0,0599	18,198	0,9288	0,0611	0,3009	0,9378	1,5522	0,971
Cu/Verde calcinada/Leito	0,22	3,0089	0,9718	0,1598	0,4175	0,951	1,5745	0,9821

*Dados extraídos das regiões de baixas concentrações (lineares) das isotermas

As quantidades máximas de retenção do cobre pelas argilas, obtidas com o modelo de Langmuir, foram próximas às quantidades de remoção encontradas nos estudos cinéticos, tanto em sistema estático (Tabela 4.6), quanto em sistema dinâmico (Tabela 4.9).

Os maiores valores de b encontrados, em banho finito, indicam que a força existente entre o íon Cu^{2+} e os sítios do sólido é maior do que a existente no complexo metal-argila, formado em leito fixo. Isto sugere, que um processo de eluição pode ser mais bem sucedido quando a remoção ocorrer em leito.

Os valores do fator de separação R_L calculados pela Equação 3.17 para os vários sistemas foram: 0,3076 (Cu / Bofe calcinada / Banho), 0,6995 (Cu / Bofe calcinada / Leito), 0,2907 (Cu / Verde calcinada / Banho) e 0,7682 (Cu / Verde calcinada / Leito).

De um modo geral, a partir dos valores de R_L , a remoção do cobre pelas argilas calcinadas é um processo favorável, sendo que no sistema de banho finito os valores de R_L são menores do que no sistema de leito fixo.

Os parâmetros de Freundlich, a e n , estão relacionados à quantidade máxima de captação de espécies e intensidade desta retenção, respectivamente (EREN, 2008; GUPTA e BHATTACHARYYA, 2008). Porém, a constante a não é a quantidade máxima de retenção do cobre, porque o modelo de Freundlich não prevê a saturação do sólido. Neste estudo, foram encontrados valores de a próximos aos valores de q_m fornecidos pelo modelo de Langmuir. Segundo Eren, 2008 um valor de $n \ll 1$ indica que a intensidade de remoção é boa na faixa de concentrações de cobre em solução estudada, enquanto que para $n > 1$ a intensidade de remoção é boa em altas concentrações de cobre. Nos sistemas de remoção estudados, os valores de $n \leq 0,4175$ indicam que a intensidade da remoção é boa sem grandes variações.

Na região de diluição infinita das isotermas, as constantes de Henry obtidas através do ajuste linear apresentam valores muito próximos independente do sistema de operação, como mostra a Tabela 4.10.

Aos dados de equilíbrio também foi aplicado o modelo isotérmico Dubinin–Radushkevich (D–R), para determinar a ocorrência de adsorção por processos físicos ou químicos. A Tabela 4.11 lista as constantes encontradas através do gráfico de $\ln(q^*)$ versus ε^2 , para o processo de remoção do cobre pelas argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas. Foram encontradas as constantes isotérmicas, q_m e β , para estas argilas, nos dois sistemas estudados, como mostra a Tabela 4.11.

As diferenças de q_m entre os modelos de Langmuir e D-R não são grandes, sendo em leito as maiores diferenças.

Tabela 4.11 – Parâmetros obtidos do modelo D-R

Sistema	Parâmetros D-R		
	q_m (mmol/g)	β (10^{-7} mol ² /J ²)	E (kJ/mol)
Cu/Bofe calcinada/Banho	0,050	1,455	1,854
Cu/Bofe calcinada/Leito	0,074	2,235	1,496
Cu/Verde calcinada/Banho	0,043	1,528	1,809
Cu/Verde calcinada/Leito	0,112	4,414	1,064

A magnitude de E é usada para estimar o tipo de mecanismo de adsorção. Se o valor de E estiver entre 8 e 16 kJ/mol, o processo de adsorção segue por adsorção química e se $E < 8$ kJ/mol, o processo de adsorção é de natureza física (EREN, 2008; SARI *et al.*, 2007). Os valores calculados de E são $\leq 1,854$ kJ/mol, e eles estão no intervalo de valores para adsorção física.

A remoção do mercúrio não foi observada em concentrações menores que a concentração usada na cinética de remoção, seja em banho, seja em coluna, portanto não existem dados de equilíbrio para o sistema de remoção de mercúrio.

4.13 Efeito da Temperatura

Foi avaliado o efeito da temperatura nas isotermas de remoção do cobre. Foram obtidos dados de equilíbrio em sistema de banho finito, nas temperaturas de 273, 323 e 348 K, além de isotermas obtidas na temperatura ambiente. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever o equilíbrio da remoção do cobre sobre as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas. Estes estudos puderam ser realizados em banho finito, porque a constante de Henry não variou significativamente entre os sistemas de banho finito e leito fixo. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.33 e 4.34, respectivamente para as duas argilas.

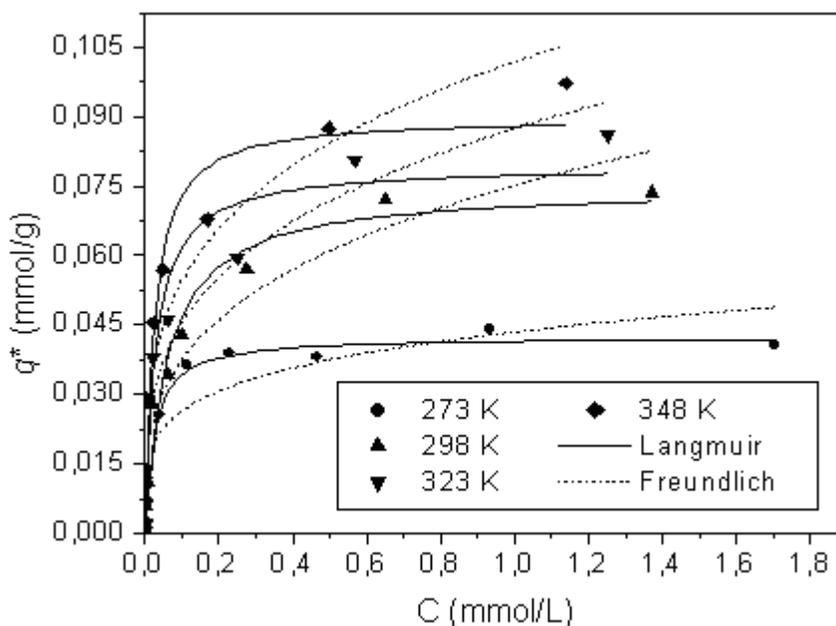


Figura 4.33 – Regressão não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de cobre em argila Bofe calcinada, em várias temperaturas.

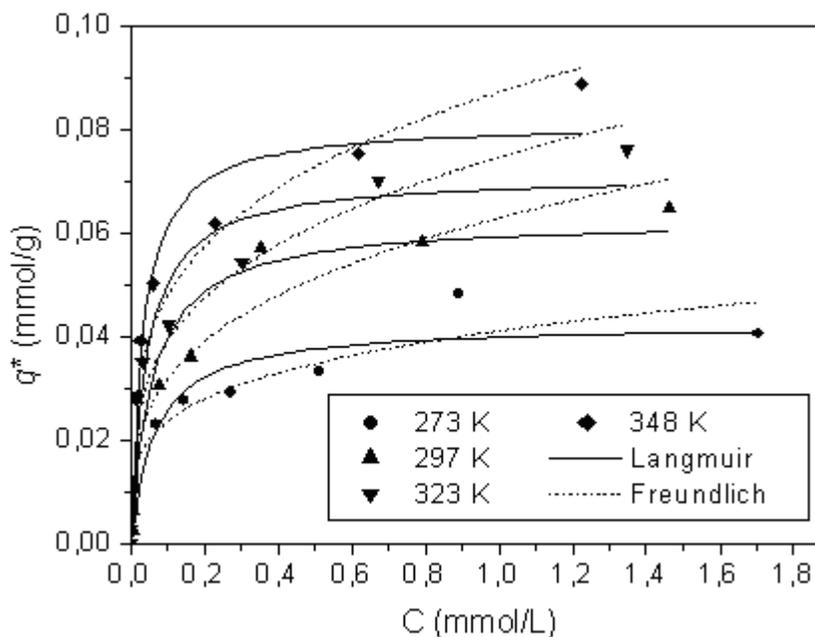


Figura 4.34 – Regressão não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de cobre em argila Verde-lodo calcinada, em várias temperaturas.

Os parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir e Freundlich mais as constantes de Henry estão apresentados na Tabela 4.12. Nota-se que os parâmetros q_m de Langmuir, a de Freundlich e a constante K de Henry aumentaram com a temperatura, dentro da faixa estudada.

Tabela 4.12 – Parâmetros obtidos dos modelos de equilíbrio em diversas temperaturas

Sistema	T (K)	Langmuir			Freundlich			Henry*	
		q_m (mmol/g)	b (L/g)	R^2	a	n	R^2	K (L/g)	R^2
Cu/Bofe calcinada	273	0,0424	41,8152	0,9714	0,0435	0,2158	0,8117	0,5394	0,8458
	298	0,0748	16,7868	0,9725	0,0752	0,3015	0,9259	1,5667	0,9757
	323	0,0794	35,0452	0,9498	0,0875	0,2854	0,9261	3,6806	0,9384
	348	0,09	42,8962	0,9666	0,1018	0,2711	0,9193	5,4117	0,9355
Cu/Verde calcinada	273	0,0424	15,4956	0,9016	0,0411	0,2405	0,9259	2,0636	0,8365
	297	0,0599	18,198	0,9288	0,0611	0,3009	0,9378	1,5522	0,971
	323	0,0711	24,0705	0,9587	0,0745	0,2813	0,9573	1,3507	0,9481
	348	0,0813	30,2726	0,9626	0,0871	0,2603	0,9649	1,3193	0,9274

*Dados extraídos das regiões de baixas concentrações (lineares) das isotermas

A Figura 4.35 mostra o gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$, para o processo de remoção do cobre pelas argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas. A variação de entalpia do processo (ΔH) foi calculada a partir da inclinação da reta que se ajusta aos dados. A linearidade destes pontos é satisfatória, apresentando ΔS positivo para o cobre sobre argila Bofe calcinada e negativo para o cobre sobre argila Verde-lodo calcinada.

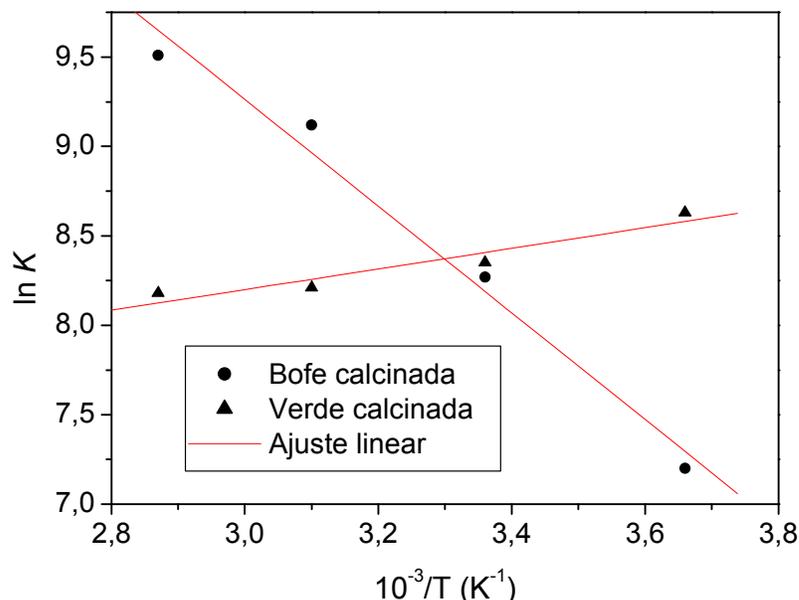


Figura 4.35 – Ajuste linear dos valores de $\ln K$ vs. inverso da temperatura, para remoção de Cu^{2+} .

Os dados termodinâmicos, apresentados na Tabela 4.13, mostram, pela variação de Entalpia calculada experimentalmente, que a remoção do cobre pela argila Verde-lodo calcinada é exotérmica, em toda faixa de temperatura estudada. Enquanto a remoção do cobre pela argila Bofe calcinada é um processo endotérmico, dentro da faixa de temperatura estudada. A Tabela 4.14 lista alguns resultados de outros autores que utilizando argilas e/ou suas formas modificadas, também observaram um comportamento endotérmico do processo de remoção, que eles chamaram de adsorção do Cu^{2+} . El-Batouti *et al.* (2003) obtiveram um comportamento endotérmico na retenção de cobre, por uma argila sódica, na qual o processo é tratado como troca iônica. De acordo com os resultados da Tabela 4.13, os valores calculados de Energia de Gibbs atestam a espontaneidade do processo na faixa de temperatura estudada.

Tabela 4.13 – Dados termodinâmicos para remoção de cobre

Sistema	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)			
			273 K	T_{ambiente}	323 K	348 K
Cu/Bofe calcinada	+ 24,8	+ 151,5	- 16,6	- 20,3	- 24,1	- 27,9
Cu/Verde calcinada	- 4,81	+ 53,7	- 19,5	- 20,8	- 22,2	- 23,5

T_{ambiente} : 298 K para Cu/Bofe calcinada e 297 K Cu/Verde calcinada

Tabela 4.14 – Dados termodinâmicos para Cu^{2+} em argilas

Argila	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	Referência
Montmorilonita ácido ativada	+ 45,8	+ 267,6	Bhattacharyya e Gupta (2008)
Bentonita da Turquia	+ 10,36	+42,0	Eren e Afsin (2008)
Montmorilonita (M1)	+ 50,7	+ 180,7	Bhattacharyya e Gupta (2007)
Argila usada como descorante de óleo	+ 14,52	+ 138,9	Weng <i>et al.</i> (2007)
Na-montmorilonita	+ 18,36	- 200,5	El-Batouti <i>et al.</i> (2003)
NaDS-montmorilonita	+ 7,1	+ 9,1	Lin e Juang (2002)
Bofe calcinada	+ 24,8	+ 86,4	Este trabalho

4.14 Caracterização do Complexo Metal-Argila

As argilas calcinadas após a remoção dos metais apresentam aparentemente o mesmo aspecto inicial, mas os resultados da interação dos íons de cobre com as argilas calcinadas foram observados pela caracterização do sólido após o processo de remoção em leito fixo.

4.14.1 Composição Química das Argilas Contaminadas por Cobre

A Tabela 4.15 apresenta a composição química das argilas Bofe e Verde-lodo, calcinadas a 500°C, após o processo de remoção de cobre em coluna de leito fixo.

Tabela 4.15 – Composição química das argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas a 500°C e com cobre adsorvido

Argilas calcinadas com Cu	Composição (%)												
	P.F.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	Cu	Soma
Bofe	4,83	66,93	14,76	0,62	7,42	0,25	4,52	0,09	0,12	0,01	0,04	0,43	100,01
Verde-lodo	5,76	54,73	20,15	1,04	11,34	0,40	4,84	0,18	1,10	0,03	0,05	0,39	100,0

P. F. – Perda ao fogo

Comparando os dados da Tabela 4.15 com os dados da Tabela 4.1 observa-se que após o processo de remoção de cobre, em coluna de leito fixo, as argilas apresentam pequena variação em suas composições. Ambas as argilas, após o processo de remoção apresentaram teores de cobre em sua composição, como esperado. A argila Bofe calcinada apresenta uma redução significativa no teor de óxido de sódio (Na₂O) e de cálcio (CaO). Já a argila Verde-lodo calcinada apresenta apenas uma discreta redução no teor de Na₂O.

Esta foi uma análise semiquantitativa, pois as amostras foram coletadas ao acaso, tendo sido utilizadas nas mesmas condições de concentração de cobre e de vazão de alimentação da coluna.

4.14.2 DRX das Argilas com Cobre

De acordo com Oueslati *et al.* (2009) a interação de cátions bivalentes de cobre com a montmorilonita sódica do Wyoming não produziu grandes mudanças na distância d_{001} . Essa amostra contendo cobre é, segundo os autores, homogênea e caracterizada por uma camada de água interlamelar. Similarmente, ao estudo de Oueslati e seus colaboradores, comparando os DRX's das argilas calcinadas, com os das argilas calcinadas contendo cobre, também, não foram observadas alterações significativas na d_{001} , conforme mostram as Figuras 4.36 e 4.37.

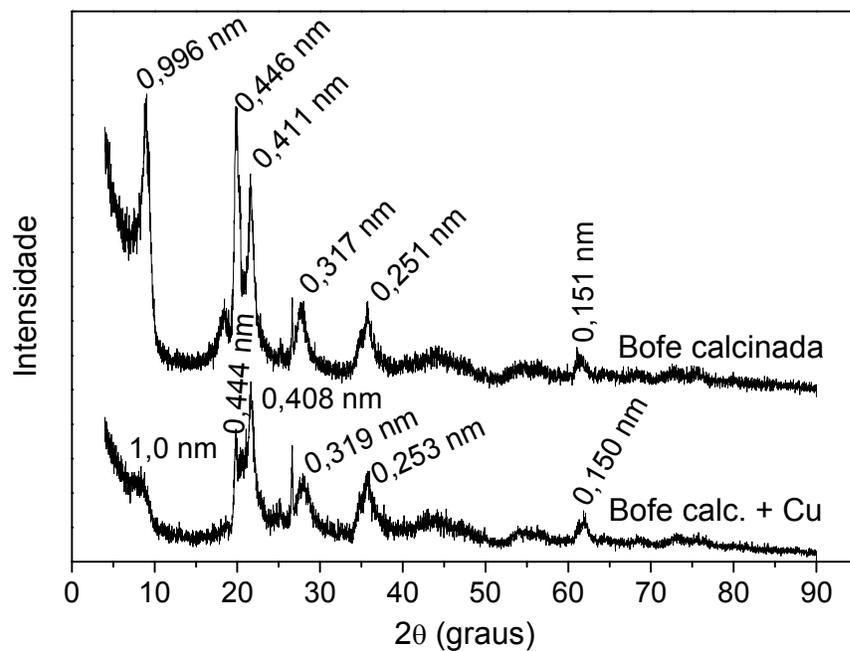


Figura 4.36 – Difratomogramas das amostras Bofe calcinada antes e após o processo de remoção do cobre.

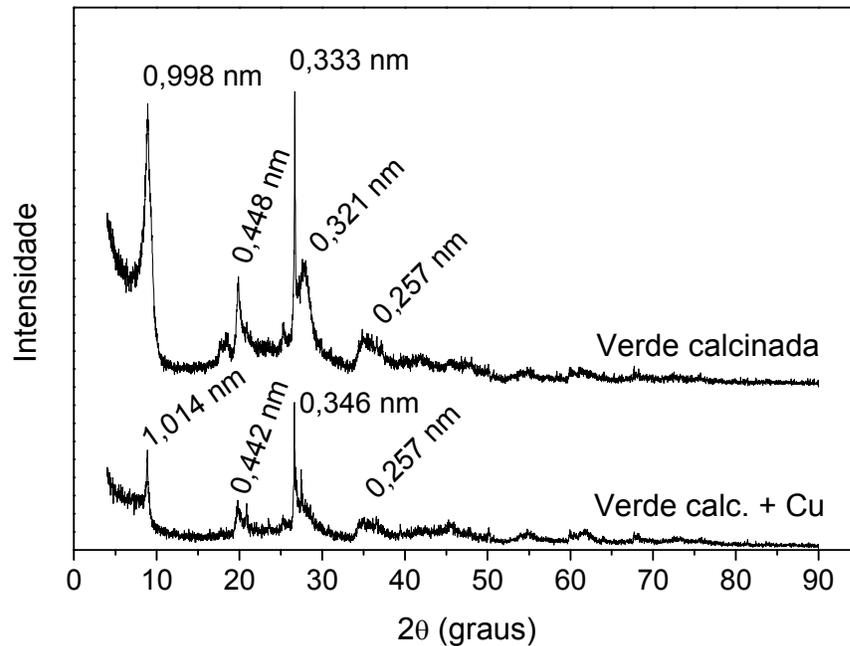


Figura 4.37 – Difratomogramas das amostras Verde-lodo calcinada antes e após o processo de remoção do cobre.

4.14.3 FTIR das Argilas contendo Cobre

As Figuras 4.38 e 4.39 mostram os espectros de FTIR, antes e depois da remoção de cobre, para as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas, respectivamente. No geral, todos os espectros de FTIR, após o processo de remoção do cobre apresentam aumento da intensidade da maioria dos picos característicos das argilas calcinadas.

É possível observar modificações químicas na argila Bofe calcinada após a retenção do cobre. Quando a argila Bofe foi calcinada a 500 °C pôde-se observar que a intensidade da banda devido à ligação Si-O (1100 cm^{-1}) foi diminuída (Figura 4.6), o que denota o bloqueio destes grupos. Para a argila Bofe calcinada, após a captação de cobre, observa-se o desaparecimento do pico a 1100 cm^{-1} , indicando que a presença do Cu afeta as ligações químicas dos grupos Si-O. Assume-se, neste caso, que os átomos de silício também são sítios para a retenção de íons Cu^{2+} .

Ainda na Figura 4.38, a ausência de bandas bem definidas entre $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ mostra a deficiência em OH^- , na estrutura da argila Bofe calcinada depois do processo de remoção do cobre. Essas mudanças sugerem que possivelmente os átomos de oxigênio dos grupos hidroxil estão também envolvidos na captação dos íons Cu^{2+} .

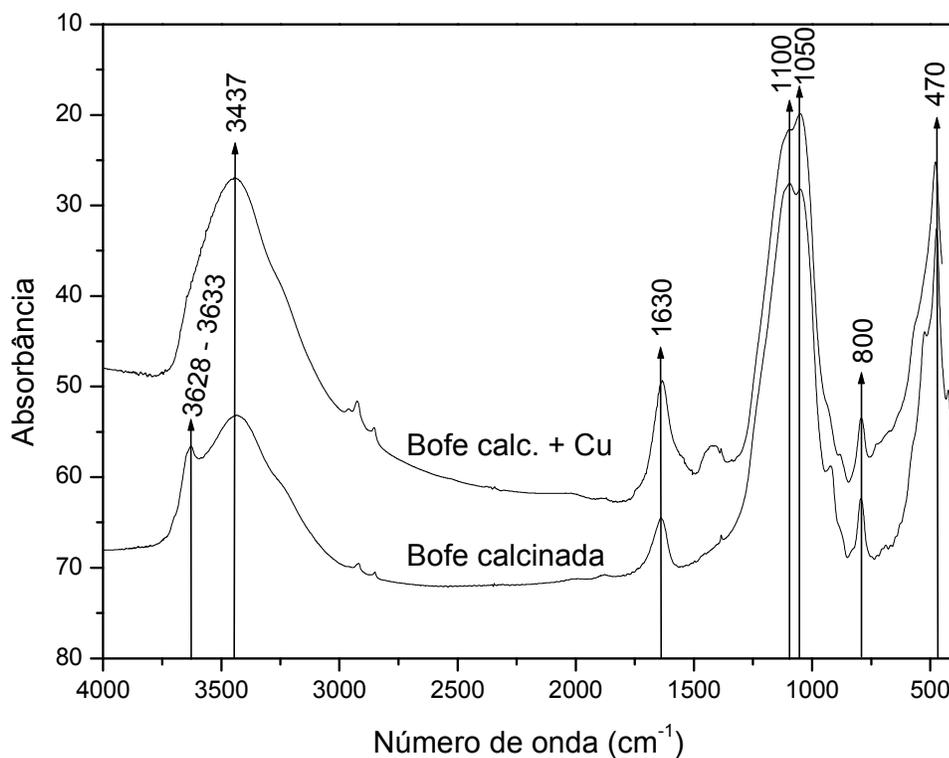


Figura 4.38 – Espectroscopia na região do infravermelho da argila Bofe calcinada antes e após o processo de remoção do cobre.

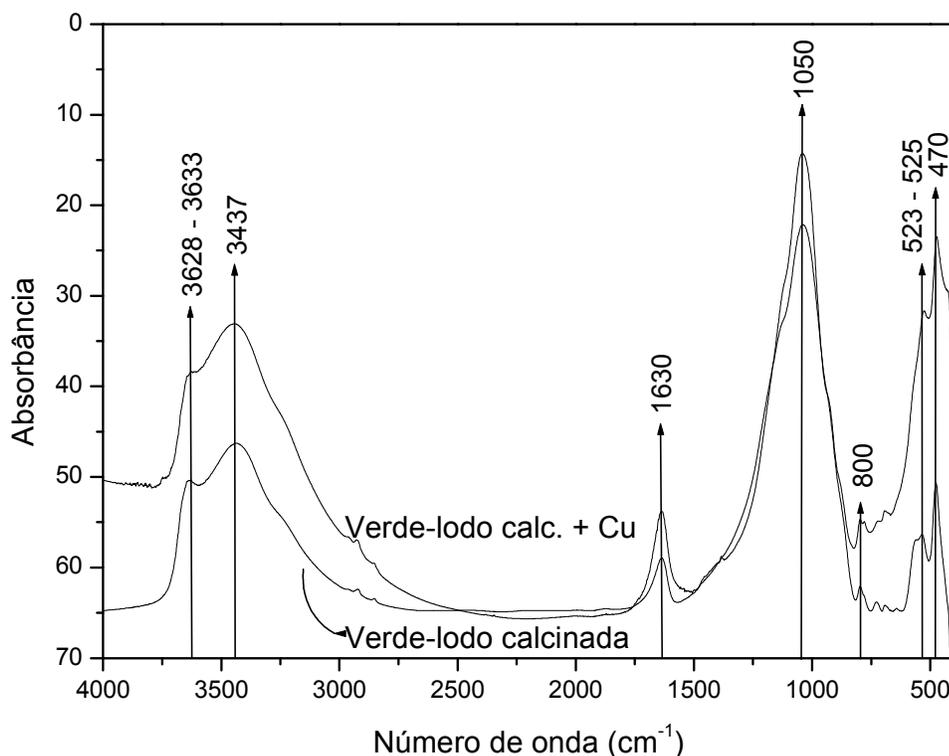


Figura 4.39 – Espectroscopia na região do infravermelho da argila Verde-lodo calcinada antes e após o processo de remoção do cobre.

Com a argila Verde-lodo calcinada, não foram obtidas mudanças significativas em que se podem propor possíveis sítios de remoção do cobre. Assim, faz-se necessário o uso de uma técnica mais refinada, como a Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS), para avaliar a formação destes complexos.

4.14.4 Análises de Termogravimetria das Argilas Calcinadas e com Cobre

Os resultados das análises de termogravimetria são apresentados nas Figuras 4.40 e 4.41, através de curvas DTG das argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas, antes e após a remoção do cobre, onde são observados picos endotérmicos, aproximadamente a 52 e 50 °C, relacionados a perda de moléculas de água.

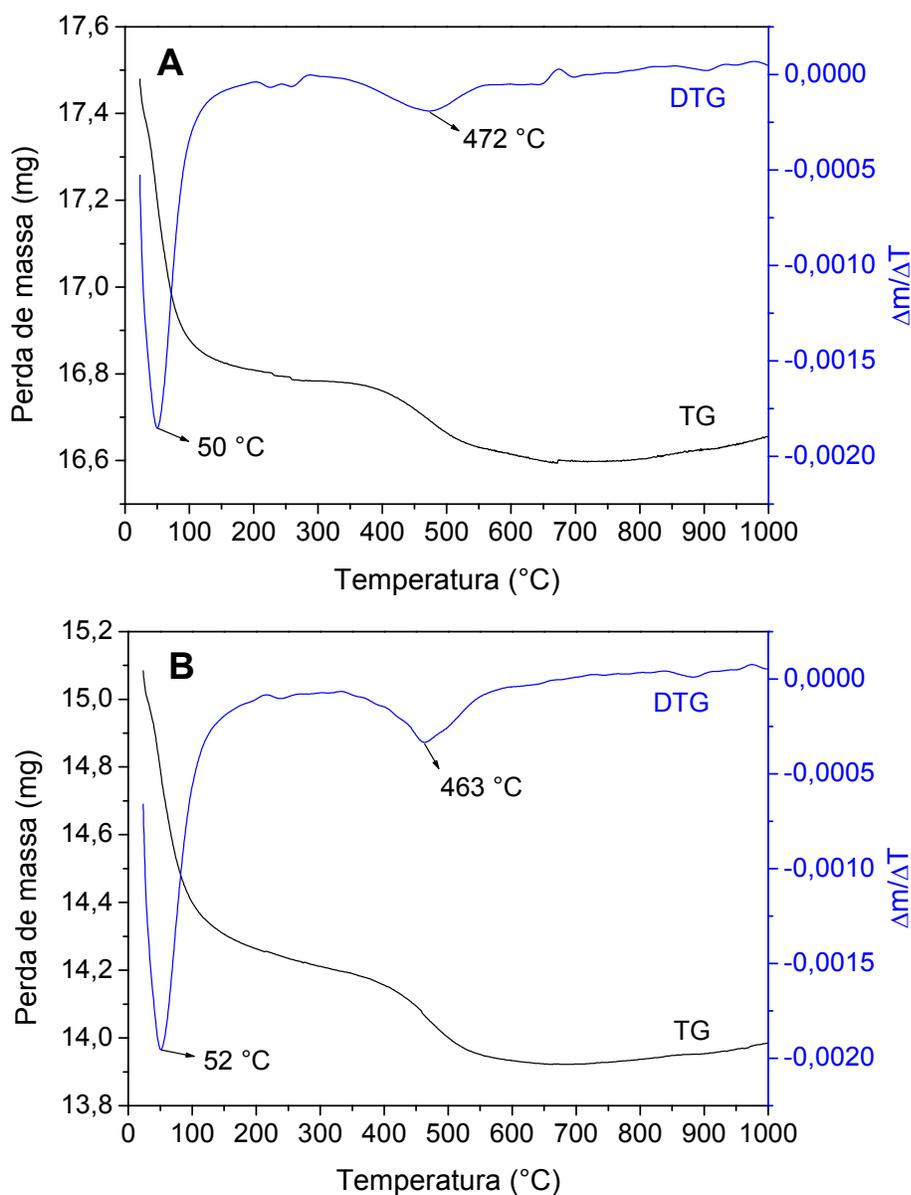


Figura 4.40 – Curvas TG e DTG da argila (A) Bofe calcinada e (B) contaminada com cobre.

As análises das curvas DTG, para ambas as argilas calcinadas e as contendo cobre, indicam que as desidroxilações dos materiais com cobre adsorvido acontecem a uma temperatura mais baixa (463 °C para a Bofe calcinada com Cu) quando comparados às argilas calcinadas (472 °C para a Bofe calcinada). Segundo alguns autores (DING e FROST, 2004; HE *et al.*, 2001), isto revela uma interação mais forte entre OH e os íons Cu^{2+} , e uma composição diferente da folha de octaédrica depois da retenção do Cu. Este resultado mostra que a estrutura do produto da

desidroxilação depende da acidez dos íons de Cu retidos (IARIV, 1973 apud EREN e AFSIN, 2008; BALEK *et al.*, 1999).

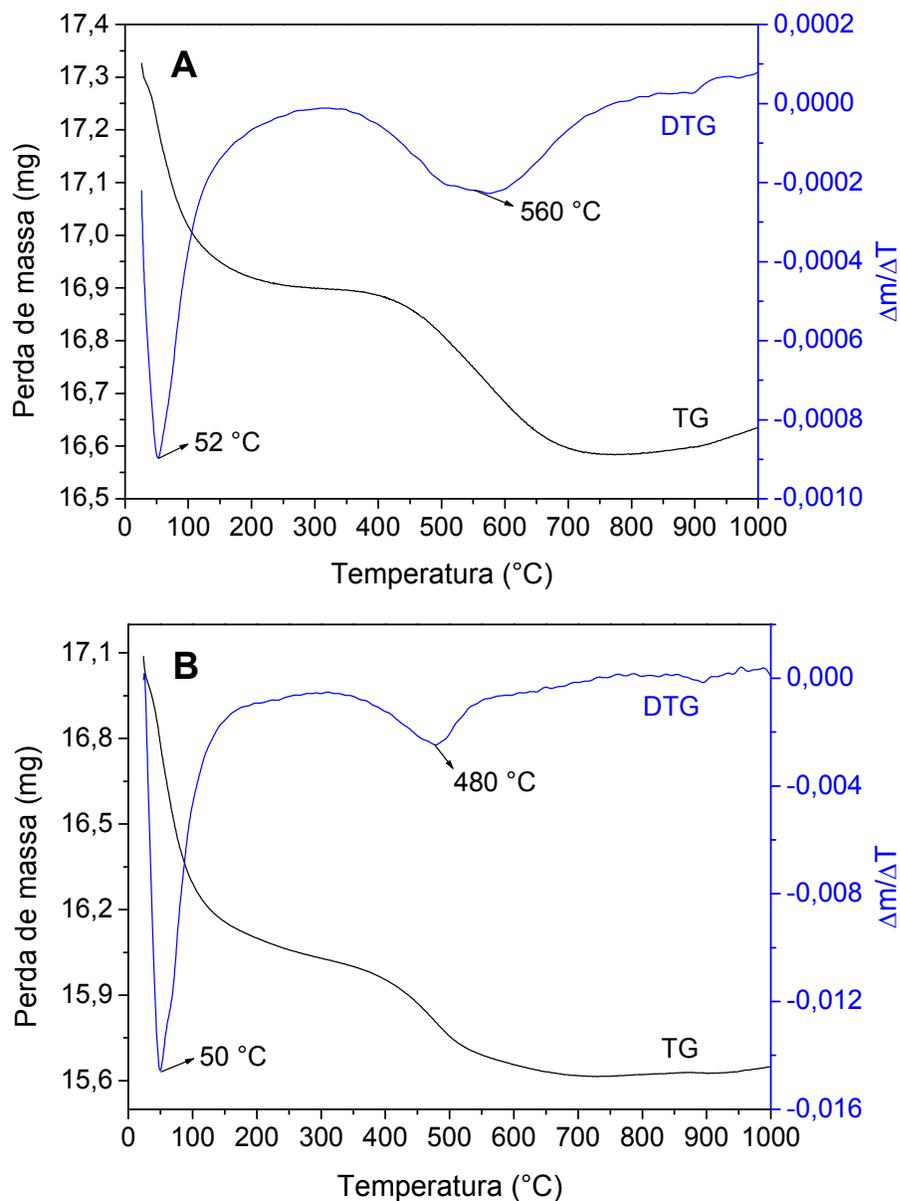


Figura 4.41 – Curvas TG e DTG da argila (A) Verde-lodo calcinada e (B) com cobre.

4.14.5 Distribuição do Cobre sobre a Superfície das Argilas

As Figuras 4.42 e 4.43 mostram as imagens de MEV com os mapeamentos do Cu (pontos em fundo branco).

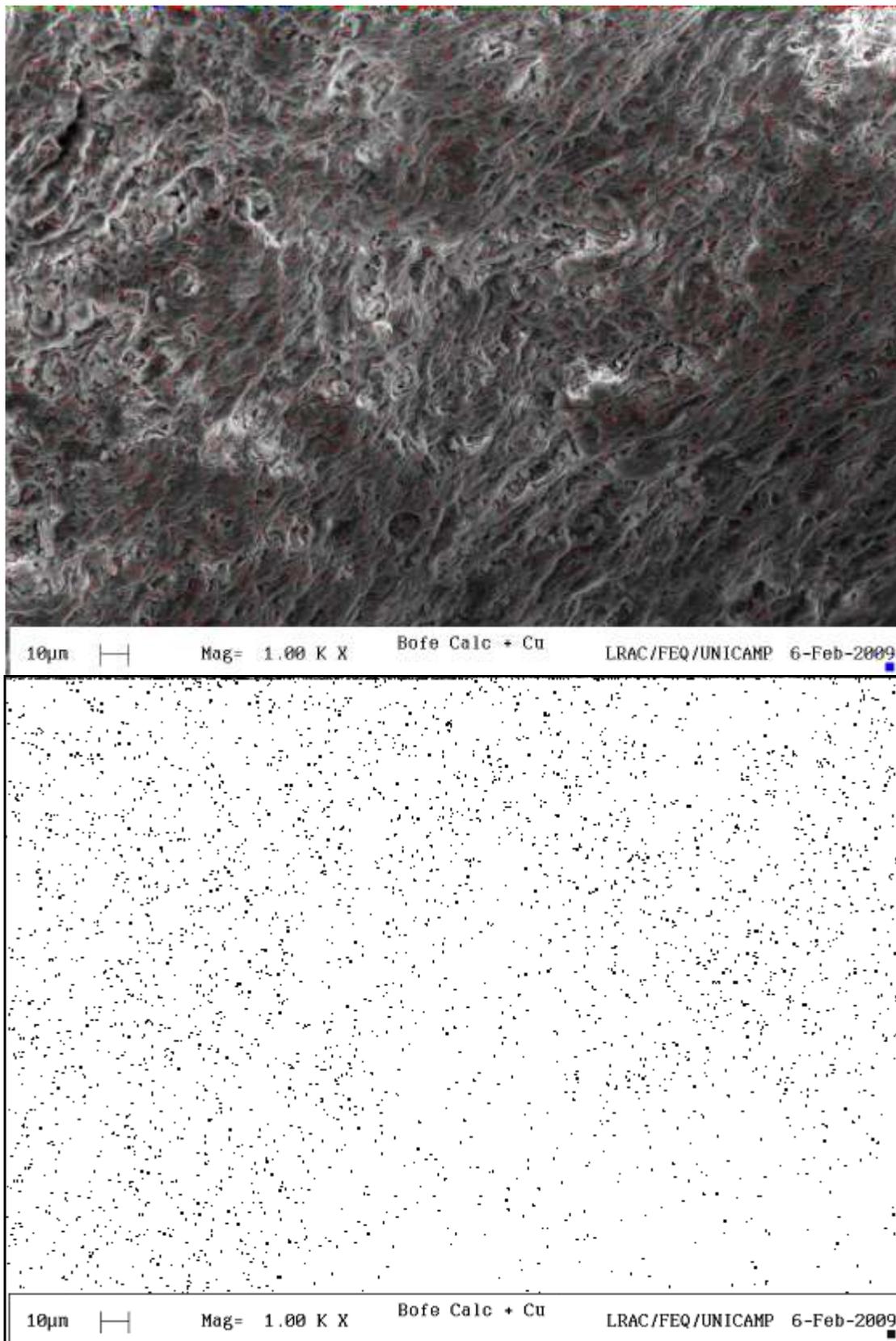


Figura 4.42 – Mapeamento por EDX do cobre sobre a argila Bofe calcinada.

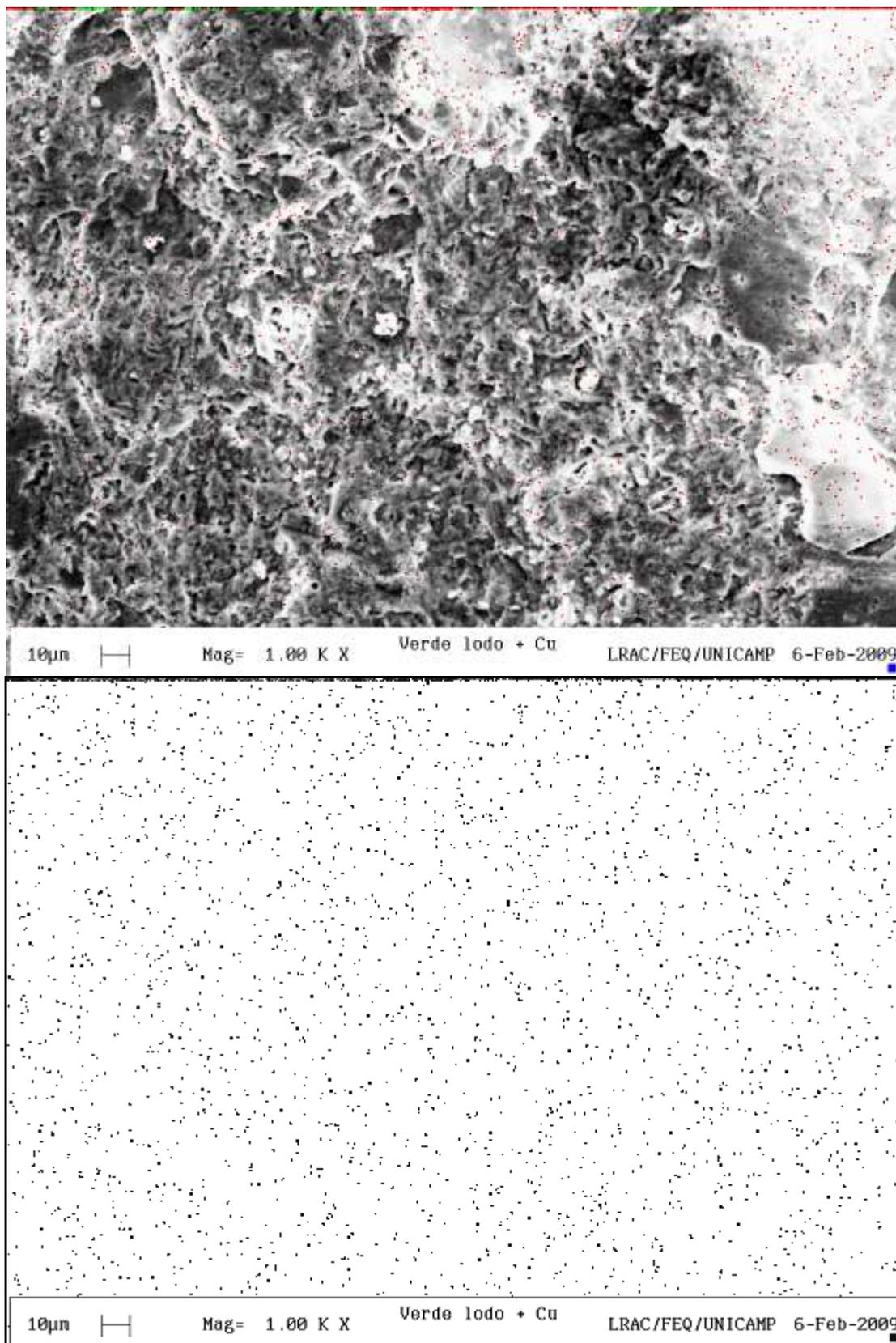


Figura 4.43 – Mapeamento por EDX do cobre sobre a argila Verde-lodo calcinada.

Pôde-se observar uma distribuição homogênea para o Cu, especialmente sobre a argila Bofe calcinada.

4.14.6 Interação do Cobre com as Argilas Calcinadas

Os espectros de absorção brutos, $\mu(E)$, das médias das triplicatas, sem ajuste, e as transformadas de Fourier, das amostras de argilas contendo cobre estão mostrados nas Figuras 4.44 e 4.45, respectivamente. A energia de 8987 eV corresponde a absorção teórica, borda-K do Cu. Experimentalmente, foram obtidos 8998,9; 8998,1 e 8995,6 eV, para as bordas de absorção, representados pelos picos ou saltos nos espectros de absorção da Figura 4.44, para o cobre sobre as argilas calcinadas Bofe e Verde-lodo e o padrão CuO, respectivamente,

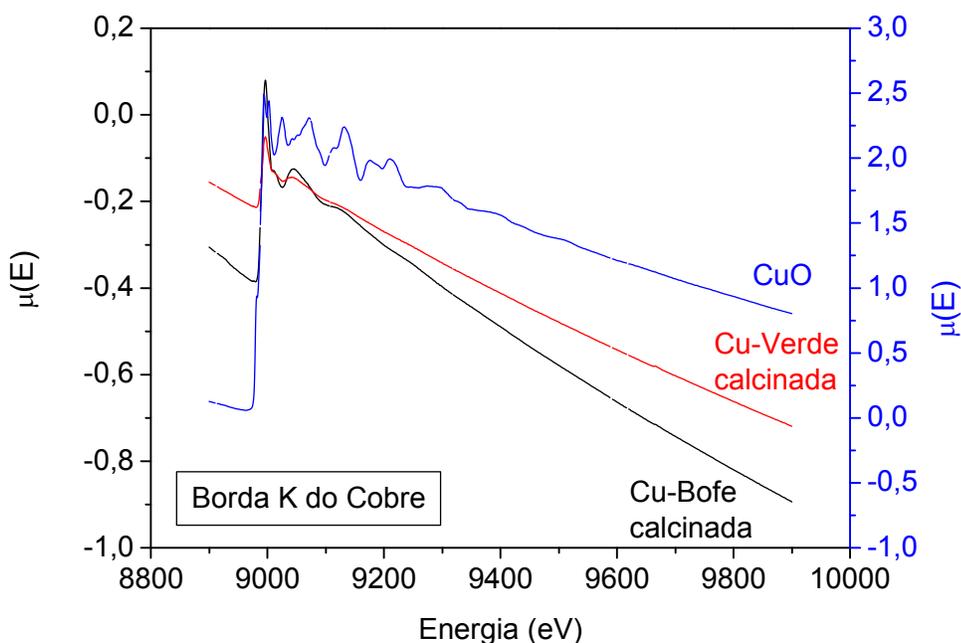


Figura 4.44 – Espectros EXAFS do cobre sobre as argilas calcinadas e na forma de CuO.

De acordo com a Figura 4.45, um forte pico foi obtido a aproximadamente 1,5 Å (primeira esfera de coordenação do metal), indicando que o cobre sobre as argilas calcinadas interage com um ligante contendo oxigênio, como o fósforo. Sajidu *et al.* 2008 mostraram que para o complexo de cobre(II), em água, o ajuste dos sinais teóricos melhora significativamente depois de somado o sinal referente a distância Cu-P. Similarmente a este estudo, também obteve-se um melhor ajuste dos sinais teóricos ao se introduzir o sinal da distância Cu-P. Os átomos de cobre estão distanciados a cerca de 1,93 Å dos átomos de oxigênio equatoriais e 2,0-2,6 Å dos átomos de oxigênio axiais. Neste trabalho, os espectros de EXAFS são praticamente idênticos, indicando

que o processo de interação ocorre em ambas as argilas calcinadas, podendo ser representado como mostra o esquema da Figura 4.46, apresentado por Sajidu *et al.* 2008.

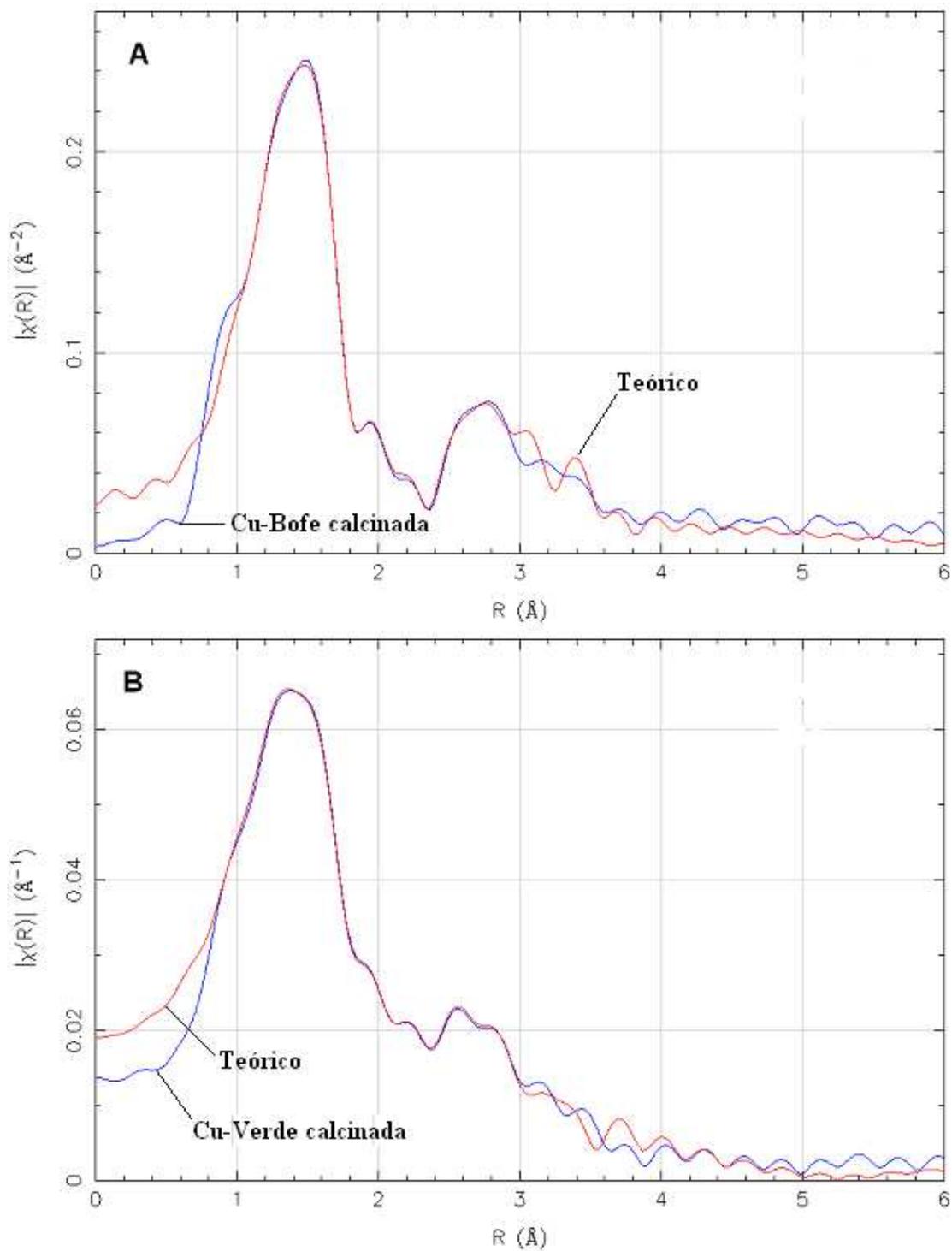


Figura 4.45 – Transformada de Fourier dos dados experimentais dos complexos (A) Cu-Bofe calcinada e (B) Cu-Verde calcinada mais os sinais teóricos.

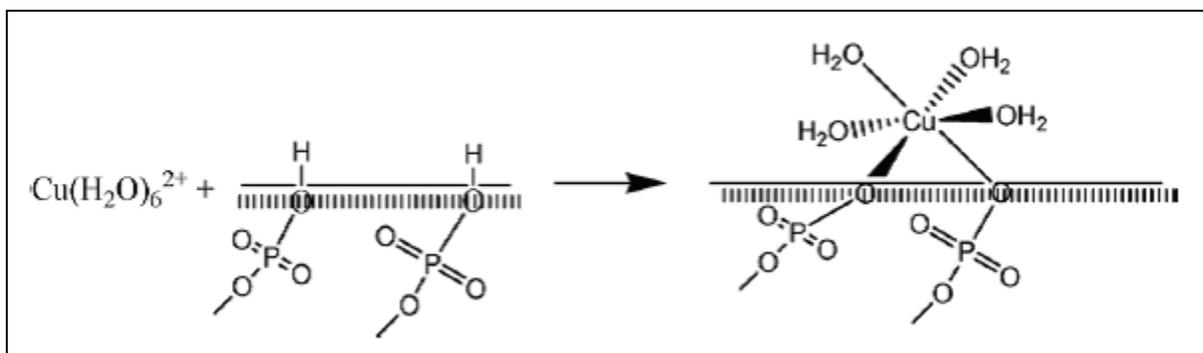
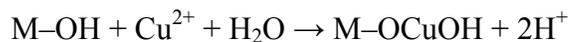
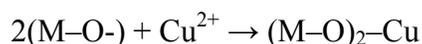
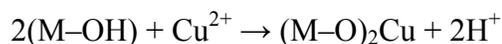
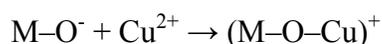
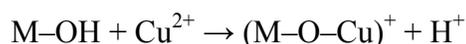


Figura 4.46 – Esquema da interação do cobre com as argilas calcinadas.

Os espectros de EXAFS do cobre trataram argilas, em que os valores de pH eram baixos durante o processo de remoção. Eren (2008), Chen *et al.* (2007) e Weng *et al.* (2007) mostraram que a argila disponibiliza superfícies de óxidos que provêm locais para formar complexos de metal. O grau de formação de complexos na superfície é principalmente influenciado pelo desenvolvimento de carga superficial negativa e dependência do pH nas extremidades devido a reações ácido-base de grupos da superfície. A superfície ativa grupos funcionais nas extremidades da argila, incluindo Si–OH e Al–OH. A adsorção nestes casos pode ser expressa pelas reações complexas como segue (M refere-se à superfície da argila):



4.15 Remoção e Eluição do Cobre pelas Argilas em Sistema Dinâmico

Nestes ensaios, a solução de alimentação continha 1,57 mmol/L de cobre ($Cu(NO_3)_2$) e pH 5. O processo de remoção foi parado depois de alcançar 1,57 mmol/L de cobre na saída da coluna e foi usada uma solução distinta para regeneração do sólido em cada estudo de eluição. Os eluentes utilizados foram NaCl/HCl (pH 3), HCl e água salina/HCl (pH 3), bombeados na mesma vazão determinada para remoção do cobre (ver item 4.10). Os leitos foram lavados com água deionizada depois de cada operação de remoção ou eluição, para retirada da solução nos interstícios do leito, visto que, a água não dissolve o cobre das argilas.

4.15.1 Avaliação dos leitos regenerados por NaCl

Cinco ensaios para obtenção das curvas de ruptura do cobre foram realizados em coluna empacotada de argila Bofe calcinada e duas em coluna de argila Verde-lodo calcinada. Os resultados destes ensaios estão apresentados na Figura 4.47.

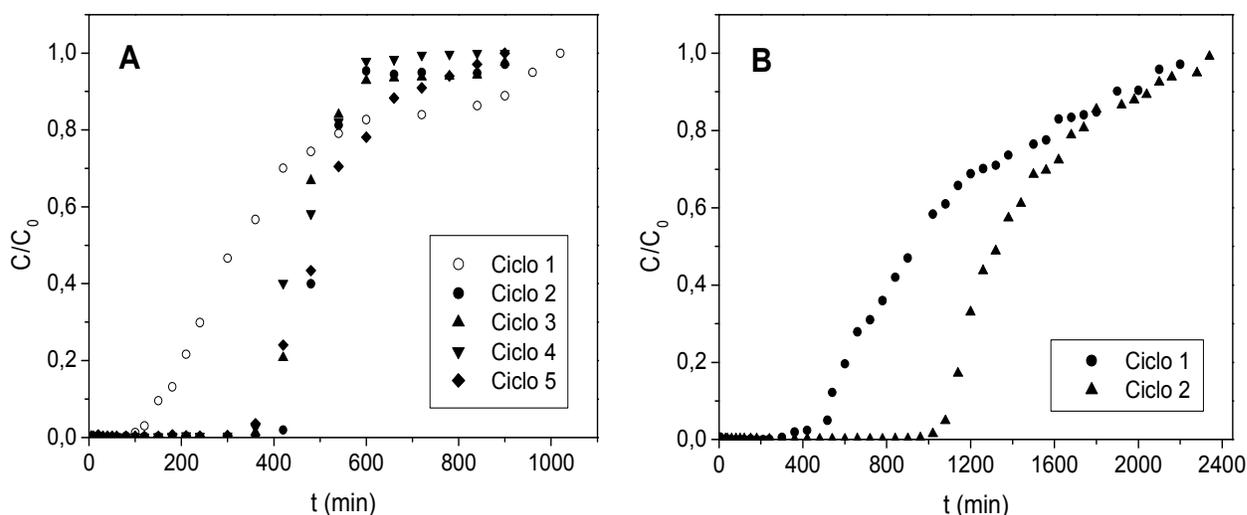


Figura 4.47 – Curvas de ruptura dos ciclos de remoção de cobre, $C_0 = 1,57$ mmol/L em (A) argila Bofe calcinada e (B) argila Verde-lodo calcinada. Eluente: NaCl 1%.

Na coluna de argila Bofe calcinada (Figura 4.47A) o tempo t_b aumentou de aproximadamente 100 minutos na primeira ruptura (\circ) para 400 minutos na segunda (\bullet) e se manteve próximo aos 400 minutos até a quinta (\blacklozenge), a última obtida. Após a primeira eluição as curvas de ruptura obtidas apresentaram menor resistência à transferência de massa. Os acréscimos de remoção até o ponto de ruptura são consideravelmente visíveis a partir da segunda remoção, como é claramente visto na Figura 4.47A.

Tabela 4.16 – Parâmetros das curvas de ruptura para a remoção de Cu em ciclos de sorção/dessorção usando NaCl como eluente

Sistema	Ciclo n°	q_t (mmol/g)	q_u (mmol/g)	ZTM (cm)	%RL
Cu/Bofe calcinada	1	0,141	0,043	9,732	38,49
	2	0,162	0,134	2,356	55,9
	3	0,186	0,141	3,407	53,36
	4	0,182	0,143	3,017	50,76
	5	0,205	0,144	4,171	56,65
Cu/Verde-lodo calc.	1	0,155	0,073	7,365	48,53
	2	0,432	0,323	3,546	61,30

Na coluna de argila Verde-lodo calcinada (Figura 4.47B) o tempo t_b aumentou de 400 minutos na primeira ruptura (●) para 900 minutos na segunda (▲). Assim como na coluna de argila Bofe calcinada, após a primeira eluição a curva de ruptura obtida também apresentou menor resistência à transferência de massa. A Tabela 4.16 resume a quantidade total removida, a quantidade útil removida, a ZTM e a porcentagem de remoção para cada sistema Cu/argila calcinada.

A remoção de cobre obtida até a saturação do leito de argila Bofe calcinada, no primeiro ciclo foi 0,141 mmol/g, aumentou para 0,162 mmol/g no segundo ciclo, aumentou para 0,186 mmol/g e manteve-se em torno deste valor nos demais ciclos. Com a argila Verde-lodo calcinada foi obtida, na primeira ruptura, uma quantidade removida total de 0,155 mmol/g e, na segunda ruptura, um aumento para 0,432 mmol/g. Resultado inferior foi observado, por Abollino *et al.* (2008), com o uso de uma montmorilonita (forma sódica), sendo a remoção de cobre de 0,048 mmol/g.

Considerando que o comprimento de leito não variou, o aumento da quantidade útil de remoção, causado pelo deslocamento do ponto de ruptura, após a primeira eluição, em ambas as argilas, provocou a diminuição no comprimento da ZTM. Comparando a primeira e a última ZTM, esta, diminuiu em mais que um terço do valor na primeira ruptura, para remoção do cobre na argila Bofe calcinada. Enquanto, a ZTM diminuiu de comprimento em aproximadamente metade do valor inicial para a remoção do cobre na argila Verde-lodo calcinada.

As porcentagens de remoção, assim como todas as variáveis de resposta, revelaram que com a passagem do eluente a remoção aumentou. Este fato pode ser atribuído principalmente à ativação por tratamento com sódio do eluente. De acordo com Souza Santos, (1992) o tratamento de argilas visando transformá-las em argilas sódicas pode ser conseguido por meio de uma reação química de dupla troca, reversível, usando o aumento de concentração do sal de sódio no deslocamento do equilíbrio. Ainda, segundo Souza Santos (1992), as transformações de argilas em montmorilonitas ou esmectitas sódicas podem ser feitas em argilas policatiônicas, não importando quais sejam os cátions trocáveis. Essa troca catiônica por sódio não deve ser chamada “ativação” porque não afeta a folha octaédrica (FAHN, 1964 apud SOUZA SANTOS, 1992), porém, pode afetar a área específica intrínseca da argila monocatiônica.

As áreas superficiais, obtidas por BET, das argilas calcinadas, tratadas por NaCl 1% (pH 3), em leito, foram aproximadamente 46,8157 m²/g no caso da argila Bofe e 35,52 m²/g no caso da

argila Verde-lodo. Estas áreas são aproximadamente metade dos valores apresentados pelas argilas após o processo de calcinação (Tabela 4.4). A diminuição da área superficial, não apresentou influência negativa sobre o processo de remoção do cobre, em ambas as argilas calcinadas. Esse resultado é um forte indício de que a adsorção não é o princípio deste processo de remoção, sendo possivelmente troca iônica. Realizou-se também, um mapeamento das espécies de Na sobre as superfícies das argilas calcinadas sem tratamento químico e calcinadas tratadas com NaCl 1% (pH 3) no leito. Utilizou-se o MEV com detector de elétrons retroespalhados para obter imagens das superfícies das argilas e, técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX). Puderam-se observar como essas espécies encontram-se distribuídas e se ter uma idéia de suas concentrações relativas. As Figuras 4.48 e 4.49 mostram as imagens de MEV e os mapeamentos das espécies de sódio (pontos em vermelho) nas argilas Bofe calcinadas e Bofe calcinada tratada com NaCl, respectivamente.

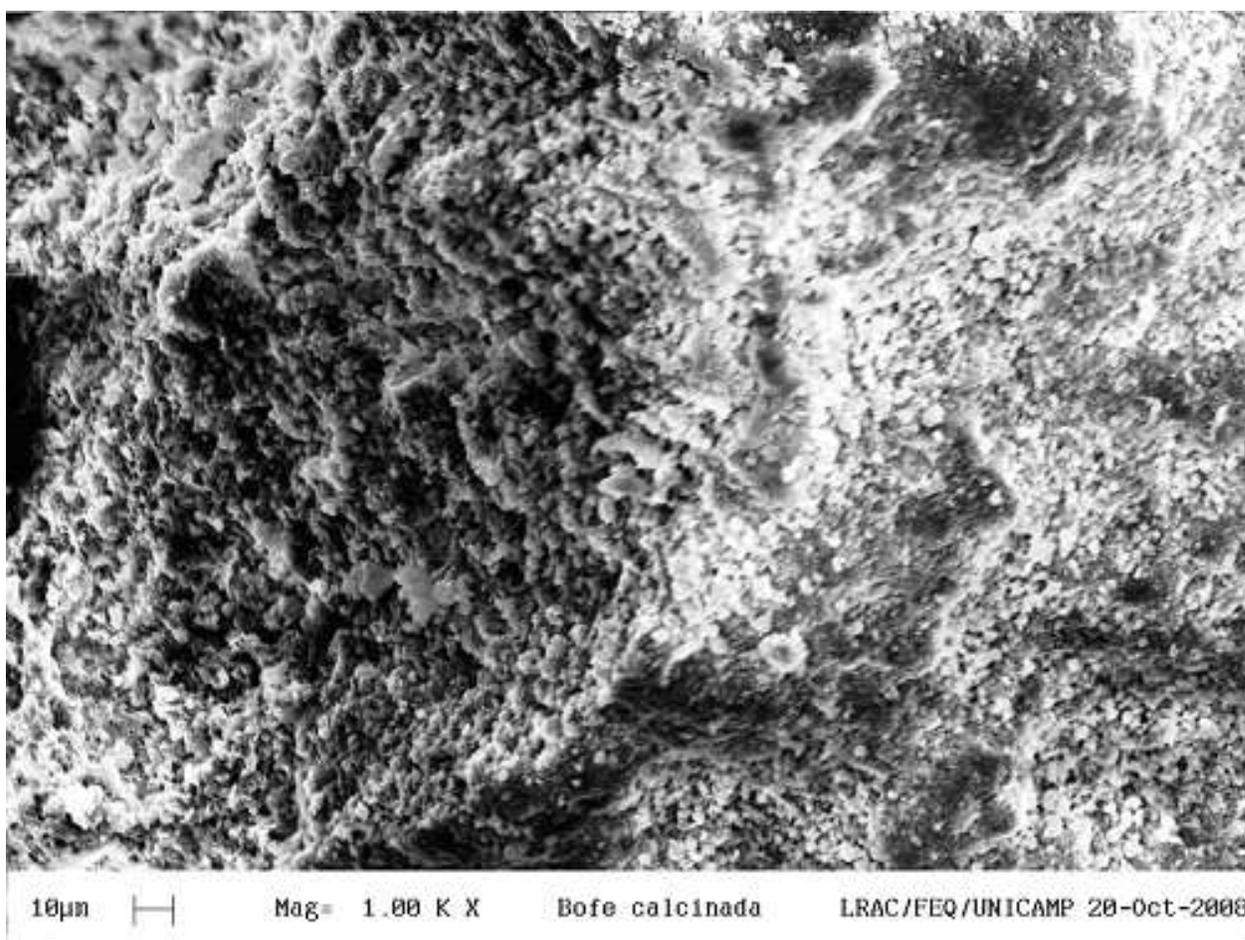


Figura 4.48 – Mapeamento por EDX do sódio na argila Bofe calcinada.

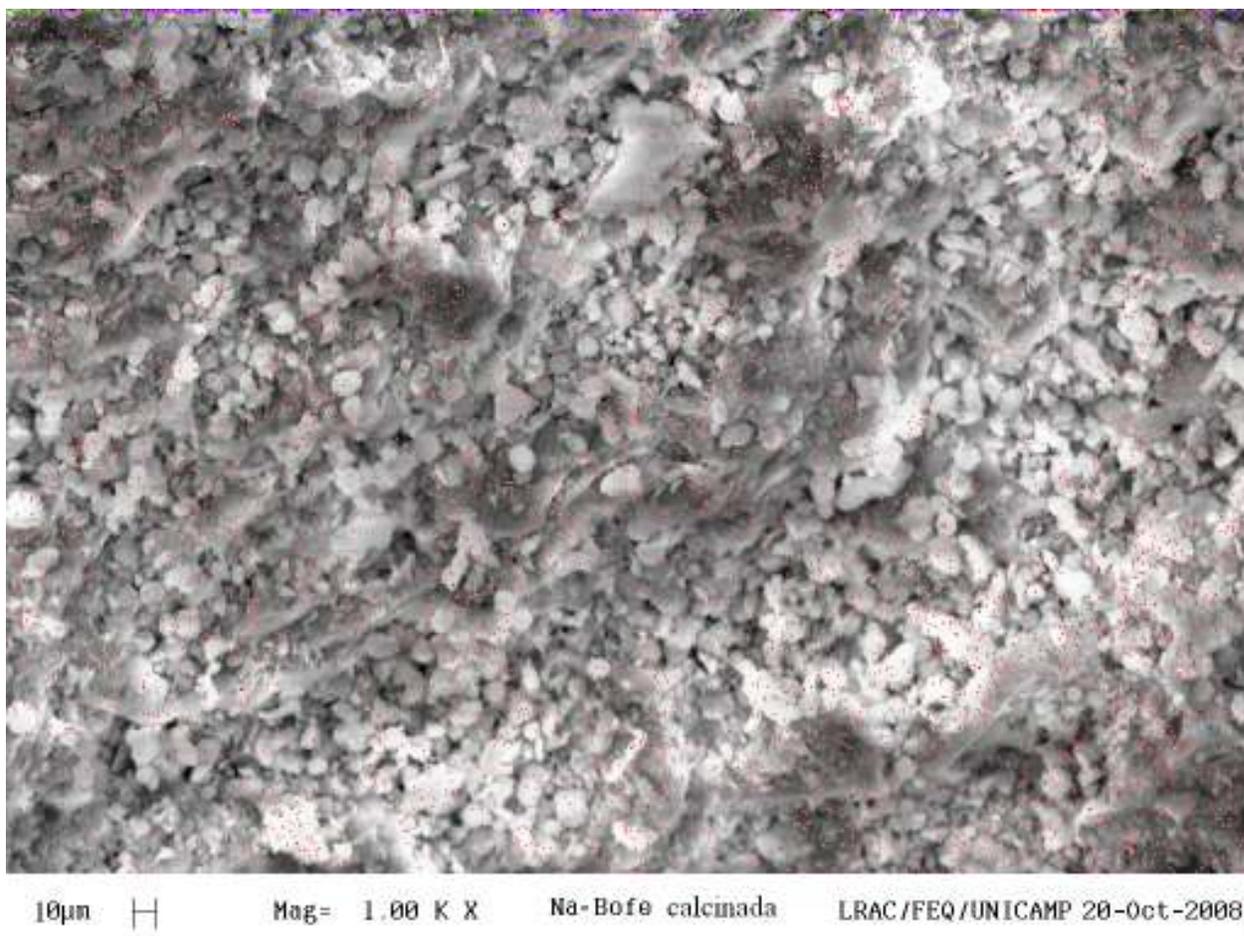


Figura 4.49 – Mapeamento por EDX do sódio na argila Bofe calcinada após tratamento, com NaCl 1% (pH 3), em leito.

Comparando as Figuras 4.48 e 4.49 pode-se observar, que com o tratamento realizado no leito, a concentração dos sítios contendo sódio segue uma distribuição homogênea, enquanto que para argila Bofe calcinada a concentração do sódio não foi detectada. Este mesmo tipo de análise foi também realizada para a argila Verde-lodo calcinada e observou-se comportamento similar (Figuras 4.50 e 4.51). Pela imagem da Figura 4.49, não é possível observar se os sítios contendo sódio são precipitados de cloreto de sódio ou outra espécie. Assim, realizou uma análise de DRX, das argilas tratadas no leito com NaCl, para identificar picos característicos de outros sólidos não argilosos, como por exemplo o cloreto de sódio. A Figura 4.52 apresenta a curva de difração de raios-X, da amostra Bofe calcinada e tratada com NaCl.

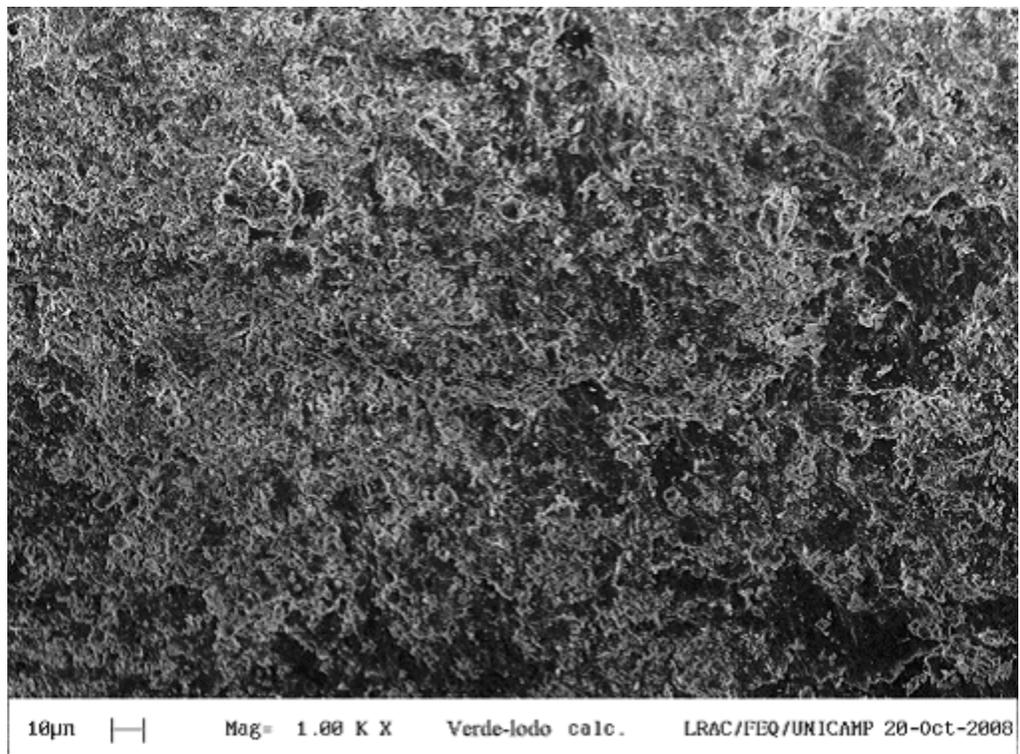


Figura 4.50 – Mapeamento por EDX do sódio na argila Verde-lodo calcinada.

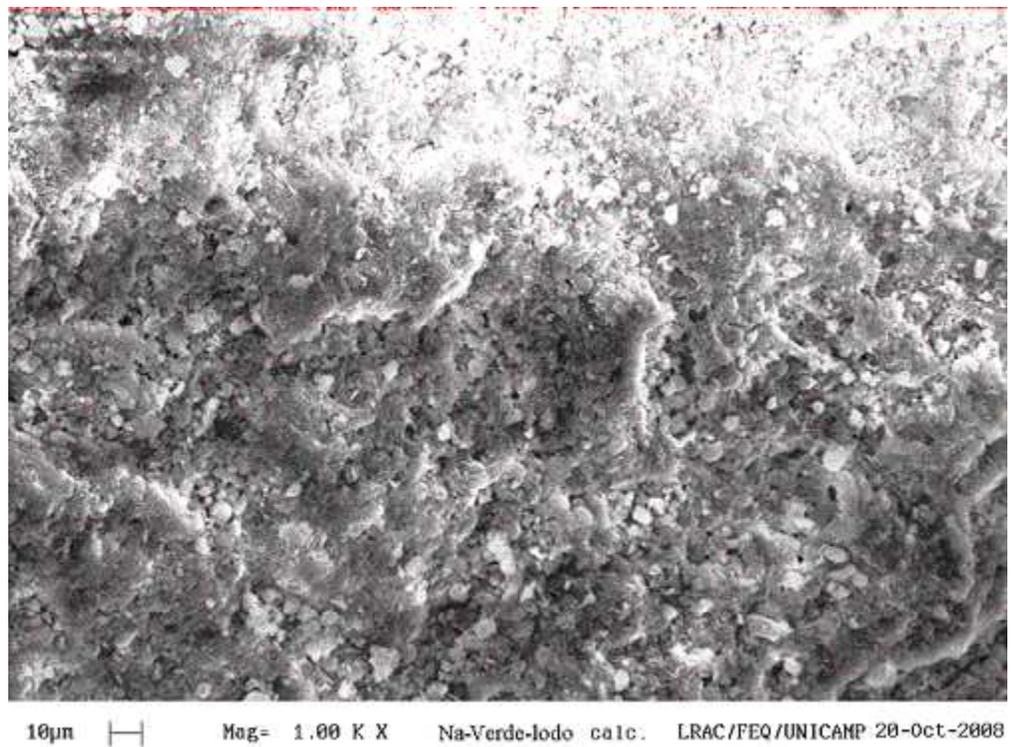


Figura 4.51 – Mapeamento por EDX do sódio na argila Verde-lodo calcinada após tratamento com NaCl 1 % (pH 3), em leito.

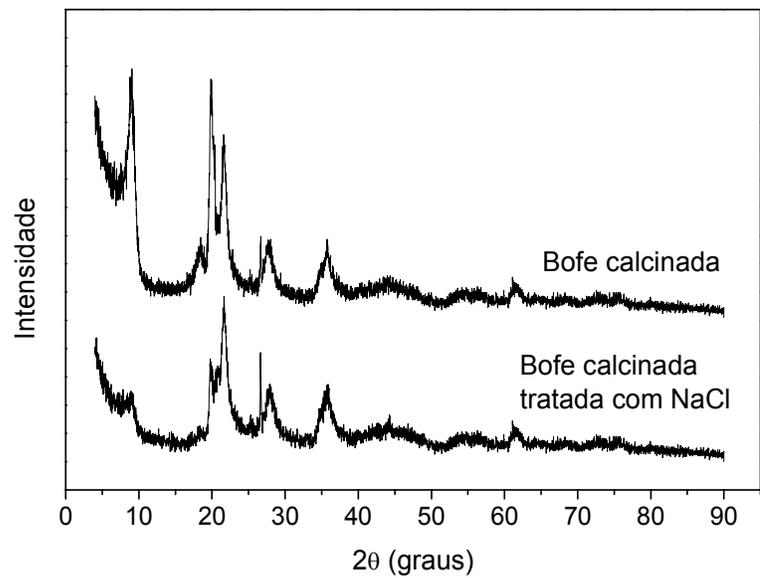


Figura 4.52 – Difratomogramas das amostras Bofe calcinada e Bofe calcinada tratada com NaCl 1%.

A partir da Figura 4.52 observa-se que, o tratamento com NaCl não provoca alterações na estrutura da amostra Bofe calcinada, bem como, não aparecem picos de NaCl sólido, Figura 4.53.

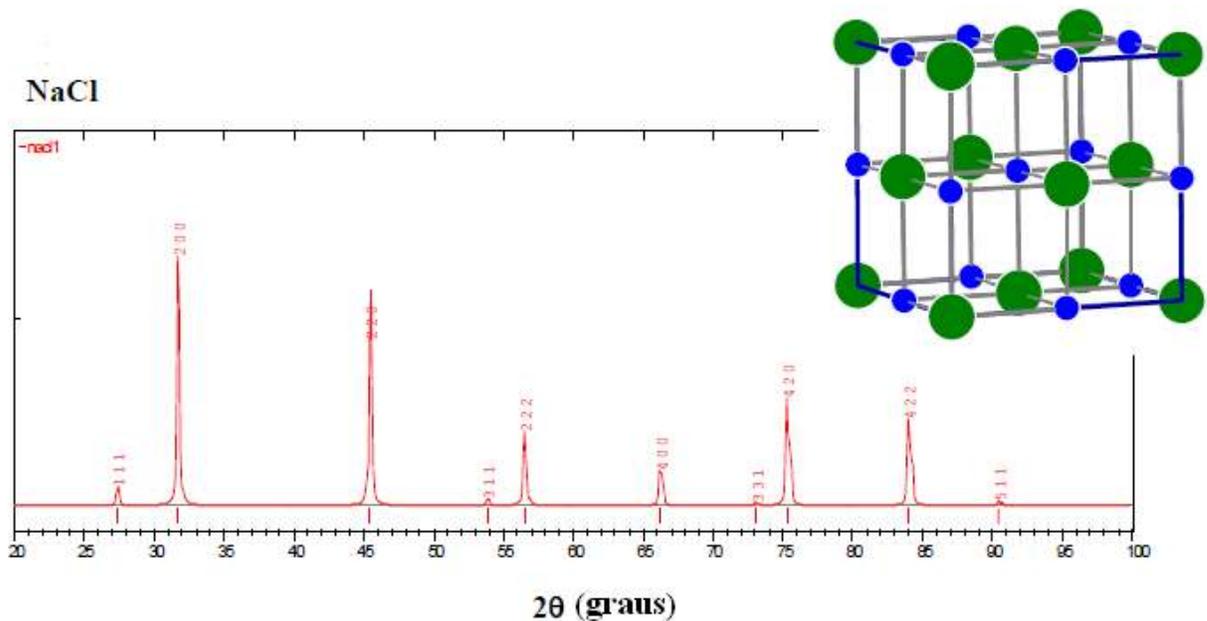
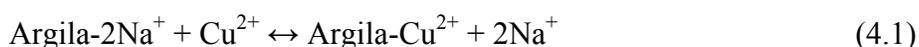


Figura 4.53 – Espectro de difração do NaCl na forma de pó. Radiação $K\alpha$ do cobre. (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985).

O DRX da argila Verde-lodo calcinada e tratada com NaCl 1% (pH 3), também, não apresentou mudanças na estrutura nem picos de outras espécies, sendo este resultado idêntico ao DRX da argila Verde-lodo calcinada. Assim, o aumento do sódio como cátion trocável provavelmente é o principal responsável pelo aumento da remoção de cobre. Este resultado sugere o seguinte mecanismo para o processo de remoção:



Chen *et al.* (2007), investigando a remoção de Cu^{2+} por uma paligorskita, afirmaram que a troca catiônica induziria o aumento do pH da solução, devido a constante de hidrólise (K_{ps}) do Cu^{2+} ser mais baixa do que a constante de hidrólise de cátions trocáveis na paligorskita.

O pH, na saída da coluna, foi medido em todos os ensaios de remoção e eluição. Nas Figuras 4.54 e 4.55 são apresentadas as curvas de ruptura e eluição, respectivamente, com a variação de pH, obtidas no quinto ensaio de remoção de cobre em argila Bofê calcinada. O comprimento do leito manteve-se constante durante os ciclos de remoção-eluição experimentais. Por outro lado, o pH da solução na saída da coluna decresceu durante a remoção e aumentou durante a eluição, dentro da faixa de pH em que predominam, segundo a especiação metálica, as espécies Cu^{2+} . Baseado na análise de Chen *et al.* (2007) é possível considerar que a adsorção ocorra simultaneamente durante o processo de troca iônica.

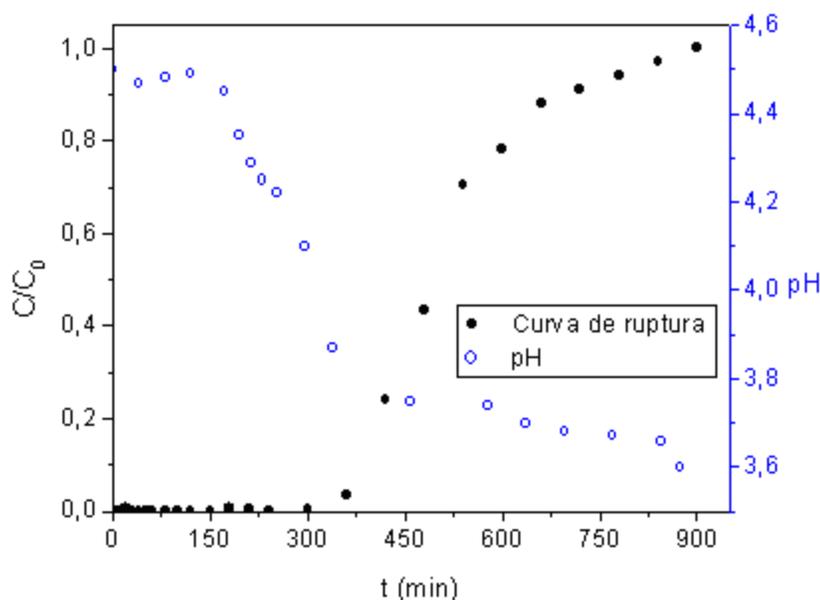


Figura 4.54 – Curva de ruptura nº 5 com variação do pH.

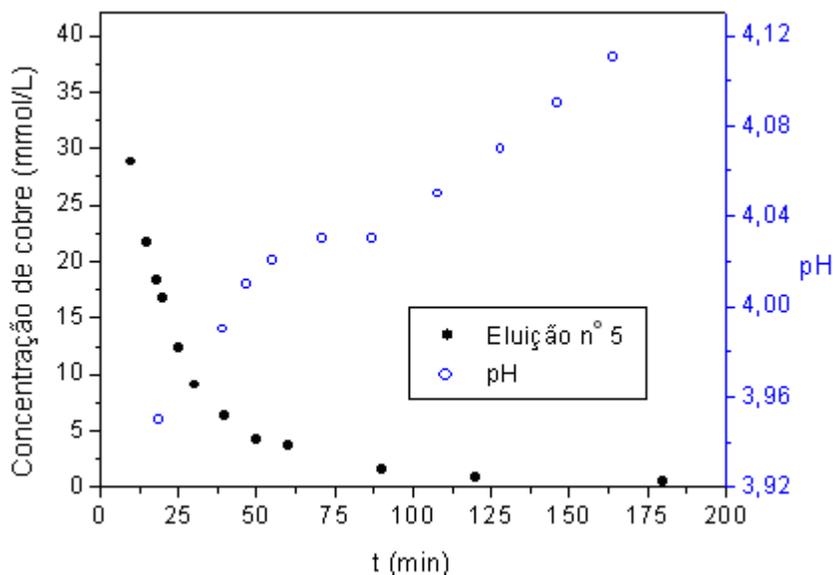


Figura 4.55 – Eluição nº 5 realizada por NaCl 1% com variação de pH.

Na Figura 4.56 estão apresentadas, de forma contínua no tempo, as curvas de ruptura e a curva de eluição obtidas até o segundo ensaio de remoção de cobre pela argila Verde-lodo calcinada. O pH das soluções, na saída da coluna de argila Verde-lodo calcinada, se comportou de forma similar ao pH das soluções, na saída da coluna de argila Bofe calcinada.

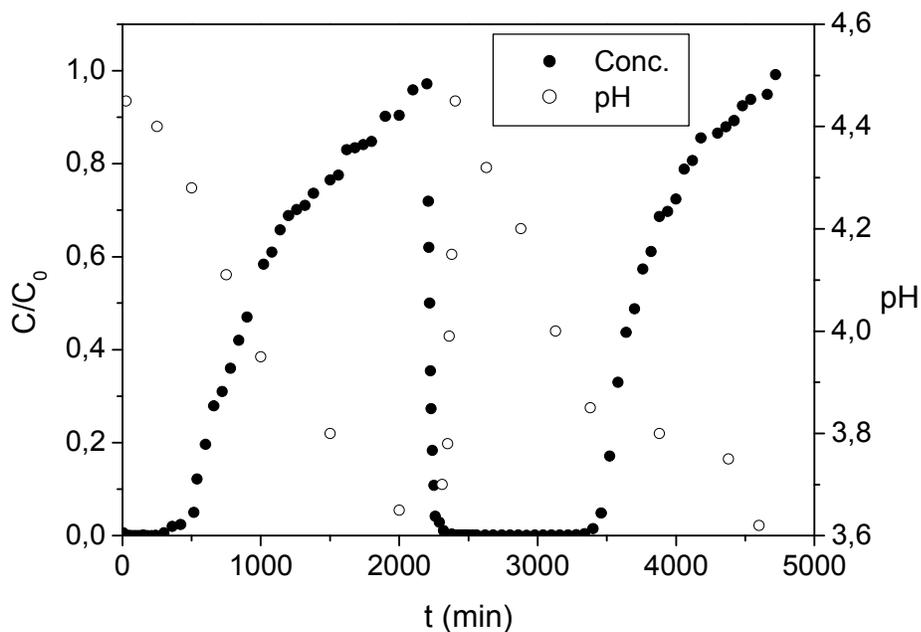


Figura 4.56 – Curvas de remoção e eluição do cobre. Coluna de argila verde-lodo calcinada.

A Tabela 4.17 apresenta os parâmetros como quantidade de metal eluído do leito e sua porcentagem para cada curva de eluição dos dois sistemas Cu/argila calcinada.

Tabela 4.17 – Parâmetros de regeneração das colunas com NaCl 1%

Sistema	Eluição nº	t de eluição (min)	Quant. Eluída (mmol/g)	% Eluição	Erro (%)
Cu/Bofe calcinada	1	120	0,145	100,00	2,5
	2	90	0,166	100,00	2,41
	3	240	0,19	100,00	1,99
	4	240	0,187	100,00	2,63
	5	180	0,158	76,9	--
Cu/Verde-lodo calc.	1	180	0,156	100,00	0,49
	2	--	--	--	--

O processo de eluição ocorre, predominantemente, na primeira hora de contato e o cobre foi maximamente eluído, de ambas as argilas calcinadas. Não foi possível realizar a quinta eluição até a completa regeneração do leito de argila Bofe calcinada, porque a argila sofreu um desfolhamento de suas camadas, dissolvendo-se e inviabilizando o leito de modo que a pressão na coluna não permitiu a continuidade do experimento. No caso do leito de argila Verde-lodo calcinada, após a segunda remoção, durante a lavagem do leito, a argila tornou-se instável.

A eficiência de recuperação do solvente (ERS) pôde ser avaliada pelo volume de água purificado (V_b) até o ponto de ruptura e o volume de água gasto na preparação do eluente (V_E) utilizado até o tempo de eluição, considerando que o eluente concentrou todo cobre contido na argila após a saturação do leito. Baseado no tempo de ruptura e de eluição tem-se o volume V_b e o volume V_E , conforme a Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Balanço de água recuperada na remoção-eluição de cobre

Sistema	Ciclo nº	t_b (min)	V_b (mL)	t de eluição (min)	V_E (mL)	ERS (%)
Cu/Bofe calc. Vazão = 4 mL/min	1	130,8	523,2	120	480	8,8
	2	425,2	1700,8	90	360	78,8
	3	369,7	1478,8	240	960	35,1
	4	365,3	1461,2	240	960	34,3
	5	365,3	1461,2	180	720	--
Cu/Verde calc. Vazão = 3 mL/min	1	517,0	1551,0	180	540	65,2
	2	1080,0	3240,0	--	--	--

Para cada uma das curvas de ruptura do estudo de regeneração do leito pelo eluente NaCl 1% (pH 3) obteve-se a curva da função de Bohart e Adams (1920) apresentada na Tabela 3.1 e que melhor se ajustou aos dados experimentais, como mostram as Figuras 4.57 e 4.58.

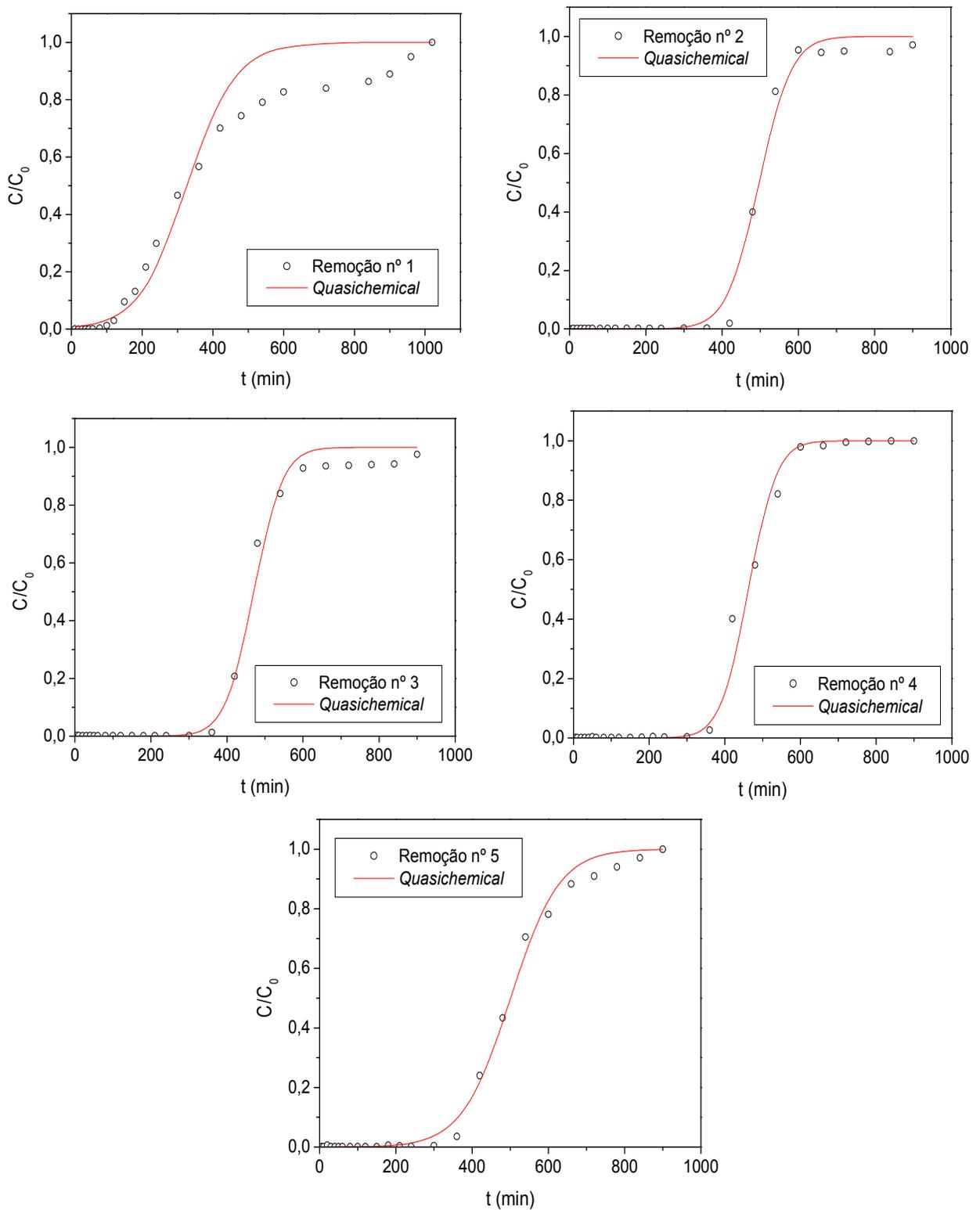


Figura 4.57 – Ajuste do modelo *quasichemical* às curvas de remoção do Cu^{2+} pela argila Bofe calcinada durante a regeneração do leito por NaCl 1%.

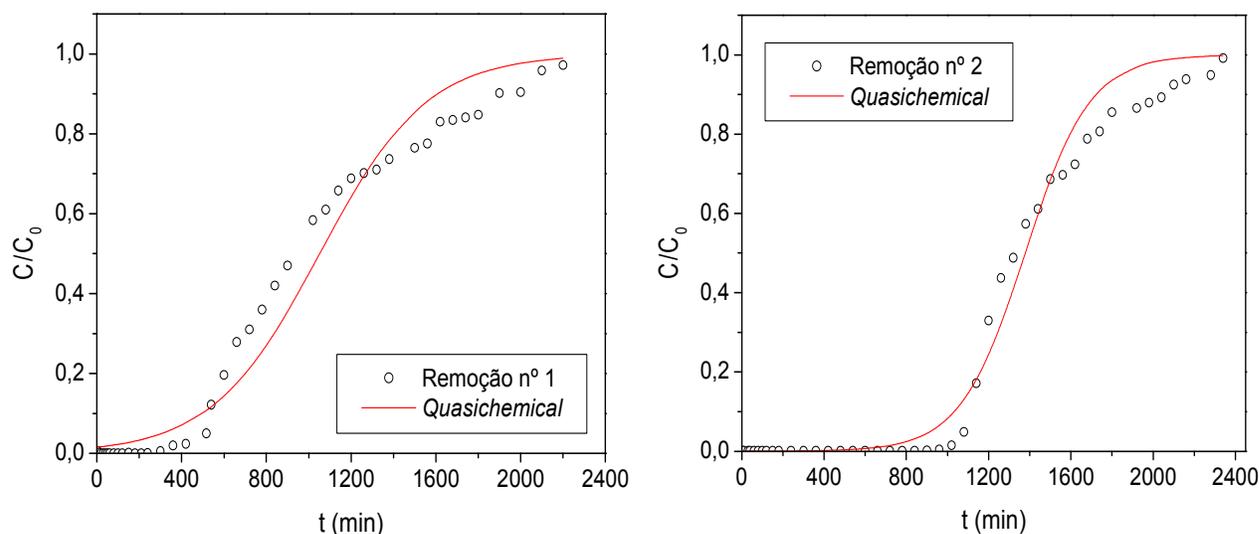


Figura 4.58 – Ajuste do modelo *quasichemical* às curvas de remoção do Cu^{2+} pela argila Verde-lobo calcinada durante a regeneração do leito por NaCl 1%.

Os valores dos parâmetros do modelo *quasichemical* estão apresentados na Tabela 4.19. Observa-se que o parâmetro k varia com cada ensaio de eluição nas argilas, isto pode ser explicado porque após a eluição uma nova cinética se estabelece.

Tabela 4.19 – Coeficientes de ajuste *quasichemical* dos leitos regenerados por NaCl 1%

Sistema	Ciclo nº	k (L/mmol min)	q_0 (mmol/g)
Cu/Bofe calcinada	1	0,0099	0,0824
	2	0,0205	0,1126
	3	0,0199	0,1287
	4	0,0201	0,1301
	5	0,011	0,1275
Cu/Verde-lobo calcinada	1	0,0026	0,0736
	2	0,0044	0,0981

A partir da solução do modelo *quasichemical* ajustado, tem-se um modelo numérico que é capaz de descrever a curva de ruptura completa para remoção do cobre em coluna de leito fixo com as argilas calcinadas a 500 °C, para o caso do eluente NaCl 1% (pH 3).

4.15.2 Avaliação dos leitos regenerados por HCl

As curvas de ruptura obtidas nos ensaios com as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas, que operam em ciclos de adsorção/dessorção, regeneradas por HCl 0,1 M são apresentadas na Figura 4.59. Foi observado para o leito de argila Bofe calcinada comportamentos de curvas de ruptura similares, onde foram realizados três ciclos, cujos resultados são apresentados na Figura 4.59A. O tempo t_b manteve-se em torno de 100 minutos nos três ensaios.

Um tempo de ruptura decrescente foi observado na coluna de argila Verde-lodo calcinada, regenerada por HCl, conforme mostra a Figura 4.59B. O tempo t_b diminui de uns 400 minutos na primeira ruptura (●) para uns 200 minutos na segunda (▲). Na Tabela 4.20 são apresentados os valores de quantidade total removida, quantidade útil removida, ZTM e porcentagem de remoção para os sistemas estudados quando o leito foi regenerado por HCl.

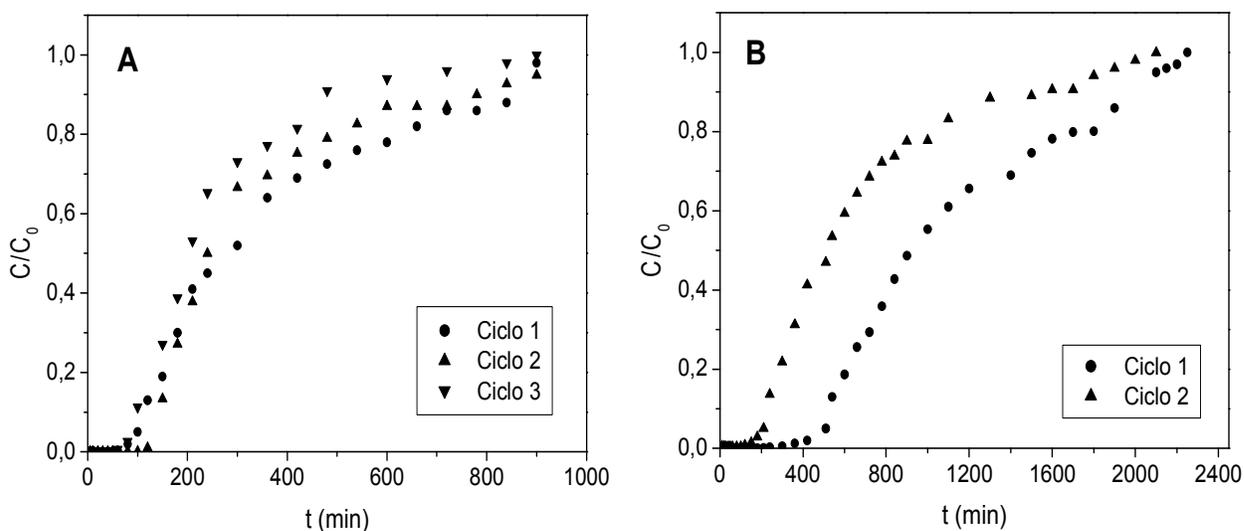


Figura 4.59 – Curvas de ruptura dos ciclos de remoção de cobre, $C_0 = 1,57$ mmol/L em (A) argila Bofe calcinada e (B) argila Verde-lodo calcinada. Eluente: HCl 0,1 M.

Tabela 4.20 – Parâmetros das curvas de ruptura para a remoção de Cu usando HCl como eluente

Sistema	Ciclo nº	q_t (mmol/g)	q_u (mmol/g)	ZTM (cm)	%RL
Cu/Bofe calcinada	1	0,132	0,034	10,36	40,17
	2	0,12	0,045	8,76	36,27
	3	0,09	0,029	9,479	28,36
Cu/Verde-lodo calc.	1	0,169	0,077	7,655	52,0
	2	0,101	0,03	9,894	18,7

Nos ensaios de remoção com a argila Bofe calcinada nota-se um decréscimo da quantidade total removida, provavelmente devido ao ataque do HCl sobre a estrutura da argila. Com a argila Verde-lodo calcinada o decréscimo da quantidade total removida é ainda maior, caindo de 0,169 para 0,101 mmol/g.

A quantidade útil de remoção apresentou um leve aumento na segunda ruptura do cobre em argila Bofe calcinada, em comparação com a primeira ruptura, mas na terceira esse valor caiu seguindo a tendência de piora da quantidade total e porcentagem de remoção. Na remoção do cobre em argila Verde-lodo calcinada a quantidade útil removida apresentou um decréscimo na segunda ruptura equivalente a aproximadamente metade do valor obtido na primeira.

A ZTM diminuiu na segunda ruptura do cobre sobre a argila Bofe calcinada, mas depois aumentou na terceira, se aproximando do valor apresentado na primeira ruptura. No caso da argila Verde-lodo calcinada a ZTM aumentou na segunda ruptura devido à diminuição da quantidade útil removida e praticamente a mesma tendência de resistência a saturação apresentada na primeira curva ruptura.

A porcentagem de remoção mostrou que o processo é desfavorecido pela regeneração do leite com HCl. De acordo com Vieira Coelho e Souza Santos (2007), o tratamento de argilas com ácidos, substitui os cátions intercalados por cátions hidroxônio H_3O^+ e dissolve nas folhas octaédricas das camadas 2:1 (próximo à superfície dos empilhamentos ou em suas bordas), alguns cátions Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} . Ainda segundo os autores, alterações morfológicas muito importantes acontecem na estrutura cristalina da montmorilonita durante e após a ativação ácida. Os extremos e as arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais desorientam-se, separam-se e ficam como em um leque aberto (são constituídos por folhas flexíveis e moles de ácido silícico); entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. Os cátions trocáveis originais são substituídos por Al^{3+} e H^+ hidratados. A análise química completa, das argilas tratadas com HCl, foi determinada por FRX e está apresentada na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 – Análises químicas das argilas tratadas com HCl

Amostra	Composição (%)											
	P. F.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	Soma
Bofe calc	1,78	78,08	11,57	0,90	5,61	--	2,01	--	--	0,01	0,04	100,00
Verde calc	5,38	54,62	20,30	1,66	14,61	--	3,32	--	--	0,05	0,05	99,99

P. F. – Perda ao fogo

Comparando os dados da Tabela 4.1 com os dados da Tabela 4.21, verifica-se que os cátions trocáveis não foram detectados após o tratamento com HCl, evidenciando a substituição destes cátions por Al^{3+} e H^+ hidratados, conforme Vieira Coelho e Souza Santos (2007).

A área específica dos cristais aumenta até atingir valores máximos (que são dependentes da argila original) e, depois, diminuem com o tempo de ataque por ácido (VIEIRA COELHO e SOUZA SANTOS, 2007). A área superficial das amostras calcinadas e tratadas com HCl, em leito, encontram-se na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Área superficial das amostras obtidas pela equação de BET

Argila	Área Superficial (m^2/g)
Bofe calcinada ácido-ativada	$73,95 \pm 1,365$
Verde-lodo calcinada ácido-ativada	$35,52 \pm 1,052$

Como esperado, a área superficial das argilas, mesmo calcinadas, decresceu devido o ataque ácido. Comparando os dados da Tabela 4.21 com os da Tabela 4.4, verifica-se a redução de área das argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas, sobretudo da argila Verde-lodo calcinada ácido-ativada que teve uma redução de 50% para a argila Verde-lodo calcinada. Este fato, pode explicar a redução na remoção de cobre, pela argila Verde-lodo calcinada, observada na segunda ruptura depois da eluição com o HCl.

As medidas de pH, na saída das colunas de argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas, durante a remoção e eluição, observou-se valores de pH mais ácidos do que os medidos quando se utilizou NaCl 1% (pH 3) como eluente. Isto provavelmente ocorreu devido ao uso do HCl 0,1 M como eluente. A Tabela 4.23 apresenta os dados obtidos da regeneração dos leitos. A argila Bofe calcinada suportou duas eluições completas, porém depois da terceira ruptura, durante a lavagem do leito, a argila se desestruturou causando a impermeabilidade do leito. Pelos mesmos motivos, a argila Verde-lodo calcinada não possibilitou a realização de uma terceira eluição.

Tabela 4.23 – Parâmetros de regeneração das colunas com HCl 0,1M

Sistema	Eluição nº	t de eluição (min)	Quant. Eluida (mmol/g)	% Eluição	Erro (%)
Cu/Bofe calcinada	1	240	0,133	100,00	0,81
	2	180	0,121	100,00	1,31
	3	--	--	--	--
Cu/Verde-lodo calc.	1	300	0,162	95,76	4,24
	2	--	--	--	--

Pelo cálculo de eficiência de recuperação do eluente (ERS), os valores apresentados na Tabela 4.24 mostram que sem a modificação química ocorrida quando o eluente foi NaCl, o maior benefício da eluição restringe-se a concentração do cobre em um volume menor de fluido, e ainda, menor demanda de adsorvente.

Tabela 4.24 – Balanço de água recuperada na remoção-eluição de cobre

Sistema	Ciclo nº	t_b (min)	V_b (mL)	t de eluição (min)	V_E (mL)	ERS (%)
Cu/Bofe calc. Vazão = 4 mL/min	1	100,0	400	240	960	--
	2	128,4	513,6	180	720	--
	3	88,2	352,8	--	--	--
Cu/Verde calc. Vazão = 3 mL/min	1	510,0	1530	300	900	41,2
	2	210,0	630	--	--	--

Para cada uma das curvas de ruptura dos ensaios efetuados obteve-se a curva do modelo *quasichemical* ajustada aos dados experimentais, como mostra a Figura 4.60. Os valores dos coeficientes de ajuste são apresentados na Tabela 4.25.

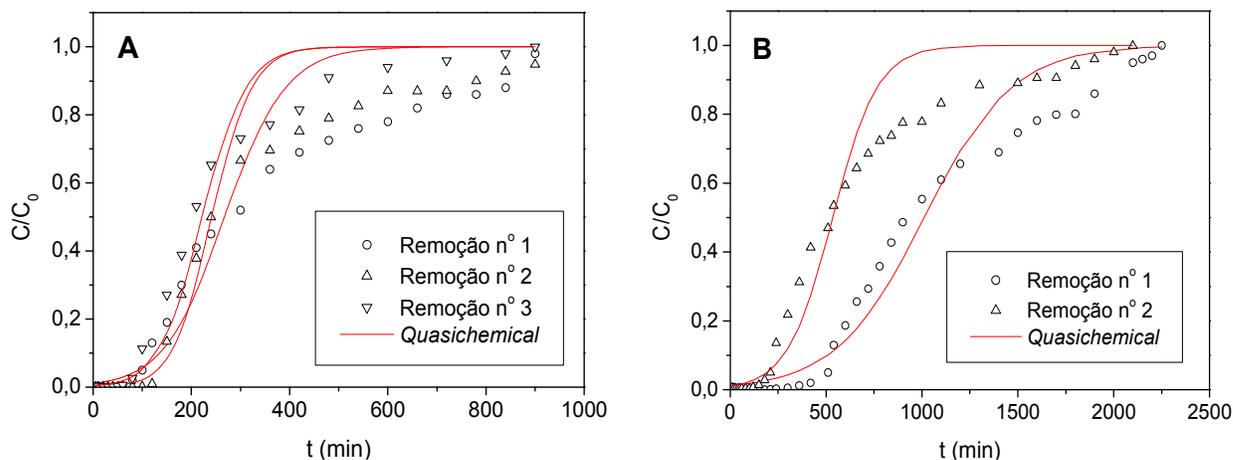


Figura 4.60 – Ajuste do modelo *quasichemical* às curvas de remoção do Cu^{2+} pelas argilas (A) Bofe calcinada e (B) Verde-lodo calcinada durante a regeneração do leito por HCl 0,1M.

Tabela 4.25 – Coeficientes de ajuste *quasichemical* dos leitos regenerados por HCl 0,1 M

Sistema	Remoção nº	k (L/mmol min)	q_0 (mmol/g)
Cu/Bofe calcinada	1	0,0112	0,0664
	2	0,0185	0,0586
	3	0,0165	0,0543
Cu/Verde-lodo calcinada	1	0,0029	0,1739
	2	0,0057	0,0913

Observa-se que os coeficientes de ajuste das curvas de remoção do cobre pela argila Bofe calcinada têm valores próximos entre si, assim como as próprias curvas. No caso da remoção do cobre pela argila Verde-lodo calcinada ocorre como esperado, a partir das curvas apresentadas, um aumento de k e o decréscimo de q_0 , evidenciando que com maior velocidade menos cobre será retido por esta argila.

4.15.3 Avaliação dos leitos regenerados por água salina

A norma (Resolução CONAMA 357/2005) que apresenta as classes de água traz as seguintes definições: Águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5%; Águas salobras: águas com salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%; Águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30%. A salinidade se refere à quantidade de sal e aos componentes químicos presentes na água; assim, água salina é aquela que contém uma maior quantidade desses sais, como, em geral, a água do mar.

A água do mar é uma solução contendo sais dissolvidos (com concentrações entre cerca de 33 e 37 g por cada quilograma de água do mar). Em média, a água do mar de todo o mundo tem uma salinidade de 35 (3,5% em massa quando consideramos apenas os sais dissolvidos, mas a salinidade não tem unidades o que significa que, para cada litro de água do mar há 35 gramas de sais dissolvidos), a maior parte é cloreto de sódio, NaCl. A água do mar tem composição química quase constante. Existem cerca de 70 elementos dissolvidos na água do mar, mas apenas seis desses constituem mais de 90% dos sais dissolvidos; todos ocorrem como íons. Os principais íons salinos da água do mar são:

- Cloreto (Cl⁻): 55,04 %m (%m significa porcentagem em massa)
- Sódio (Na⁺): 30,61 %m
- Sulfato (SO₄²⁻): 7,68 %m
- Magnésio (Mg²⁺): 3,69 %m
- Cálcio (Ca²⁺): 1,16 %m
- Potássio (K⁺): 1,10 %m

A água salina utilizada como eluente neste trabalho apresentou as características listadas na Tabela 4.26. A partir destes resultados verifica-se que se trata de uma fonte natural de íons cloretos, como previsto pelos dados da oceanografia química. O pH foi corrigido para três, adicionando algumas gotas de HCl 1M.

Tabela 4.26 – Parâmetros físico-químicos da água da praia da Enseada

Parâmetros da água salina	
pH	8,15 ± 0,01
Cloretos* (mol/L)	0,5997 ± 0,0026
Sódio (mg/L)	12.960 ± 2,51
Dureza (mg/L de Ca)	2.570 ± 3,00

*estimativa obtida com base na dureza e concentração de sódio.

Similarmente ao estudo com NaCl 1%, cinco curvas de ruptura do cobre foram realizadas com a coluna de argila Bofe calcinada e apenas duas com uma coluna de argila Verde-lodo calcinada. As curvas de ruptura do cobre obtidas neste caso são apresentadas na Figura 4.61.

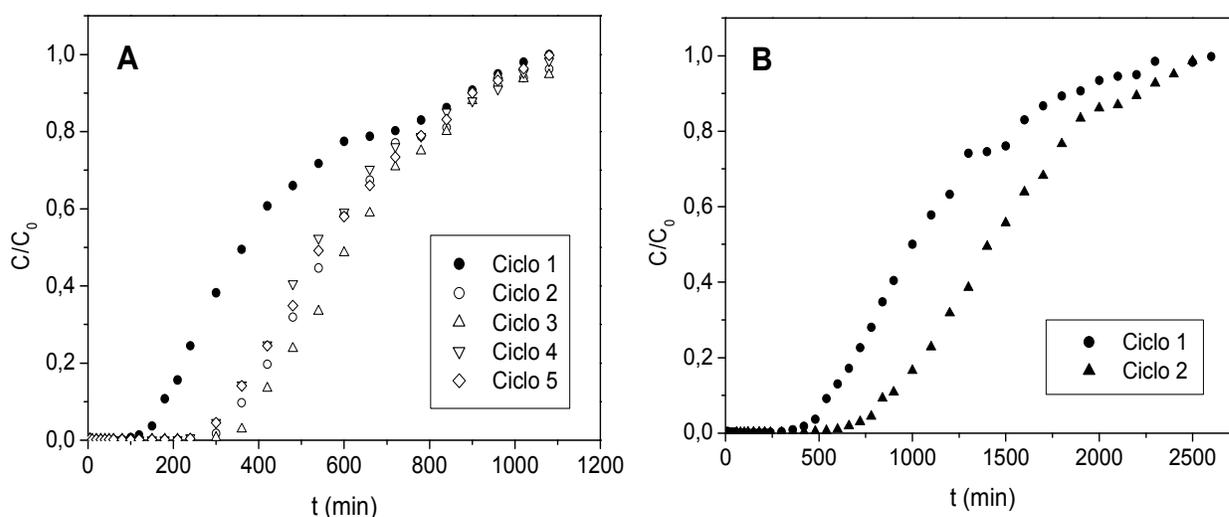


Figura 4.61 – Curvas de ruptura dos ciclos de remoção de cobre, $C_0 = 1,57$ mmol/L em (A) argila Bofe calcinada e (B) argila Verde-lodo calcinada. Eluente: Água salina.

No estudo dos leitos regenerados pela água salina observa-se os mesmos benefícios obtidos pela regeneração com NaCl, em ambas as argilas. A quantidade total removida, a quantidade útil removida e a porcentagem de remoção aumentaram depois que o leito foi tratado pela água salina. A ZTM diminuiu de comprimento, porém menos do que com o NaCl como eluente (Tabela 4.16), como mostra a Tabela 4.27. Durante os ensaios de remoção e eluição, em leito com as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas, foram medidos os valores de pH na saída da coluna. Estes valores seguiram um comportamento similar ao encontrado no estudo de remoção e eluição com NaCl 1% (pH 3).

Tabela 4.27 – Parâmetros da remoção de Cu usando água salina como eluente

Sistema	Ciclo nº	q_t (mmol/g)	q_u (mmol/g)	ZTM (cm)	%RL
Cu/Bofe calcinada	1	0,163	0,056	9,175	40,64
	2	0,222	0,118	6,571	55,36
	3	0,236	0,136	5,943	58,83
	4	0,226	0,116	6,825	53,39
	5	0,232	0,118	6,982	54,13
Cu/Verde-lodo calc.	1	0,161	0,069	7,947	42,68
	2	0,212	0,111	6,648	58,65

A Tabela 4.28 traz as variáveis de resposta da regeneração do leito por água salina para as duas argilas. Pelas mesmas razões ocorridas com o NaCl não foi possível se efetuar uma quinta eluição até a completa regeneração do leito de argila Bofe calcinada. Da mesma forma, uma segunda eluição até a completa regeneração do leito de argila Verde-lodo calcinada não pôde ser realizada.

Tabela 4.28 – Parâmetros de regeneração das colunas com água salina

Sistema	Eluição nº	t de eluição (min)	Quant. Eluída (mmol/g)	% Eluição	Erro (%)
Cu/Bofe calcinada	1	250	0,169	100,00	3,97
	2	250	0,225	100,00	1,76
	3	240	0,224	95,12	4,88
	4	360	0,213	94,33	5,67
	5	240	0,216	91,59	--
Cu/Verde-lodo calc.	1	90	0,167	100,00	4,48
	2	300	0,182	86,14	--

No cálculo de ERS não existe volume de água gasto para preparar o eluente. Os valores apresentados na Tabela 4.29 são referentes à recuperação de solvente considerando como 100% de eficiência o maior valor V_b obtido em cada sistema.

Tabela 4.29 – Balanço de água recuperada na remoção-eluição de cobre

Sistema	Ciclo nº	t_b (min)	V_b (mL)	ERS (%)
Cu/Bofe calc. Vazão = 4 mL/min	1	157,7	630,8	42,2
	2	323,8	1295,2	86,7
	3	373,3	1493,2	100
	4	302,6	1210,4	81,1
	5	300,0	1200,0	80,4
Cu/Verde calc. Vazão = 3 mL/min	1	488,5	1465,5	62,5
	2	781,6	2344,8	100

Aplicando o modelo *quasichemical* descrito na Tabela 3.1, obteve-se um bom ajuste aos dados de ruptura, conforme mostram as Figuras 4.62 e 4.63.

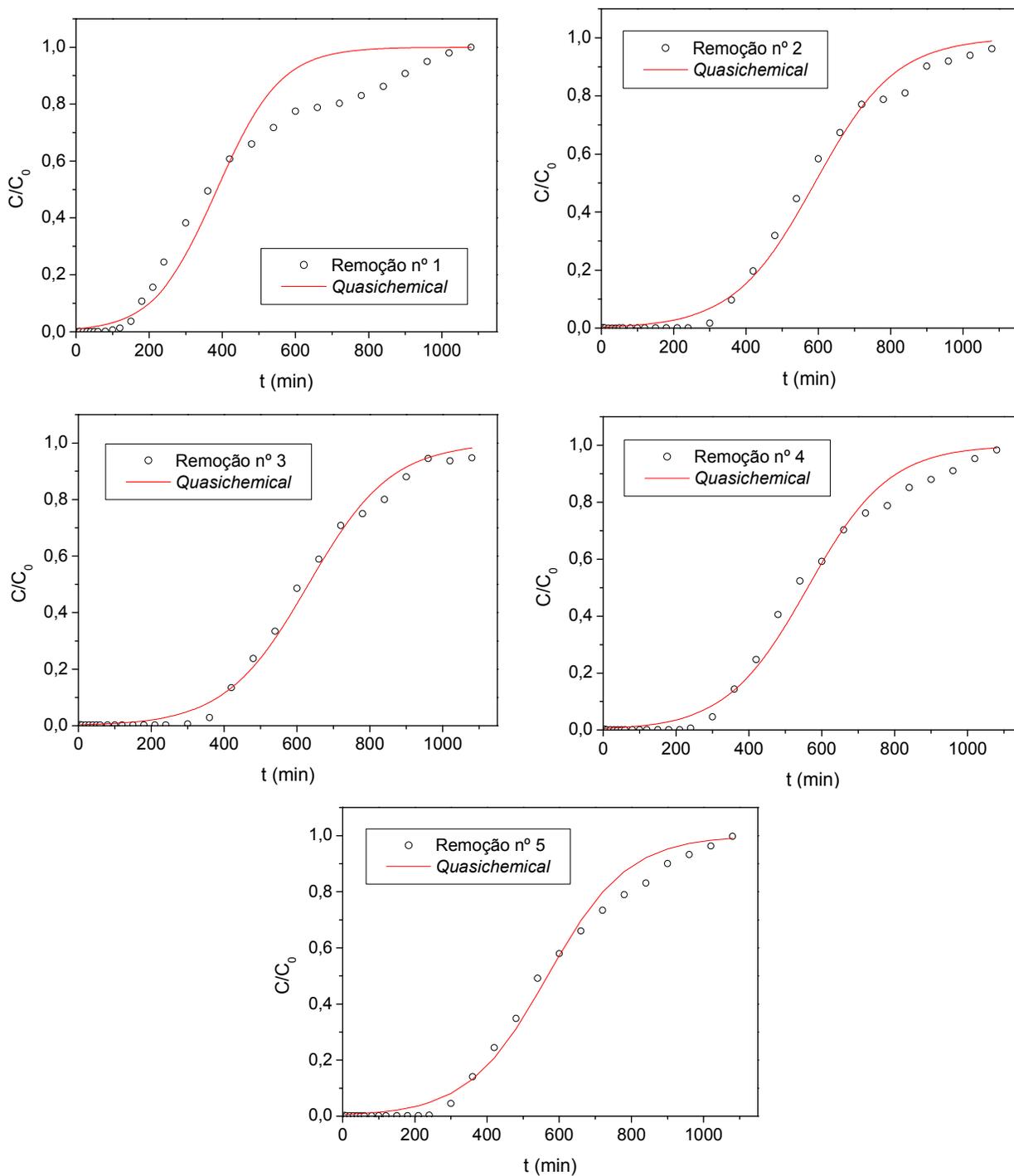


Figura 4.62 – Ajuste do modelo *quasichemical* às curvas de remoção do Cu^{2+} pela argila Bofe calcinada durante a regeneração do leito pela água salina.

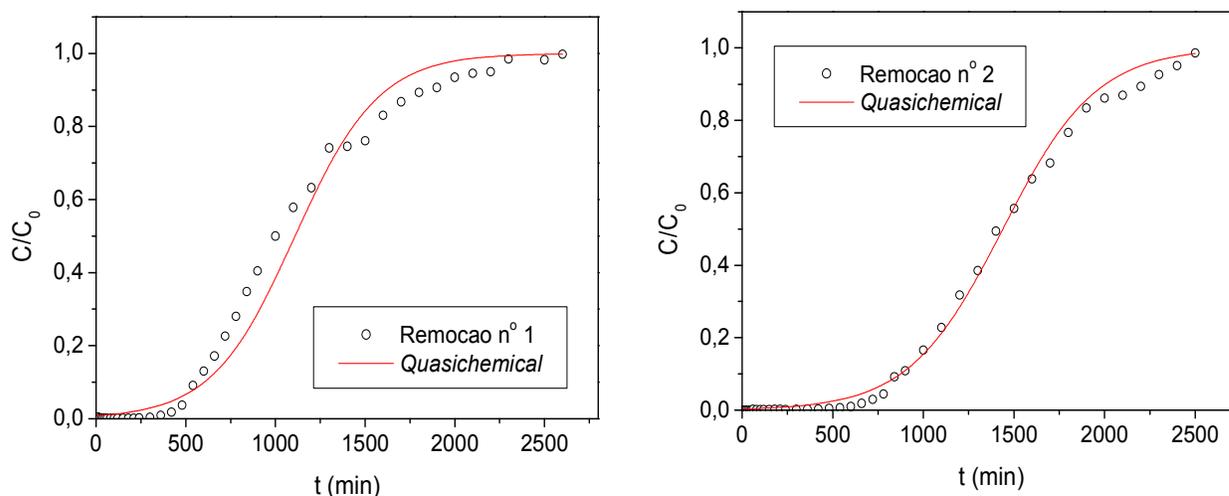


Figura 4.63 – Ajuste do modelo *quasichemical* às curvas de remoção do Cu^{2+} pela argila Verde-lodo calcinada durante a regeneração do leito pela água salina.

Na Tabela 4.30 são listados os parâmetros do modelo ajustado aos dados experimentais. Assim, como na eluição por NaCl (Tabela 4.19), observa-se que o parâmetro k se altera a cada ciclo de remoção e eluição, sendo mais significativo no primeiro ciclo.

Tabela 4.30 – Coeficientes de ajuste *quasichemical* dos leitos regenerados por água salina

Sistema	Remoção n°	k (L/mmol min)	q_0 (mmol/g)
Cu/Bofe calcinada	1	0,0076	0,1005
	2	0,0058	0,1548
	3	0,0057	0,1657
	4	0,0055	0,1557
	5	0,0053	0,1617
Cu/Verde-lodo calcinada	1	0,003	0,078
	2	0,0027	0,1012

4.15.4 Desempenho dos eluentes e a modificação química

Três tipos de eluentes foram usados nos ciclos de remoção e eluição e as porcentagens destas para argila Bofe calcinada, são sumarizadas na Tabela 4.31. A eluição foi eficiente, as porcentagens de cobre removidas da argila Bofe foram elevadas e próximas a 100 % na maioria dos casos. Pode ser observado que a porcentagem de remoção aumenta com o aumento de número de ciclo para NaCl e a água salina. Quando o HCl foi usado, a porcentagem de remoção

diminui nitidamente com o aumento do número de ciclo. Isto mostra que os eluentes afetam a remoção de cobre, sobre a argila calcinada.

Tabela 4.31 – Desempenho da argila Bofe calcinada usando diferentes eluentes

Eluentes	Número de ciclo				
	1	2	3	4	5
NaCl 1%					
%RL	38,49	55,9	53,36	50,76	56,65
% Eluição	100,00	100,00	100,00	100,00	76,9
HCl 0,1 M					
%RL	40,17	36,27	28,36	--	--
% Eluição	100,00	100,00	--	--	--
H ₂ O salina					
%RL	40,64	55,36	58,83	53,39	54,13
% Eluição	100,00	100,00	95,12	94,33	91,59

A transformação sódica é um processo industrial realizado em dispersão aquosa com carbonato de sódio. Em função das transformações obtidas durante a eluição com NaCl e a água salina foi realizado um estudo de modificação química da argila Bofe em dispersão aquosa de acordo com a metodologia descrita no fluxograma da Figura 3.3. Esta argila foi denominada Bofe SC e assim foram obtidos resultados de curva de ruptura do cobre para a argila Bofe calcinada tratada com NaCl 1% (pH 3) em leito e para argila Bofe SC.

Na Figura 4.64 são apresentadas as curvas de ruptura obtidas nas condições de temperatura ambiente, diâmetro de partículas 0,855 mm, vazão 4 mL/min, concentração do cobre na alimentação de cobre 2,36 mmol/L.

Verifica-se que as curvas mostram diferentes comportamentos, indicando influência da modificação química nas resistências difusionais. A curva de ruptura da argila Bofe modificada no leito apresenta-se como uma função degrau, sugerindo menor resistência difusional e um processo de remoção mais favorável. Este resultado indica que todos os sítios de troca ficam situados em uma superfície prontamente acessível para os íons de cobre. Enquanto, a argila Bofe SC apresentou uma curva de ruptura com inclinação menos acentuada, característica de resistências difusionais mais elevadas. Este resultado indica que todos os sítios de troca ficam situados em uma superfície mais intrínseca. Comparando os dois resultados, sobre a modificação química, verifica-se que a transformação realizada em leito torna-se um processo mais atraente do que a da argila natural.

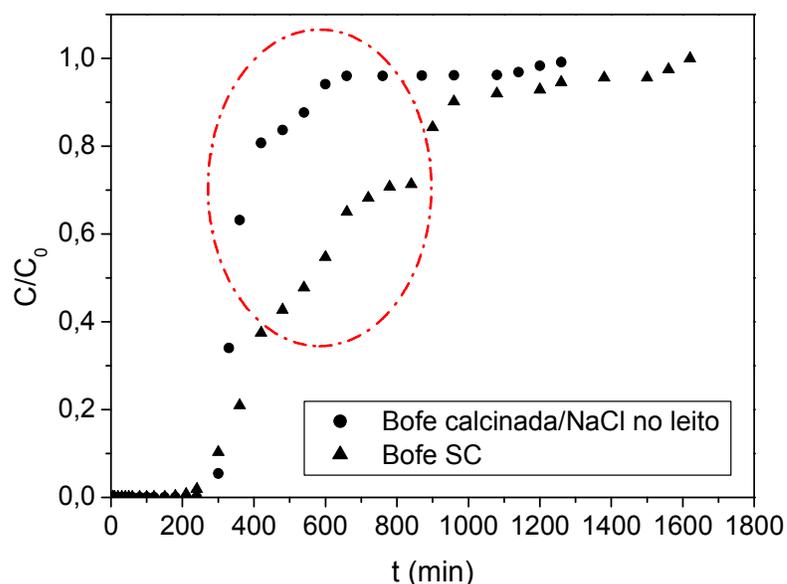


Figura 4.64 – Curvas de ruptura das argilas modificadas quimicamente.

Na Tabela 4.32 estão apresentadas as quantidades de remoção dos íons cobre pelas argilas Bofe calcinada tratada com NaCl em leito e Bofe SC. Comparando-se as duas argilas, verifica-se que a quantidade total adsorvida foi maior com a argila Bofe SC, porém a quantidade útil adsorvida de cobre foi maior para a Bofe calcinada tratada no leito. A ZTM da argila tratada no leito também sugere que o tratamento mais interessante de transformação sódica foi realizado em coluna. As porcentagem de remoção das duas argilas foram próximas.

Tabela 4.32 – Parâmetros das curvas de ruptura para a remoção do cobre em argilas modificadas

Argilas	Parâmetros	q_t (mmol/g)	q_u (mmol/g)	ZTM (cm)	%RL
Bofe calcinada/NaCl no leito		0,221	0,163	3,68	31,58
Bofe SC		0,344	0,142	8,23	38,28

4.16 Estudo da Remoção da Mistura Binária dos Metais Cobre e Mercúrio em Colunas de Leito Fixo

De acordo com os resultados até aqui apresentados tem-se que as argilas calcinadas tipos Bofe e Verde-lodo em condição mono-componente removeram o cobre, porém não mostraram afinidade pelo mercúrio. Portanto, é interessante verificar a possível remoção destes metais, de uma solução contendo as duas espécies. Dentro deste contexto, foi obtido o diagrama de

especação metálica para a solução de mistura dos metais nas concentrações de Cu^{2+} 1,57 mmol/L; NO_3^- 3,15 mmol/L; Hg^{2+} 0,25 mmol/L e CH_3COO^- 0,5 mmol/L, conforme mostram as Figuras 4.65 e 4.66.

De acordo com os diagramas, as espécies químicas Cu^{2+} , reagem com os ânions acetatos (Figura 4.65), advindos do sal de mercúrio utilizado, na faixa de pH que vai de 3,5 até 6,0, formando uma espécie iônica monovalente. Enquanto as espécies de mercúrio formadas (Figura 4.66) são as mesmas apresentadas pela especação do mercúrio, em condição monocomponente.

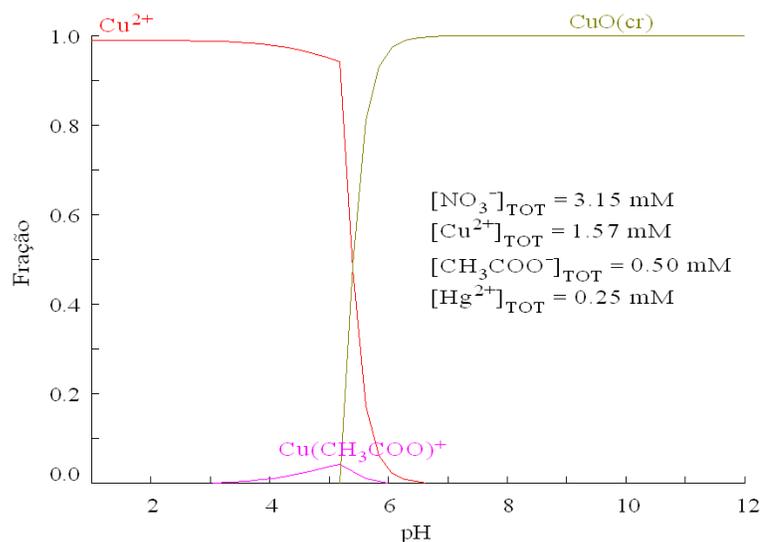


Figura 4.65 – Especação do cobre em função do pH na presença do acetato de mercúrio.

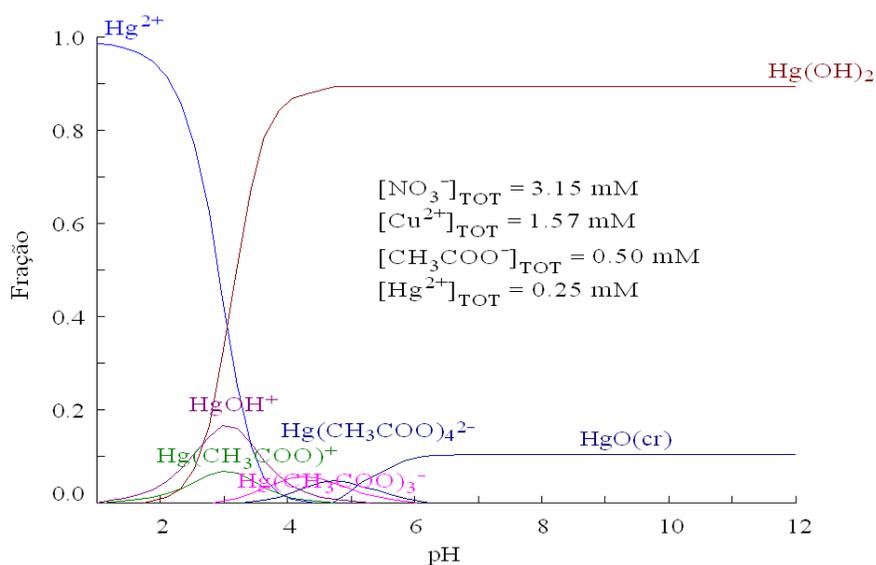


Figura 4.66 – Especação do mercúrio em função do pH na presença do nitrato de cobre.

Os valores de pH medidos, nas dispersões formadas pela mistura binária e as argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas foram de 4,78 e 4,63, respectivamente. Com base nestes valores de pH, e, segundo a especiação, não ocorre precipitação dos metais Cu e Hg nas concentrações 1,57 e 0,25 mmol/L, respectivamente. Os experimentos de remoção binária contendo cobre 1,57 mmol/L e mercúrio 0,25 mmol/L foram conduzidos na temperatura ambiente e vazões de 4 e 3 mL/min, para as argilas calcinadas Bofe e Verde-lodo, respectivamente. Os resultados experimentais das curvas de ruptura da mistura binária (cobre e mercúrio), para as diferentes argilas calcinadas, são apresentados na Figura 4.67.

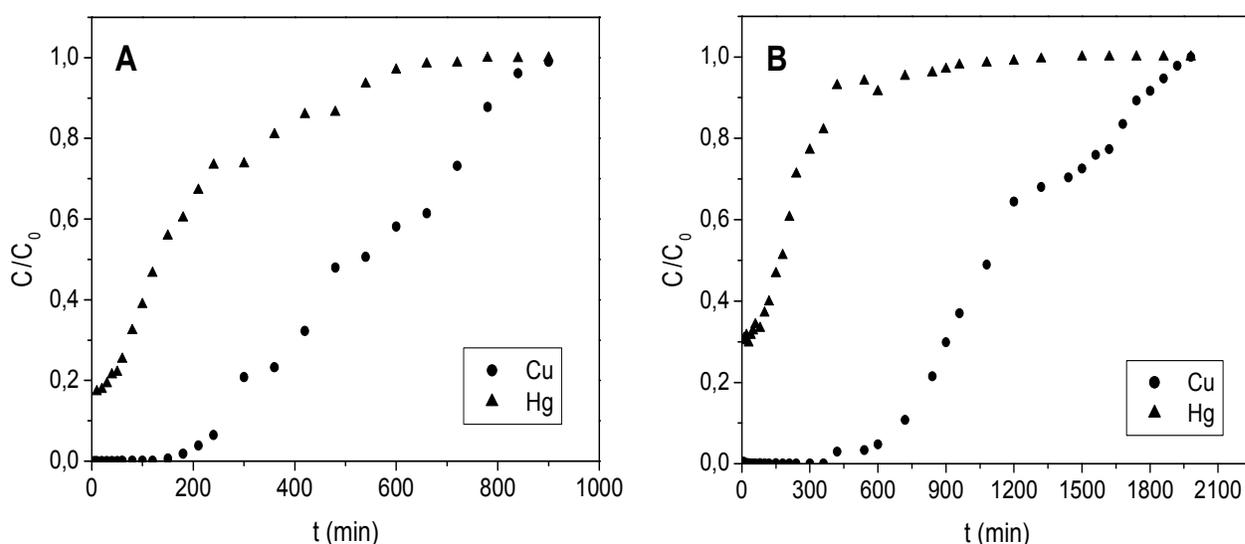


Figura 4.67 - Curvas de ruptura de remoção de cobre e mercúrio em (A) argila Bofe calcinada e (B) argila Verde-lodo calcinada.

Verifica-se na Figura 4.67 que ocorreu a remoção dos metais cobre e mercúrio, em tempos distintos de ruptura para cada argila. Em aproximadamente 200 minutos de ensaio, a argila Bofe calcinada removeu os íons cobre e mercúrio (Figura 4.67A), independente de uma possível interação entre eles, gerando na saída da coluna um efluente contendo somente mercúrio. O mesmo ocorreu com a argila Verde-lodo calcinada em até 600 minutos (Figura 4.67B).

Nestes ensaios a remoção do mercúrio foi um pouco superior, comparando com a remoção quando este metal encontrava-se em solução monocomponente. Provavelmente, este fato deve-se às interações entre os íons de cobre e de mercúrio ocasionadas por ligações de hidrogênio, tanto que após a ruptura do leito, quando as argilas passam a remover o cobre com eficiência inferior a

95%, a remoção do mercúrio foi instantaneamente afetada. Em um estudo com uma sepiolita (silicato com estrutura fibrosa) para a adsorção de alguns metais pesados, Brigatti *et al.* (2000) encontraram que o aluminossilicato adsorve cobre, zinco, cádmio e chumbo, independentemente das interações entre os cátions, enquanto que a interação do argilomineral com o cobalto é menor na presença dos outros metais.

Na Tabela 4.33 são apresentadas as quantidades de remoção dos íons cobre e mercúrio pelas argilas calcinadas. Comparando-se as duas argilas, verifica-se que quando misturado com o mercúrio, o cobre apresentou aproximadamente a mesma porcentagem de remoção, bem como, à mesma quantidade total de remoção nas duas argilas calcinadas, sendo que para a argila Verde-lodo o tempo de saturação do leito foi bem superior, conforme Figura 4.67.

Tabela 4.33 – Parâmetros das curvas de ruptura para a remoção da mistura binária

Metal \ Argila	Bofe calcinada				Verde-lodo calcinada			
	q_t (mmol/g)	q_u (mmol/g)	ZTM (cm)	%RL	q_t (mmol/g)	q_u (mmol/g)	ZTM (cm)	%RL
Cu	0,177	0,072	8,29	58,83	0,171	0,087	6,91	58,61
Hg	0,01	--	--	20,54	0,005	--	--	10,15

Dos resultados de especiação, pode ser observado que as diferenças entre as quantidades removidas, do cobre monocomponente e misturado com o mercúrio, podem estar relacionadas as propriedades aniônicas do acetato. Estes resultados corroboram com os obtidos por Shirvani *et al.* (2006) que investigaram a adsorção de cádmio (II) em minerais e concluíram que a taxa de sorção diminui na presença de acetato. Além disso, verificou-se nas condições deste estudo que nenhuma das argilas mostraram afinidade pelo mercúrio, tanto para solução monocomponente (Figura 4.24B) como em mistura binária com o cobre.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

A partir do estudo de revisão da literatura verificou-se que atualmente existem vários processos para remoção de metais pesados de efluentes, todos apresentando vantagens e desvantagens. Os critérios mais utilizados para avaliação destes processos são viabilidade técnica e econômica, considerando eficiência e custo que acabam orientando a escolha. O estudo desenvolvido para realização desta Tese, a partir de argilas do tipo Bofe e Verde-lodo, provenientes do Estado da Paraíba avaliou um material com potencial para aplicação na remoção de metais, considerando a questão de eficiência de um processo para atender as condições de solução com baixas concentrações de metais, em faixas onde os processos convencionais não são eficientes.

Os resultados obtidos por este trabalho mostram que:

- Na caracterização que envolveu análises térmicas (TG e DTG), composição química, infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), os argilominerais presentes, entre outros, nos adsorventes são característicos de argilas esmectíticas.
- Por ensaios em análises térmicas, verificaram-se perdas de massa na faixa esperada para argilas esmectíticas da região de Boa Vista, Paraíba, e, determinou-se a temperatura de 500 °C como sendo a temperatura de calcinação das amostras.
- A partir dos difratogramas de raios-X observou-se que a calcinação a 500 °C causou danos aparentes à estrutura do argilomineral. Distorções provocadas pela calcinação modificaram a estrutura da argila.
- As amostras estudadas, na sua forma natural sem tratamento térmico, apresentaram, em banho, capacidade de adsorção de cobre superior ao das argilas calcinadas, porém as argilas naturais não puderam ser utilizadas em leito fixo, devido à expansão de suas partículas.

- Não foi observada a remoção do mercúrio nos testes cinéticos, porque este metal pode ter formado espécies que em solução não têm afinidade pelas argilas ou são moléculas estáveis com pouca dissolução.
- Os resultados dos testes cinéticos indicaram que a sorção dos íons cobre pelas argilas é rápida, sendo necessário um tempo mínimo 60 min para alcançar o equilíbrio.
- O estudo dos parâmetros de transferência de massa, assim como as curvas de ruptura indicaram que as vazões de operação mais adequadas, isto é, aquela que minimiza as resistências difusionais no leito, para remoção do cobre pelas argilas calcinadas Bofe e Verde-lodo estas vazões foram 4 e 3 mL/min, respectivamente. As curvas de ruptura comprovam que, com o aumento da vazão, o ponto de ruptura, o ponto de saturação e a capacidade útil de remoção tendem a valores menores.
- Os resultados obtidos em leito indicam que as argilas calcinadas apresentam capacidade adsorção de cobre similar à capacidade apresentada pelas argilas naturais em banho.
- Foram testados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para representar os dados de equilíbrio da remoção dos íons cobre (II) pelas argilas calcinadas. O modelo de isoterma de Langmuir representou apropriadamente os dados de equilíbrio obtidos a partir dos experimentos em banho e em leito na temperatura ambiente.
- Em baixas concentrações, a remoção do cobre apresenta comportamento linear de equilíbrio e independe do sistema onde se processa.
- As capacidades de remoção máximas dos íons de cobre, obtidas nos experimentos cinéticos e calculadas pela equação de Langmuir, foram semelhantes.
- A partir da caracterização do complexo metal-argila foi confirmada a presença do cobre sobre as argilas.
- As eluições do cobre com NaCl e água salina produziram modificações nas argilas calcinadas dentro do leito, transformando-as em argilas sódicas que foram utilizadas em até cinco ciclos com diferentes comportamentos de curva de ruptura, enquanto a eluição com HCl não alterou o comportamento das curvas de ruptura e puderam ser utilizadas em três ciclos.
- O modelo de Bohart e Adams (1920) se ajustou bem aos dados de ruptura nos ciclos de adsorção e dessorção.

- A separação entre os íons de cobre e mercúrio é efetuada até 200 e 600 min, respectivamente, pelas argilas Bofe e Verde-lodo calcinadas, nas respectivas vazões determinadas pelo estudo de transferência de massa monocomponente.
- Independente do sistema de remoção utilizado, os resultados mostraram que o cobre tem maior afinidade pelos sítios das argilas do que os íons de mercúrio, praticamente não sendo observada a remoção de mercúrio.

Os métodos estudados neste trabalho basearam-se nos fundamentos da adsorção, sem grande necessidade de ajuste de pH do efluente, o que simplifica etapas tornando o processo mais econômico.

Os testes com amostras de efluentes sintéticos apontaram que o processo em leito fixo é promissor, embora precise ainda ser investigado com outros metais e ser submetido a ampliação de escala para permitir determinar sua viabilidade técnica e econômica.

5.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

Para continuidade desta pesquisa são recomendadas as seguintes investigações:

- Avaliar as interferências dos contra-íons (ânions), surfactantes, abrilhantadores, óleos e graxas, entre outros, presentes no efluente quanto à capacidade de remoção de íons metálicos cobre.
- Avaliar o comportamento da eluição com a variação de vazão.
- Desenvolver modelos matemáticos para melhor representar os dados de ruptura.
- Realizar ensaios com efluente real.
- Estudar a simulação, dimensionamento e otimização de uma coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto.
- Avaliar a utilização das argilas contendo cobre no enriquecimento de solos pobres deste metal.
- Avaliar a remoção de mercúrio por adsorventes resistentes a condições de pH muito ácidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., MALANDRINO, M., MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, v.38, p.227-236, 2008.

ABOLLINO, O., ACETO, M., MALANDRINO, M., SARZANINI, C., MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, v.37, p.1619-1627, 2003.

ABREU, L. D. V. de. Estudo da pilarização, com alumina, de argilas esmectíticas brasileiras. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, EPUSP, 1997. 135 p. Dissertação (Mestrado).

AKAR, S. T., AKAR, T., KAYNAK, Z., ANILAN, B., CABUK, A., TABAK, Ö., DEMIR, T. A., GEDIKBEY, T. Removal of copper (II) ions from synthetic and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite. *Hydrometallurgy*, v.97, p.98-104, 2009.

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soil*. Glasgow: Chapman & Hall, 1990, 339 p.

ALMEIDA NETO, A. F. de. *Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo*. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, 2007. 92 p. Dissertação (Mestrado).

ALMEIDA NETO, A. F. de, RODRIGUES, M. G. F., KLEINÜBING, S. J., SILVA, M. G. C. da. Cadmium removal from synthetic effluent using bentonite clay as an adsorbent. In INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUNDAMENTALS OF ADSORPTION, 9th, 2007, Giardini Naxos, Sicily. *BOOK OF ABSTRACTS - FOA9*. Giardini Naxos: IAS, 2007. p. 426-426.

ALMEIDA NETO, A. F. de, PEREIRA, K. R. O., DÍAZ, F. R. V., RODRIGUES, M. G. F. Caracterização de Argila Bentonítica para Remoção de Cátions Cr³⁺. In CONGRESSO

BRASILEIRO DE CERÂMICA, 50º, 2006, Blumenau, SC. *Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. Blumenau: ABC, 2006a, p.1-11, Ref. 19-07.

ALMEIDA NETO, A. F. de, SOUSA, B. V., ANDRADE, A. C. C., RODRIGUES, M. G. F. Remoção de Cátions de Cromo de Soluções Sintéticas Utilizando Argila Bentonítica como Adsorvente. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 6º, 2006, Maringá, PR. *Anais do 6º EBA*. Maringá: DEQ/UEM, 2006b.

AL-QUNAIBIT, M. H., MEKHEMER, W. K., ZAGHLOUL, A. A. The adsorption of Cu^{2+} ions on bentonite—a kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.283, p.316-321, 2005.

ÁLVAREZ-AYUSO, E., GARCÍA-SÁNCHEZ, A. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution*, v.125, p.337-344, 2003.

AMPHLETT, C. B. *Inorganic Ion Exchangers*. Amsterdam: Elsevier, 1964, p.28.

BAILEY, S. E., OLIN, T.J., BRICKA, M., ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.

BALA, P., SAMATARAY, B. K., SRIVASTAVA, S. K. Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds. *Materials Research Bulletin*, v.35, p.1717-1724, 2000.

BALEK, V., MALEK, Z., YARIV, S., MATUSCHEK, G. Characterization of montmorillonite saturated with various cations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.56, p.67-76, 1999.

BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F. Problemas Ambientais com Soluções Catalíticas, *CYTED – Ciência y Tecnologia para el Desarrollo*, 1º Edición, Madrid, España, 2001. p.185.

BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.140, p.114-131, 2008.

BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.310, p.411-424, 2007.

BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, v.50, p.388-397, 2006.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Fenómenos de Transporte*. Edición en español, Editorial Reverté S. A., 1978.

BRANCHES, F. J. P., ERICKSON, T. B., ASK, S. E., HRYHOREZUK, D. O. The Price of Gold – Mercury Exposure in the Amazonian Rain-Forest. *Journal of Toxicology – Clinical Toxicology*, v.31, p.295, 1993.

BRECK, D. W. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. New York: John Wiley & Sons, 1974, 771 p.

BRIGATTI, M. F., COLONNA, S., Malferrari, D., Medici, L., Poppi, L. Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Applied Clay Science*, v.28, p.1-8, 2005.

BRIGATTI, M. F., COLONNA, S., Malferrari, D., Medici, L. Characterization of Cu-complexes in smectite with different layer charge location: Chemical, thermal and EXAFS studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.68, p.781-788, 2004.

BRIGATTI, M. F., LUGLI, C., POPPI, L. Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite. *Applied Clay Science*, v.16, p.45-57, 2000.

BRIGATTI, M. F., CAMPANA, G., MEDICI, L., POPPI, L. The influence of layer charge on Zn^{2+} and Pb^{2+} sorption by smectites. *Clay Minerals*, v.31, p.477-483, 1996.

BRINDLEY, G. W., BROWN, G. E. *Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification*. London: Mineralogical Society, 1980, 495 p.

BRINDLEY, G. W., SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H. Mineralogical of kaolinite-halloysite clays: Part I. Identification problems. *American Mineralogist*, v.48, p.897-910, 1963.

CEZAR, J. C. *Estudo por EXAFS de nanoparticulas de cobalto imersas em uma matriz de cobre*. Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 88p. Dissertação (Mestrado).

CHAGAS, A. P. *Argilas: as essências da terra*. São Paulo: Moderna, 1996, 54 p.

CHEN, W. J., HSIAO, L. C., CHEN, K. K. Y. Metal desorption from copper(II)/nickel(II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant. *Process Biochemistry*, v.43, n.5, p.488-498, 2008.

CHEN, H., ZHAO, Y., WANG, A. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, v.149, p.346-354, 2007.

CHEN, J. P., WU, S., CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v.41, p.1979-1986, 2003.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo: Ed. Moderna, 1981. Cap. IV: Adsorção, p.29-72.

CODATA - COMMITTEE ON DATA FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY, USA. Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006. USA, 2006. 105 p.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução nº 357, Cap. IV, Art. 34, 2005. 23 p.

COVELO, E. F., VEGA, F. A., ANDRADE, M. L. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. *Journal of Hazardous Materials*, v.159, p.342-347, 2008.

DAVRANCHE, M., LACOUR, S., BORDAS, F., BOLLINGER, J. C. An easy determinations of the surface chemical properties of simple and natural solids. *Journal of Chemical Education*, v.80, n.1, p.76-78, 2003.

DEAN, J. G., BOSQUI, F. L., LANOUILLE, V. H. Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science Technology*, v.6, p.518-522, 1972.

DING, Z., FROST, R. L. Study of copper adsorption on montmorillonites using thermal analysis methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.269, p.296-302, 2004.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, Brasília. Sumário Mineral Brasileiro: Bentonita. v.29, Brasília, 2010.

DUBEY, S. S., GUPTA, R. K. Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg^{2+} from aqueous solutions: a radiotracer study. *Separation and Purification Technology*, v.41, p.21-28, 2005.

EL-BATOUTI, M., SADEK, O. M., ASSAAD, F. F. Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.259, p.223-227, 2003.

ELOUSSAIEF, M., JARRAYA, I., BENZINA, M. Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects. *Applied Clay Science*, v.46, p.409-413, 2009.

EREN, E. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, v.159, p.235-244, 2008.

EREN, E., AFSIN, B. An investigation of Cu²⁺ adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *Journal of Hazardous Materials*, v.151, p.682-691, 2008.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.3, p.143-154, 1953.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport Process and Unit Operations*. 3 ed. USA: PTR Prentice Hall, 1993. Cap. XII: Liquid-Liquid and Fluid-Solid Separation Processes, p.766-769.

GOMES, C. F. *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988, 457 p.

GOPINATH, T. R., CRUZ, V. C. A., FREIRE, J. A. Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba. *Revista de Geologia*, v.16, n.1, p.35-48, 2003.

GOTOH, K., MASUDA, H., HIGASHITANI, K. *Powder technology handbook*. New York: Marcel Dekker, 1997.

GRIM, R. E. *Clay Mineralogy*. 2 ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968, 596 p.

GUERRA, D. L., VIANA, R. R., AIROLDI, C. Adsorption of mercury cation on chemically modified clay. *Materials Research Bulletin*, v.44, p.485-491, 2009.

GUPTA, S. S., BHATTACHARYYA, K. G. Immobilization of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, v.87, p.46-58, 2008.

HELFFERICH, F. *Ion exchange*. New York: Dover Publications INC., 1995, 614 p.

HE, H. P., GUO, J. G., XIE, X. D., PENG, J. L. Location and migration of cations in Cu^{2+} -adsorbed montmorillonite. *Environmental Interface*, v.26, p.347-352, 2001.

HO, Y. S., PORTER, J. F., MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.141, n.1-4, p.1-33, 2002.

HOMEM, E. M. *Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistemas de leito fluidizado*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 112p. Dissertação (Mestrado).

HU, C.-H., XIA, M.-S. Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged motmorillonite on *Escherichia coli* K₈₈. *Applied Clay Science*, v.31, p.180-184, 2006.

HYUN, S. P., CHO, Y. H., KIM, S. J., HAHN, P. S. Cu(II) sorption mechanism on montmorillonite: an electron paramagnetic resonance study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.222, p.254-261, 2000.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical Chemistry Division. Commission on colloid and surface chemistry. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, v.66, n.8, p.1739-1758, 1994.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical Chemistry Division. Commission on colloid and surface chemistry including catalysis. Reporting Physisorption Data

for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v.57, n.4, p.603-619, 1985.

JONES, C. J., trad. VARGAS, M. D. *A química dos elementos dos blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman, 2002, 184 p.

KANG, S. Y., LEE, J. U., MOON, S. H., KIM, K. W. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation Exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, v.56, p.141-147, 2004.

KARAPINAR, N., DONAT, R. Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite. *Desalination*, v.249, p.123-129, 2009.

KILISLIOGLU, A., BILGIN, B. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118-H resin. *Applied Radiation and Isotopes*, v.50, p.155-160, 2003.

KLEINÜBING, S. J., SILVA, M. G. C. Lead Removal Process Modeling in Natural Zeólita Clinoptilolita through Dynamic and Batch Systems. *Scientia Plena*, v.4, p.2-9, 2008.

KU, Y., JUNG, I. L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, v.35, p.135-142, 2001.

KUBILAY, S., GÜRKAN, R., SAVRAN, A., SAHAN, T. Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Co^{2+} ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, v.13, p.41-51, 2007.

LAGALY, G. Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays and Clay Minerals*, v.30, p.215-222, 1982.

LANGE, N. A. *Lange's Handbook of Chemistry*. New York: Mc Graw Hill, 1973.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo: Edgard Blucher, 1997. 527 p.

LI, J., HU, J., SHENG, G., ZHAO, G., HUANG, Q. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution to GMZ bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.349, p.195-201, 2009.

LIM, B. G., CHING, C. B., TAN, R. B. H. Determination of competitive adsorption isotherms of enantiomers on a dual-site adsorbent. *Separation Technology*, v.5, p.213-228, 1995.

LIN, S-H., JUANG, R-S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, v.92, p.315-326, 2002.

LUVISON, C., MIGNONI, M. L., PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita MCM-71. *Química Nova*, v.32, n.1, p.45-47, 2009.

MALAVOLTA, E. *Fertilizantes e seu Impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos*. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153 p.

MALEK, A., FAROOQ, S. Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon. *AIChE Journal*, v.42, p.3191-3201, 1996.

MARINSKY, J. A. *Ion Exchange, McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*. New York: McGraw-Hill, 1968. p.273.

McAULIFFE, C. A. *The Chemistry of Mercury*. London: Macmillan, 1977. 288 p.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 6ª edição, Mc Graw Hill, 2000, 1132 p.

MEUNIER, A. *Clays*. França: Editions scientifiques GB, 2005, 472 p.

MOORE, D. M., REYNOLDS JR., R. C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, 1989, 380 p.

NASEEM, R., TAHIR, S. S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*, v.35, p.3982-3986, 2001.

NEAMAN, A., PELLETIER, M., VILLIERAS, F. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Applied Clay Science*, v.22, p.153-168, 2003.

NEUMANN, R., SCHENEIDER, C. L., NETO, A. A. *Tratamento de Minérios*. Rio de Janeiro: CETEM, 2004, Cap. 3: Caracterização Tecnológica de Minérios, p.55-109.

NEWVILLE, M. *Fundamentals of EXAFS*. Chicago: Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, 2004, 41 p.

OLIVEIRA, I. R. de, STUDART, A.R., PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas*. São Paulo: Fazenda Arte, 2000, 224 p.

OUESLATI, W., RHAJEM, H. B., LANSON, B., AMARA, A. B. H. Selectivity of Na-montmorillonite in relation with the concentration of bivalent cation (Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+}) by quantitative analysis of XRD patterns. *Applied Clay Science*, v.43. p.224-227, 2009.

ÖZDEMİR, G., LIMONCU, M. H., YAPAR, S. The antibacterial effect of heavy metal and cetylpridinium-exchanged montmorillonites. *Applied Clay Science*, v.48, p.319-323, 2010.

ÖZDEMİR, G., YAPAR, S. Adsorption and desorption behavior of copper ions on Na-montmorillonite: Effect of rhamnolipids and pH. *Journal of Hazardous Materials*, v.166, p.1307-1313, 2009.

PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F. *Técnicas de análise microestrutural*. São Paulo: Hemus Editora Ltda, 1985, 190 p.

PANSINI, M. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineralium Deposita*, v.31, p.563-575, 1996.

PEREIRA, K. R. O. *Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, EPUSP, 2008. 139 p. Tese (Doutorado).

PUIGDOMENECH, I., *Chemical Equilibrium Diagrams*. Stockholm, Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.

ROPKE, I. New technology in everyday life – social processes and environmental impact. *Ecological Economics*, v.38, p.403-422, 2001.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. London: Academic Press, 1999, 472 p.

RUTHVEN, D. M. *Principals of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, 1984, 433 p.

RYBICKA, E. H., CALMANO, W., BREEGER, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals, an experimental study. *Applied Clay Science*, v.9, p.369-381, 1995.

SAJIDU, S. M. I., PERSSON, I., MASAMBA, W. R. L., HENRY, E. M. T. Mechanisms of heavy metal sorption on alkaline clays from Tundulu in Malawi as determined by EXAFS. *Journal of Hazardous Materials*, v.158, p.401-409, 2008.

SÁNCHEZ, A., BALLESTER, A., BLÁZQUEZ, M. A., GONZÁLEZ, F., MUNOZ, J., HAMMAINI, A. Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*. *FEMS Microbiology Reviews*, v.23, p.527-536, 1999.

SARI, A., TUZEN, M., CITAK, D., SOYLAK, M. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v.148 p.387-394, 2007.

SEIDEL-MORGENSTERN, A., JACOBSON, S. C., GUIOCHON, G. Study of band broadening in enantioselective separations using microcrystalline cellulose triacetate - II. Frontal analysis. *Journal of Chromatography*, v.637, p.19-28, 1993.

SHIRVANI, M., SHARIATMADARI, H., KALBASI, M., NOURBAKHS, F., NAJAFI, B. Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.287, p.182-190, 2006.

SHU-LI, D., YU-ZHUANG, S., CUI-NA, Y., BO-HUI, X. Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it. *Mining Science and Technology*, v.19, p.489-492, 2009.

SIBILIA, J. P. *A guide to materials characterization and chemical analysis*. New York: VCH Publishers, 1988, 318 p.

SILVA, E. A. da. *Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha Sargassum sp.* Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2001. Tese (Doutorado).

ŠLJIVIĆ, M., SMIČIKLAS, I., PEJANOVIĆ, S., PLEĆAŠ, I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*, v.43, p.33-40, 2009.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v.1-3, 1992.

STRAWN, D. G., PALMER, N. E., FURNARE, L. J., GOODELL, C., AMONETTE, J. E., KUKKADAPU, R. K. Copper sorption mechanisms on smectites. *Clays and Clay Minerals*, v.52, p.321-333, 2004.

STUMM, W. *Chemistry of Solid-Water Interface*. New York: Wiley, 1992, 428 p.

STUMM, W., MORGAN, J. J. *Aquatic Chemistry*, 3 ed. New York: Wiley, 1996, 1024 p.

SVAROVSKY, Y. L. *Powder testing guide methods of measuring the physicals properties of bulk powders*. New York: Elsevier Applied Science, 1987, 146 p.

TAHIR, S., NASEEM, R. Removal of a cationic dye from aqueous solution by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, v.63, p.1842-1848, 2006.

TUNDISI, J. G. Recursos hídricos. *Multiciência Número 1: O futuro dos recursos*, p.1-15, 2003. Disponível em: <<http://www.multiciencia.unicamp.br/art03.htm>>. Acesso em: 30/10/2007.

USMAN, A. R. A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma*, v.144, n.1-2, p.334-343, 2008.

VEIT, M. T. *Estimação de parâmetros de transferência de massa para bioadsorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha Sargassum filipendula*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2006. Tese (Doutorado).

VELI, S., ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, v.149, p.226–233, 2007.

VENGRIS, T., BINKIENÉ R., SVEIKAUSKAITĖ, A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*, v.18, p.183-190, 2001.

VIEIRA, M. G. A., ALMEIDA NETO, A. F. de, GIMENES, M. L., SILVA, M. G. C. da. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. *Journal of Hazardous Materials*, v.176, p.109-118, 2010a.

VIEIRA, M. G. A., ALMEIDA NETO, A. F. de, GIMENES, M. L., SILVA, M. G. C. da. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, p.362-371, 2010b.

VIEIRA, R. S. *Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008, 148p. Tese (Doutorado).

VIEIRA COELHO, A. C., SOUZA SANTOS, P. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Química Nova*, v.30, n.5, p.1282-1294, 2007.

VIJAYARANGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere*, v.60, p.416-426, 2005.

VOLESKY, B., WEBER, J., PARK, J. M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, v.37, p.297-306, 2003.

VOLESKY, B. Detoxification of metal – bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v.59, p.203-216, 2001.

WEBB, P. A., ORR, C. *Analytical methods in fine particle technology*. U.S.A.: Micrometrics Instrument Corporation, 1997, 301 p.

WENG, C-H., TSAI, C-Z., CHU, S-H., SHARMA, Y. C. Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology*, v.54, p.187-197, 2007.

YUAN, S., XI, Z., JIANG, Y., WAN, J., WU, C., ZHENG, Z., LU, X. Desorption of copper and cadmium from soils enhanced by organic acids. *Chemosphere*, v.68, p.1289-1297, 2007.

YUKSELEN, Y., KAYA, A. Comparison of methods for determining specific surface area of soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, v.132, p.931-936, 2006.

ZHANG, W. A., CHEN, D. Z., XU, H. Y., SHEN, X. F., FANG, Y. E. Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the X-ray irradiation technique. *European Polymer Journal*, v.39, p.2323-2328, 2003.

ZHI-RONG, L., SHAO-QI, Z. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Safety and Environmental Protection*, v.88, p.62-66, 2010.