



LUZ STELLA GAONA GALINDO

**REMOÇÃO DE IONS DE CHUMBO E CÁDMIO EM DIFERENTES
SISTEMAS DE ADSORÇÃO/TROCA IÔNICA EM ARGILA
BENTONÍTICA TIPO FLUIDGEL**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
PROCESSOS EM TECNOLOGIA QUÍMICA**

Luz Stella Gaona Galindo

**“REMOÇÃO DE IONS DE CHUMBO E CÁDMIO EM DIFERENTES SISTEMAS DE
ADSORÇÃO/TROCA IÔNICA EM ARGILA BENTONÍTICA TIPO FLUIDGEL”**

Orientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Co-orientador: Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química, na área de Processos em Tecnologia Química.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada e aprovada pela banca examinadora em 15 de Agosto de 2012.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Melissa Gurgel Adeodato Vieira", is written over a horizontal line.

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Campinas - São Paulo

Agosto / 2012

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

Gaona Galindo, Luz Stella

G159r Remoção de íons de chumbo e cádmio em diferentes sistemas de adsorção/troca iônica em argila bentonítica tipo Fluidgel / Luz Stella Gaona Galindo. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Coorientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Argila. 3. Metais pesados. I. Vieira, Adeodato Melissa Gurgel, 1979. II. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Removal of lead and cadmium ions in different adsorption systems / ion exchange in bentonite clay type Fluidgel

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

Área de concentração: Processos em Tecnologia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora: Marcelino Luiz Gimenes, Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Data da defesa: 15-08-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

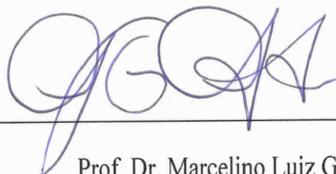
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
PROCESSOS EM TECNOLOGIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado **REMOÇÃO DE IONS DE CHUMBO E CÁDMIO EM DIFERENTES SISTEMAS DE ADSORÇÃO/TROCA IÔNICA SOBRE ARGILA BENTONÍTICA TIPO FLUIDGEL**, elaborada por Luz Stella Gaona Galindo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

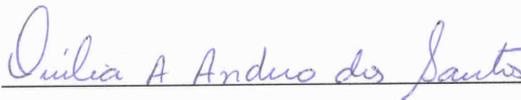
Comissão Examinadora:



Prof. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes



Prof. Dra. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Campinas (SP) – Brasil

Agosto 2012

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, minha família e David.

A Profa. Melissa Gurgel Adeodato Vieira, minha orientadora, pela oportunidade em executar esta pesquisa, além da grande contribuição para minha formação profissional.

Sou muito grata ao Dr. Ambrósio Almeida Neto, meu co-orientador, incentivador desta dissertação, pelo enorme apoio no decorrer das atividades e por sua amizade incondicional e valiosa.

Aos colegas do LEPA e do LEA, que fizeram desta etapa uma maravilhosa experiência....Deus abençoe vocês sempre!!

À FAPESP e FAEPEX, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de remoção de metais pesados comumente encontrados em efluentes e aterros sanitários da região metropolitana de Campinas, mais especificamente o chumbo e o cádmio, utilizando argila bentonítica sódica tipo Fluidgel extraída de jazias do nordeste brasileiro (Boa Vista – PB). A argila Fluidgel foi fornecida na forma comercial, composto de argila natural com a adição de carbonato de sódio. A argila Fluidgel comercial foi submetida a um tratamento ácido, uma vez que o pH natural desta ocasionava precipitação química do chumbo e do cádmio, sendo denominada *Fluidgel TA*. A argila Fluidgel comercial foi submetida ao tratamento térmico e químico por um período de 24 horas a temperatura de 750 °C, com o objetivo de melhorar sua estabilidade física, sendo denominada *Fluidgel TACal*. As técnicas empregadas para a caracterização das argilas visando informações importantes para conhecer a viabilidade das suas propriedades na remoção de metais foram realizadas por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória (DSC), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), área superficial, picnometria a gás hélio, microscopia eletrônica de varredura (MEV)/(EDS) e capacidade de troca catiônica (CTC). As técnicas de remoção estudadas neste trabalho foram a de banho finito e de leito fixo, permitindo avaliar os mecanismos e taxas de remoção dos íons de chumbo e cádmio, a partir da realização de curvas de equilíbrio e cinéticas de cada íon. A adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} foi estudada em sistema estático e dinâmico para as argilas *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal*. A argila Fluidgel comercial não foi utilizada no processo de adsorção destes metais, já que seu alto teor de carbonatos ocasionou a precipitação química, além de não apresentar resistência mecânica adequada para aplicação posterior em sistema dinâmico de leito fixo. Os ensaios monocomponentes em sistema estático e dinâmico mostraram que o chumbo tem maior afinidade pelos sítios das argilas. Verificou-se a partir dos resultados obtidos em banho que as quantidades máximas adsorvidas pela argila *Fluidgel TA* foram de 0,038 e de 0,035 mmol de metal/g de argila, para o cádmio e o chumbo respectivamente. Utilizando argila *Fluidgel TACal* a quantidade máxima adsorvida de cádmio não foi significativa (0,005mmol/g), sendo para o chumbo de 0,033 mmol de metal/g de argila, podendo-se observar que a capacidade de remoção foi reduzida devido ao tratamento térmico. A partir das curvas de ruptura obtidas nas diferentes vazões verificou-se os diferentes

comportamentos, indicando a forte influência da vazão nas resistências difusionais, mostrando que na vazão de 1 mL/min foi obtido um valor baixo de comprimento da ZTM (3,413), bem como uma baixa resistência à transferência de massa para a remoção de chumbo pela argila *FluidgelTACal*. Para regeneração dos leitos de argila *FluidgelTACal* foi utilizado o CaCl_2 como eluente. A remoção do chumbo obtida até saturação do leito de argila *FluidgelTACal*, no primeiro ciclo foi de 0,03782 mmol/g, diminuindo no segundo e terceiro ciclos (0,02478 e 0,02060 mmol/g).

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the ability to remove heavy metals commonly found in industrial wastewater and landfills in the metropolitan region of Campinas, specifically lead and cadmium using as adsorbent sodic bentonite clay type Fluidgel, which was obtained from Boa Vista, Paraíba, located in the northeastern region of Brazil. Fluidgel was provided as a commercial product processed, being composed of natural clay with sodium carbonate addition. Fluidgel *in nature* was subjected to acid treatment because the pH of this clay occasioned chemical precipitation of lead and cadmium, it was named *Fluidgel TA*. In order to improve the physical stability, the Fluidgel clay was also carried out a chemical and thermal treatment for a period of 24 hours at 750 °C and it was named as *Fluidgel TACal*. The techniques employed for the characterization of clays seeking important information to identify the viability of their properties in the removal of metals and it was performed by thermogravimetry, scanning calorimetry, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), Thermal Analysis (TG and DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) with chemical analysis by Energy Dispersive X-ray (EDX), surface area, helium pycnometry, and cation exchange capacity. The removal techniques discussed in this work were realized in the finite bath and fixed bed with the purpose to evaluate the mechanisms and removal rates of lead and cadmium. The adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} was studied in the finite bath and fixed bed systems using *Fluidgel TA* and *Fluidgel TACal*. Fluidgel was not used in the process of adsorption of these metals, due to their high content of carbonates caused the precipitation chemistry, besides its type of clay did not have mechanical strength suitable for application in dynamic system of fixed bed. According to obtained results, sorption affinity of clays towards lead is larger than their affinity towards cadmium. The results obtained in a finite bath showed that the maximum amount adsorbed by the clay *Fluidgel TA* was 0.038 and 0.035 mmol of metal/g of clay, for cadmium and lead, respectively. Using clay *Fluidgel TACal* the maximum amount of adsorbed cadmium was not significant (0.005 mmol / g), whereas for lead was of 0.033 mmol of metal / g of clay, can be observed that the removal capacity has been reduced due to heat treatment. Fixed bed experiments were developed evaluating the breakthrough curves obtained by different flow rates showed different behavior, indicating a strong influence on the flow rate of diffusional resistance, can be observed that using the flow rate of 1 mL/min was obtained a low value of the length of the mass transfer zone (MTZ) of 3.413 and

moreover, a low resistance to mass transfer to remove lead with *Fluidgel TACal* clay. The CaCl_2 was used as eluent with the purpose to regeneration of the beds using *Fluidgel TACal* clay. The study conducted in fixed bed system for lead in cycles of adsorption/desorption showed that in the first cycle was 0.03782 mmol/g, reducing the second and third cycles (0.02478 and 0.02060 mmol /g).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação à pesquisa	1
1.2 Objetivos do trabalho	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Problemática da poluição ambiental	5
2.2. Metais pesados	6
2.2.1 Cádmió	6
2.2.2 Chumbo	9
2.3. Processos de remoção de metais pesados	10
2.3.1 Adsorção e troca iônica	14
2.3.2 Modelos cinéticos.....	15
2.3.3 Isotermas de adsorção	18
2.3.4 Modelos de equilíbrio.....	19
2.3.4.1 Isoterma de Langmuir	19
2.3.4.2 Isoterma de Freundlich	20
2.3.4.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	21
2.4. Sistema dinâmico de adsorção	23
2.4.1 Curva de ruptura.....	24
2.4.2 Operação da coluna de leito fixo.....	25
2.4.3 Dessorção por eluição	27
2.5. Adsorventes	28
2.5.1 Argilas	29
2.5.2 Argilas esmectíticas.....	31
2.5.2.1 Bentonitas	32
2.6. Técnicas de análise na caracterização de Argilas	33
2.6.1 Composição química a partir de espectroscopia de raios x (EDX).....	34
2.6.2 Difração de Raios X.....	34
2.6.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	35
2.6.4 Termogravimétrica (TG)	36
2.6.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	36
2.6.6 Fisissorção de N ₂ (BET).....	37
2.6.7 Picnometria de gás hélio	37
2.6.8 Porosimetria de mercúrio	38

2.6.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
2.6.10	Determinação do pH_{ZPC} das Argilas e Capacidade de Troca catiônica.....	39
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	40
3.1	Material utilizado na avaliação da remoção dos metais.....	40
3.1.1	Reagentes e Materiais.....	40
3.1.2	Equipamentos.....	40
3.2	Preparação da argila Fluidgel	41
3.3	Caracterização da argila Fluidgel	41
3.3.1	Determinação da Capacidade de troca Catiônica (CTC)	44
3.3.2	Teste de Expansão.....	44
3.3.3	Determinação do pH_{ZPC} das Argilas.....	45
3.3.4	Especiação dos metais em solução.....	46
3.4	Soluções de Cádmio e Chumbo.....	46
3.5	Ensaio de Remoção em Sistema Estático	47
3.6	Estudos de equilíbrio	48
3.7	Remoção e dessorção em argila Fluidgel modificada no sistema dinâmico	48
3.7.1	Operação da coluna de leito fixo.....	48
3.7.2	Dessorção por eluição	49
3.8	Modelos matemáticos	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	Tratamento químico	52
4.2	Estrutura cristalina.....	52
4.3	Decomposição Térmica.....	54
4.4	Grupos funcionais.....	57
4.5	Carga elétrica superficial	58
4.6	Capacidade de troca catiônica (CTC).....	59
4.7	Expansão em água	60
4.8	Propriedades físicas das argilas.....	60
4.9	Análises de MEV e EDS	63
4.10	Especificação Metálica das soluções.....	69
4.11	Ensaio de Remoção em Sistema Estático	72
4.11.1	Ensaio de Remoção em Sistema Estático em <i>Fluidgel TA</i>	72

4.11.2	Ensaio de Remoção em Sistema Estático em <i>Fluidgel TACal</i>	75
4.12	Estudos de equilíbrio	79
4.12.1	Isotermas de Cádmio em argila tratada com ácido	79
4.12.2	Isotermas do Chumbo em Argila tratada com ácido	82
4.12.3	Isotermas do chumbo em argila Fluidgel tratada com ácido e calcinada.....	84
4.13	Estudo de dessorção em sistema estático	86
4.14	Estudo da vazão para a adsorção em leito fixo	88
4.15	Regeneração da argila <i>Fluidgel TACal</i> contendo chumbo em sistema dinâmico ..	91
4.15.1	Avaliação dos leitos regenerados por CaCl_2	92
4.16	Caracterização do complexo Metal – Argila	96
4.16.1	DRX das argilas com os metais.....	96
4.16.2	Composição química das argilas contaminadas com metal	97
4.16.3	Propriedades físicas das argilas.....	98
4.16.4	Distribuição do chumbo e do cádmio sobre a superfície das Argilas	98
4.16.5	Análises de Termogramimetria das argilas contaminadas	103
4.16.6	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das argilas contaminadas	104
5.	CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
6.	REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 2- 1 Tipos de isotermas de adsorção (McCABE et al., 1993).....	19
Figura 2- 2 Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo (BARROS et al., 2001).....	24
Figura 2- 3 Curva de ruptura (ALMEIDA NETO, 2011).....	26
Figura 2- 4 Estrutura dos tetraedros e octaedros (MURRAY, 2006).....	30
Figura 2- 5 Estrutura básica da Esmectita (MURRAY, 2006).....	32
Figura 2- 6 Difração de raios X por um cristal (PADILHA e FILHO, 1985).....	35
Figura 3- 1 Modulo experimental (SEBOK, 2007).....	49
Figura 4- 1 Difractogramas das amostras Fluidigel.....	53
Figura 4- 2 Curvas de TG e DTG da argila Fluidigel comercial.....	54
Figura 4- 3 Curvas de TG e DTG da argila Fluidigel tratada com ácido.....	54
Figura 4- 4 Curvas de TG e DTG da argila Fluidigel tratada com ácido e calcinada.....	54
Figura 4- 5 DSC das argilas Fluidigel.....	56
Figura 4- 6 Espectroscopia na região do infravermelho da argila Fluidigel comercial.....	57
Figura 4- 7 Espectroscopia na região do infravermelho da argila Fluidigel tratada com ácido.....	58
Figura 4- 8 Espectroscopia na região do infravermelho da argila Fluidigel modificada química e termicamente.....	58
Figura 4- 9 Carga superficial total das argilas.....	59
Figura 4- 10 Expansão na argila a) Fluidigel comercial b) <i>Fluidigel TA</i> e c) <i>Fluidigel TACal</i>	60
Figura 4- 11 Isotermas de fisissorção – dessorção de N ₂ da argila A) Fluidigel comercial, B) Fluidigel tratada com ácido e Fluidigel modificada química e termicamente.....	62
Figura 4- 12 Distribuição do diâmetro de poros das argilas com o diâmetro médio de partículas de 0,855mm.....	62
Figura 4- 13 Incremento de intrusão <i>versus</i> diâmetro de poros.....	63
Figura 4- 14 Micrografia da Argila Fluidigel comercial.....	66
Figura 4- 15 Micrografia da Argila <i>Fluidigel TA</i>	67
Figura 4- 16 Micrografia da Argila <i>Fluidigel TACal</i>	68
Figura 4- 17 Mudança da cor após o tratamento químico e térmico.....	69

Figura 4- 18 Especificação do Cádmio.....	70
Figura 4- 19 Especificação do Chumbo.....	71
Figura 4- 20 Cinética de remoção de cádmio em argila tratada com ácido: (A) ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (B) ajuste do modelo de difusão intrapartícula; (C) difusividade de Boyd.	73
Figura 4- 21 Cinética de remoção de chumbo em argila tratada com ácido: (A) ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (B) ajuste do modelo de difusão intrapartícula; (C) difusividade de Boyd.	74
Figura 4- 22 Cinética de remoção de cádmio em argila Fluidgel trada química e termicamente: (A) ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (B) ajuste do modelo de difusão intrapartícula; (C) difusividade de Boyd.....	76
Figura 4- 23 Cinética de remoção de chumbo em argila tratada química e termicamente: (A) ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (B) ajuste do modelo de difusão intrapartícula; (C) difusividade de Boyd.	77
Figura 4- 24 Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de cádmio em argila tratada com ácido em diferentes temperaturas.	79
Figura 4- 25 Ajuste linear dos valores de $\ln Kvs.$ inverso da temperatura na remoção de cádmio.	81
Figura 4- 26 Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de chumbo em argila tratada com ácido em diferentes temperaturas.	83
Figura 4- 27 Ajuste linear dos valores de $\ln K$ vs. inverso da temperatura, na remoção de chumbo.	83
Figura 4- 28 Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de chumbo em argila tratada química e termicamente em diferentes temperaturas.	85
Figura 4- 29 Ajuste linear dos valores de $\ln K$ vs. inverso da temperatura, na remoção de chumbo.	86
Figura 4- 30 Curvas de ruptura para os sistemas $Pb^{2+}/ Fluidgel TACal$ em diferentes vazões, $Co= 48$ mmol/L.	89
Figura 4- 31 Ajuste do modelo quasicheical às curvas de remoção do Pb^{2+} pela argila Fluidgel tratada térmica e quimicamente a diferentes vazões	90
Figura 4- 32 Curva de ruptura para o sistema $Cd^{2+}/ Fluidgel TACal$, $Co= 54$ mL/min.	91

Figura 4- 33	Curvas de ruptura dos ciclos de remoção do chumbo, $Co = 75 \text{ mmol/L}$	92
Figura 4- 34	Eluicões realizadas por $CaCl_2 \text{ 1M}$	94
Figura 4- 35	Ajuste do modelo quasicheical dos leitos regenerados por $CaCl_2$	95
Figura 4- 36	Difractogramas das amostras <i>Fluidgel TA</i> antes e após o processo de remoção dos metais.....	96
Figura 4- 37	Difractogramas das amostras <i>Fluidgel TACal</i> antes e após o processo de remoção dos metais.....	97
Figura 4- 38	Mapeamento por EDX do chumbo sobre argila <i>Fluidgel TA</i>	99
Figura 4- 39	Mapeamento por EDX do cádmio sobre argila <i>Fluidgel TA</i>	100
Figura 4- 40	Mapeamento por EDX do chumbo sobre argila <i>Fluidgel TACal</i>	101
Figura 4- 41	Mapeamento por EDX do chumbo sobre argila <i>Fluidgel TACal</i> após o terceiro ciclo de adsorção/dessorção.....	102
Figura 4- 42	Curvas TG e DTG da argila (A) <i>Fluidgel TA</i> ; (B) <i>Fluidgel TA</i> contaminada com chumbo e (C) <i>Fluidgel TA</i> contaminada com cádmio.....	103
Figura 4- 43	Curvas TG e DTG da argila (A) <i>Fluidgel TACal</i> ; (B) <i>Fluidgel TACal</i> contaminada com chumbo.....	104
Figura 4- 44	Espectroscopia na região do infravermelho da argila antes (A) <i>Fluidgel TA</i> e após o processo de remoção de (B) cádmio e (C) chumbo.....	105
Figura 4- 45	Espectroscopia na região do infravermelho da argila antes (A) <i>Fluidgel TACal</i> e após o processo de remoção de (B) chumbo.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3- 1 Caracterização da argila Fluidgel	43
Tabela 3- 2 Solução analítica para curvas de ruptura.....	50
Tabela 4- 1 pH das dispersões formadas pela argila em meio aquoso.	52
Tabela 4- 2 Perdas de massa na argila Fluidgel comercial.....	55
Tabela 4- 3 Perdas de massa na argila Fluidgel tratada com ácido	55
Tabela 4- 4 Perdas de massa na argila Fluidgel modificada química e termicamente	55
Tabela 4- 5 CTC da argila Fluidgel	59
Tabela 4- 6 Área superficial das amostras avaliadas pelo método de BET	61
Tabela 4- 7 Massa específica real das argilas.....	63
Tabela 4- 8 Análise química das argilas Fluidgel comercial e modificadas	64
Tabela 4- 9 Parâmetros dos modelos cinéticos da remoção do cádmio e do chumbo e seus respectivos coeficientes de determinação R^2	75
Tabela 4- 10 Parâmetros dos modelos cinéticos da remoção do cádmio e do chumbo e seus respectivos coeficientes de determinação R^2	78
Tabela 4- 11 Parâmetros obtidos dos modelos de equilíbrio utilizados no sistema cádmio em argila tratada com ácido em diversas temperaturas	80
Tabela 4- 12 Dados termodinâmicos para remoção do cádmio.....	81
Tabela 4- 13 Parâmetros obtidos de modelos de equilíbrios utilizados para o sistema chumbo em argila tratada com ácido.....	82
Tabela 4- 14 Dados termodinâmicos para remoção do chumbo em <i>Fluidgel TA</i>	84
Tabela 4- 15 Parâmetros obtidos de modelos de equilíbrios utilizados para o sistema chumbo em argila tratada com ácido e calcinada.....	85
Tabela 4- 16 Dados termodinâmicos para remoção do chumbo sobre <i>Fluidgel TACal</i>	86
Tabela 4- 17 Teste de dessorção na argila tratada com ácido carregada com cádmio e chumbo..	87
Tabela 4- 18 Teste de dessorção na argila tratada química e termicamente carregada com chumbo	87
Tabela 4- 19 Valores de ZTM, q_u , q_t e $\%R_L$ para remoção de chumbo sobre <i>Fluidgel TACal</i>	89
Tabela 4- 20 Parâmetros de ajuste quasichemical do estudo de vazão	90

Tabela 4- 21 Valores de ZTM, q_u , q_t e %RL para remoção de cádmio.....	91
Tabela 4- 22 Parâmetros das curvas de ruptura para a remoção de chumbo em ciclos de sorção/dessorção usando CaCl_2 como eluente.....	93
Tabela 4- 23 Parâmetros de regeneração das colunas com CaCl_2 1M	93
Tabela 4- 24 Balanço de água recuperada na remoção – eluição de chumbo	94
Tabela 4- 25 Parâmetros de ajuste quasichemical dos leitos regenerados por CaCl_2	95
Tabela 4- 26 Composição química das argilas <i>Fluidgel TA</i> e <i>Fluidgel TACal</i> antes e após a remoção de chumbo e cádmio	97
Tabela 4- 27 Propriedades físicas das argilas	98

NOMENCLATURA

a = Constante da isoterma de Freundlich.

q = quantidade de metal adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, [mmol/g de adsorvente].

q_{\max} = quantidade máxima de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa de adsorção, [mmol/g].

b = constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção, [L/mg].

C_e = concentração de metal na fase líquida não adsorvida em equilíbrio com a fase sólida, [mmol/g].

K = constante relacionada à capacidade do adsorvente.

n = constante relacionada à intensidade de adsorção.

λ = comprimento de onda dos raios - X [nm].

d = distância interplanar.

θ = ângulo de difração [graus].

q_e = concentração do íon metálico no sólido [mmol/L], no tempo de equilíbrio.

K_1 = constante cinética de remoção, em min^{-1} .

Bt = constante de tempo, min^{-1}

F = fracção de adsorvato alcançada no instante t

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

H_t = altura total da coluna [cm].

H_u = altura útil da coluna [cm].

K = constante relacionada com a energia nas várias camadas.

m = massa seca de argila [g].

q_u = quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente até o ponto de ruptura.

t = tempo de remoção total [min].

t_b = tempo até o ponto de ruptura [min].

t_u = tempo útil de remoção do metal [min].

V - vazão volumétrica da solução [mL/min].

ΔG_0 = Variação energia livre de Gibbs.

ΔH_0 = Variação da Entalpia.

ΔS_0 = Variação da Entropia.

Q = vazão volumétrica [L/min].

R = constante universal dos gases ideais [J/mol.K].

R_L = fator de separação.

T = temperatura [K].

ε = potencial de Polanyi.

ε_L = porosidade do leito.

ε_p = porosidade da partícula.

ξ = parâmetro do modelo de Bohart e Adams.

ρ_L = densidade de leito.

ρ = densidade da partícula.

τ = parâmetro do modelo de Bohart e Adams.

% Rem = porcentagem de remoção.

% R_L = porcentagem de remoção no leito.

ERS = eficiência de recuperação do eluente

CTC = capacidade de troca de cátions meq/100g de argila

ZTM = Zona de transferência de massa cm

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação à pesquisa

A terra é um planeta composto principalmente por água, 3/4 da superfície do mundo são cobertos por este líquido, sendo 97% salgada, e apenas 3% doce, o uso da água em casos específicos resulta em contaminação com substâncias que podem torná-la altamente nociva. Os impactos ambientais majoritariamente originados pela constante descarga de todo tipo de poluentes pelas indústrias que utilizam a água em alguma etapa de seus processos, reduzem a capacidade autodepurativa da água, interferindo no ciclo metabólico de microrganismos, devido à ação tóxica que os poluentes exercem, causando no caso de poluentes metálicos um aumento na concentração dos metais ao longo da cadeia alimentar (*amplificação biológica*) (RUPP,1996). Dentre os poluentes mais problemáticos encontram-se as espécies metálicas provenientes dos resíduos industriais.

Os metais tem se tornando um tema atual e importante tanto na área ambiental como de saúde pública. Embora algumas espécies metálicas sejam essenciais para numerosos processos metabólicos aos organismos, em excesso todos os metais tornam-se potencialmente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (HOMEM, 2001).

As indústrias de galvanoplastia, pigmentos e tintas geram efluentes com elevados teores de cádmio, sendo a fundição de metais não ferrosos a maior fonte humana de liberação deste poluente no meio aquático (NRIAGU, 1988).

O cádmio, em quantidades relativamente altas, prejudica a saúde, já que pode se acumular nos rins e no fígado e, por causa de sua vida biológica longa provoca danos severos nestes órgãos (MADUABUCHIA et al., 2006).

O chumbo encabeça a lista de poluentes mais perigosos, e mesmo em concentrações baixas, tem causando dano cerebral em crianças (AHMEDNA, 2004). O chumbo é originado principalmente pelas indústrias de baterias.

As autoridades ambientais como *US Environmental Protection Agency* (EPA) e de saúde pública mundial *World Health Organization* (WHO) tem buscado minimizar a exposição destes

elementos na população, especialmente em crianças; promovendo leis e regulamentações mais severas.

Os tratamentos realizados em efluentes aquosos são destinados a cumprir estas leis, e são selecionados de acordo com os subprodutos gerados nas águas de rejeito (ECKENFELDER, 1989).

Processos tradicionais tem sido empregados junto com novas tecnologias, com o objetivo de contribuir na remoção de metais nos efluentes (BAYHAN et al., 2001).Dentre os vários processos existentes para a remoção de metais destacam-se: a troca iônica (SH Aidan, et al., 2012); a osmose reversa (CSÉFALVAY et al., 2009); a precipitação química (CHEN, 2009) e a ultrafiltração (LANDABURU-AGUIRRE et al., 2009), estes métodos nem sempre são eficientes e comumente apresentam custo elevado além de gerar resíduos, necessitando assim de uma nova etapa de tratamento.

A adsorção é uma das mais efetivas e econômicas técnicas usadas para remover metais (TRAN et al., 1999), devido a sua simplicidade quando comparado com outros métodos. Este método oferece flexibilidade no projeto e operação de colunas, já que possibilita o tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e variações na concentração de metais na alimentação (COSTA, 1998), além da alta eficiência de remoção de contaminantes. Todavia, dependem de uma série de fatores relacionados às características do adsorvente e ao sistema operacional.

Diferentes adsorventes tem sido empregados no processo de adsorção: carvão ativado (YANAGISAWA et al., 2010); motmorillonita (PABLO, et al., 2011); bagaço de cinzas (GUPTA et al., 2003); lama vermelha (NADAROGLU et al., 2010); zeólitas naturais e sintéticas (APIRATIKUL e PAVASANT, 2008; EL-KAMASHA et al., 2005); cascas de café (OLIVEIRA et al., 2008); argilas (ALMEIDA NETO et al., 2012; VIEIRA, et al., 2010a; 2010b), dentre outros.

Em decorrência aos problemas ambientais gerados pelos metais nos efluentes aquáticos torna-se necessário o desenvolvimento de pesquisas nesta área, em busca de adsorventes alternativos, de baixo custo e eficientes para adsorção destas espécies químicas presentes em baixas concentrações.

As argilas tem como propriedades alta capacidade de troca catiônica, são facilmente disponíveis e oferecem uma alternativa de baixo custo para remoção de metais, além de serem

materiais reutilizáveis (BERTAGNOLLI, et al., 2011). Por esta razão, as argilas tem sido objeto de estudos para remoção de poluentes de efluentes industriais e para recuperação de metais preciosos (BABEL e KURNIAWAN, 2003). As reservas de argilas esmectíticas do Município de Boa Vista – PB constituem uma das principais fontes nacionais de argilas utilizadas pelas indústrias de petróleo, além desta aplicação as argilas bentonitas são utilizadas como agente aglomerante de areia de moldagem para fundição, agente descorante de óleos vegetais, animais e minerais e na engenharia civil, dentre outras aplicações. As argilas esmectíticas, caracterizam-se por sua alta capacidade de troca catiônica (CTC) e também pela intensa expansão quando em suspensão aquosa.

As argilas bentoníticas são constituídas principalmente pelo grupo das esmectíticas, tendo excelentes propriedades de adsorção de metais.

Neste contexto, busca-se nesta pesquisa avaliar o potencial de um adsorvente alternativo como a argila bentonita sódica comercial denominada Fluidgel para a remoção de íons metálicos presentes em efluentes aquosos. Nesta forma, este trabalho focou-se o estudo dos íons cádmio e chumbo em sistemas estático e dinâmico, enquanto demais trabalhos também desenvolvidos no Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA) e no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP avaliam a remoção de outros íons metálicos, dentre eles a prata, o cobre e o zinco por este adsorvente.

1.2 Objetivos do trabalho

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de remoção de íons de cádmio e chumbo utilizando argila bentonítica sódica proveniente do Município de Boa vista- Paraíba, denominada Fluidgel (comercial e modificada química e termicamente) em banho finito e em coluna de leito fixo.

A caracterização da argila Fluidgel foi avaliada antes e depois de submetida ao contato com os metais, sendo empregadas as técnicas de análise: espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), termogravimetria (TG) calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), área superficial por adsorção de N₂ (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e

microscopia óptica (MO), porosimetria de Hg, picnometria a gás hélio, capacidade de troca catiônica, carga elétrica superficial e teste de Foster. Foram realizados testes de afinidade, especiação metálica, determinação de parâmetros cinéticos e de equilíbrio.

Ensaio de adsorção em sistema dinâmico (leito fixo) foram efetuados em diferentes vazões e concentrações de entrada no leito para soluções metálicas monocomponentes de Cd e Pb. Avaliando-se também o tempo de vida útil da coluna, bem como determinando o melhor eluente para troca /regeneração da coluna.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Problemática da poluição ambiental

A revolução industrial no século XX contribuiu significativamente para o desenvolvimento da humanidade, bem como também para a poluição ambiental em efluentes aquosos e atmosféricos.

O crescimento das atividades industriais e do acréscimo na densidade populacional do planeta gera nos corpos d'água (rios, lagoas e mares) um acúmulo de resíduos. Estes são lançados diariamente nas águas, de forma direta ou indireta, contendo diversos contaminantes, dentre eles os metais pesados.

Os maiores geradores de resíduos contendo metais pesados são a indústria de mineração, os curtumes, as fábricas de pesticidas, de tintas e pigmentos. O processamento de metais, de produtos farmacêuticos, os produtos químicos orgânicos, de produtos da madeira e a fabricação de baterias também contribuem na geração de resíduos contendo metais pesados (OUBAGARANADIN et al., 2010).

Alguns desses metais, desde que em baixas concentrações, se constituem como nutrientes necessários para a vida aquática e para a saúde humana (ALLOWAY, 1993). No entanto, ao exceder o limite de toxicidade, contribuem para o problema de poluição do ecossistema.

Dentre os órgãos que se destacam pela proteção da saúde humana e do meio ambiente estão a EPA (*United States Environmental Protection Agency*) e, nacionalmente, o CONAMA (*Conselho Nacional do Meio Ambiente*), órgão consultivo e deliberativo do sistema Nacional do Meio ambiente (*SISNAMA*).

Segundo dados da EPA (2011), são 129 os poluentes mais perigosos para a saúde humana e para a vida aquática, incluindo nestes 13 metais: antimônio, arsênico, berílio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, selênio, prata, tálio e zinco. Os metais de maior descarga e teores mais altos no escoamento de áreas urbanas são o cobre, o zinco, o chumbo, o cromo e o níquel (SALOMNS et al., 1995).

A principal propriedade destes poluentes é sua fácil assimilação na cadeia alimentar, acumulando-se no ecossistema e causando várias doenças e desordens. As consequências destes,

quando integrados ao corpo humano, são o fato de provocarem desnaturação das enzimas, devido à reação dos metais com átomos doadores de enxofre e de proteínas, e o fato de os metais poderem desestabilizar as estruturas moleculares, substituindo elementos como cálcio e magnésio (FELLENBERG, 1980).

Alguns dos sinais gerais, que são associados à toxicidade causada por metais como o cádmio, chumbo, arsênico, mercúrio, zinco, cobre e alumínio são os envenenamentos, as desordens gastrointestinais, a diarreia, a estomatite, o tremor, a hemoglobinúria, a ataxia, a paralisia, os vômitos, as convulsões e a depressão. A natureza dos efeitos pode ser tóxica (aguda, crônica ou subcrônica), neurotóxica, cancerígena, mutagênica ou teratogênica.

2.2. Metais pesados

2.2.1 Cádmio

O cádmio não é encontrado na natureza em estado metálico, sendo associado principalmente aos sulfetos em minérios de zinco, de chumbo e de cobre. Os níveis altos de cádmio podem se acumular em fosfatos marinhos e em rochas sedimentares, em torno de 15 mg cádmio/Kg de material (GESAMP, 1984).

Com uma pressão de vapor relativamente alta, este se oxida rapidamente no ar para produzir óxido de cádmio (CdO). Se estiverem presentes os gases reativos, ou mesmo o vapor de dióxido de carbono, de água, de dióxido de enxofre, de trióxido de enxofre ou de cloreto de hidrogênio, o vapor de cádmio reage produzindo o carbonato, hidróxido, sulfeto, sulfato e cloreto de cádmio, respectivamente (KIRSCH, 1982).

Alguns compostos de cádmio, como o sulfeto de cádmio, o carbonato e o óxido, são praticamente insolúveis em água. Como tal podem ser transformados em sais solúveis em água, de forma natural ou sob a influência de oxigênio e ácidos.

Segundo Low et al., (1991) os sais de cádmio são usados para o desenvolvimento de atividades industriais como:

- Óxido de Cádmio: utilizado em baterias e como catalisador em galvanoplastia.
- Sulfureto de Cádmio: usado como pigmentos em tintas.

- Sulfato de Cádmio: empregado como um intermediário na galvanização.
- Estearato de Cádmio: usado como estabilizador de plástico.
- Cloreto de Cádmio: utilizado na fotografia.

Em nível mundial, a mineração de metais não ferrosos, a fabricação e aplicação de fertilizantes fosfatados, a combustão de combustíveis fósseis e a incineração e eliminação de resíduos são a principal fonte antropogênica de cádmio no ambiente.

O cádmio, procedendo de efluentes líquidos industriais, é absorvido rapidamente pelos peixes, devido à capacidade que os peixes apresentam de capturar metais pesados que vão se acumulando no fígado, nos rins e nas paredes intestinais. Nestes órgãos as concentrações encontradas frequentemente superam as do próprio meio. Este metal é retido e captado pelas plantas aquáticas, se concentrando nos órgãos dos animais que se alimentam diretamente delas (CARDOSO, 2001).

O cádmio é considerado um metal não essencial e tóxico, responsável por afetar a ação de enzimas e impedir a fotossíntese, a respiração e a transpiração (ALLOWAY, 1993).

A exposição humana ao cádmio é proveniente do consumo de água e de alimentos, da inalação de cigarros de tabaco e, principalmente, da ingestão de partículas que contém o metal (EISLER, 2000; ROBARDS E WORSFOLD, 1991).

Sendo um metal pesado de alta toxicidade, ele se acumula no corpo humano, especialmente nos rins, tendo uma vida média entre 10 e 30 anos (JÄRUP et al., 1998). O elevado tempo de exposição ao cádmio pode culminar, assim, em irreversíveis e adversos efeitos renais (STOEPLER, 1992).

Os efeitos toxicológicos da intoxicação aguda deste metal podem se revelar por meio de sintomas como: a pressão alta, o dano aos rins, à destruição de células do sangue e a condição pulmonar aguda.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em resolução nº 430 de 13/05/2011, estabeleceu que o teor máximo de Cd emitido por qualquer efluente industrial líquido, desde que não haja alteração de classe na água que o recebe, não deve ser maior que 0,2 mg/L.

Vários trabalhos tem sido desenvolvidos para a recuperação de cádmio em efluentes aquosos, seguidamente se citam alguns destes estudos:

Farinella et al. (2008) examinaram a utilização do bagaço de uva como adsorvente natural, proveniente da Áustria, observando esta alternativa para a remoção do Cd(II) e Pb(II) dos efluentes. Os resultados mostraram que a adsorção de chumbo é mais eficaz em um pH ácido, em oposição aos resultados para o cádmio, em que a maior adsorção ocorreu em pH básico. As capacidades de adsorção máximas encontradas para o cádmio e para o chumbo foram de 0,774 e 0,428 mmol/g, respectivamente.

Sharma (2008) investigou a viabilidade de uma argila natural, proveniente da China, para a remoção de cádmio, obtendo satisfatória eficiência na capacidade de remoção, com uma porcentagem de 80,3% alcançada a uma temperatura de 30 °C e um pH de 6,5.

Almeida Neto (2007) avaliou remoção de Cu²⁺ e Cd²⁺ de efluentes sintéticos em coluna de leito fixo, adotando como adsorventes argilas bentoníticas brasileiras (Bofe e Verde-Lodo). Os resultados indicaram que a vazão de operação mais apropriada para a remoção de cádmio pela argila Bofe foi de 5 mL/min. Para a argila verde-Lodo os valores ótimos de operação do sistema de leito fixo foram: diâmetro de partícula de 0,46mm, concentração inicial de 250 ppm e vazão de 4mL/min. Sendo que o valor máximo de remoção obtido foi de 12,3 mg de metal/g de argila.

Derivados amorfos de caulinitas foram modificados termicamente, seguindo-se a uma ativação ácida que melhorou sua troca iônica. Os resultados evidenciaram que essas caulinitas modificadas apresentaram melhor adsorção de íons metálicos em Cd e Cu, em comparações às matérias primas originais. Com relação à temperatura, a porcentagem de remoção foi maior a 40° C do que a 30° C indicando um processo endotérmico (SURAJ et al., 1998).

Balsamo et al. (2011) avaliaram a reutilização das cinzas de combustão como material adsorvente para Cd. A cinza foi utilizada de três maneiras diferentes: cinzas “naturais”, cinzas peneiradas a 25 µm e cinzas desmineralizadas. As cinzas foram caracterizadas mediante análises químicas, espectroscopia no infravermelho, granulometria a laser e porosimetria de mercúrio. Ensaio de adsorção de cádmio, estudos termodinâmicos e cinéticos foram efetuados a temperatura ambiente, tendo como capacidades máximas de adsorção resultados no intervalo de 0,5-4,3 mg/g.

2.2.2 Chumbo

Na natureza o chumbo raramente ocorre em seu estado elementar. A sua forma mais abundante é como minério sulfeto de chumbo, conhecido como galena. Os níveis de chumbo presentes nos solos dependem da natureza do substrato do qual foi formado, normalmente em torno de 15 ppm (ALLOWAY, 1990).

O chumbo se oxida ao reagir com compostos mais eletronegativos, cedendo os seus elétrons com facilidade e formando compostos iônicos. A uma eletronegatividade menor, a reação possibilita a formação de compostos covalentes.

Os compostos de chumbo apresentam baixa solubilidade em meio aquoso, sendo o caso do hidróxido de chumbo e do carbonato de chumbo, com constantes de solubilidade a 25° C de $4,2 \times 10^{-15}$ e $1,7 \times 10^{-11}$, respectivamente (YONG et al., 1996).

Os usos industriais deste metal são comumente conhecidos, se caracterizando por ser um dos materiais mais resistentes à corrosão.

Destaca-se, ainda, o seu uso na produção de acumuladores elétricos, como as placas de baterias, constituídas principalmente de monóxido de chumbo (PbO) (BRESCIANI FILHO, 1981). Convertendo-se a produção de baterias no maior consumidor mundial de chumbo.

Outras aplicações se dão nas indústrias de munição, de soldas e de fundição, de tintas e de pigmentos, de revestimento de cabos telefônicos e de distribuição de energia elétrica, de canos, de chapas e de isolamento acústico. As taxas de emissões antropogênicas diminuíram a partir da redução progressiva do uso de chumbo na gasolina na América do Norte e na Europa Ocidental (NRIAGU, 1990).

A toxicidade do chumbo e de outros metais pesados em água doce e em ambientes marinhos tem sido atribuída a sua ligação ao ferro e aos óxidos de manganês (TUREKIAN, 1977).

O chumbo tem como uma de suas características principais o extenso período de residência que apresenta no meio ambiente, já que não é biodegradável e tende a bioacumular-se nos organismos vivos. Este composto tende a se acumular nos solos e nos sedimentos, originado pelas baixas solubilidades e pela baixa degradação microbológica, afeta a cadeia alimentar e o metabolismo humano por muito tempo.

As consequências ocasionadas pela contaminação por chumbo são diversas, dentre elas se destacam: as complicações hematológicas, por meio de anemia profunda e das insuficiências renais graves, podendo ser letal (ABDA et al, 1991); o sistema nervoso central, com a apresentação de sintomas neurológicos graves, como o retardamento mental, em especial nas crianças (ALKIRE et al, 1997); os efeitos gastrointestinais; os defeitos na reprodução; o aborto e a morte neonatal (BACCAN e CADORE, 1993).

A legislação brasileira, por meio da Resolução CONAMA (Resolução n° 430 de 13/05/2011), estabeleceu que o teor máximo emitido de Pb por qualquer efluente industrial, desde que não haja alteração de classe na água que o recebe, não deve ser maior que 0,5 mg/L.

Vários trabalhos tem sido desenvolvidos para a recuperação de chumbo em efluentes aquosos: (SDIRI et al., 2011; ELOUSSAIEF e BENZINA, 2010; CHAARI et al., 2008; SINGH et al., 2008), dentre outros.

BHATTACHARYYA e GUPTA (2008) avaliaram a imobilização de Pb(II), Cd(II) e Ni(II), utilizando caulinita e montmorilonita em meio aquoso, investigando variáveis como concentração de íons metálicos, quantidade de argila, pH, tempo e temperatura. A maior remoção destes metais ocorreu na montmorilonita. O aumento do pH favoreceu a remoção dos íons de metal antes que ocorresse sua precipitação. As equações de Langmuir e Freundlich apresentaram bons ajustes aos dados experimentais.

Resíduos de folhas de chá foram utilizados objetivando avaliar o potencial destes em coluna de leito fixo como adsorvente de íons de chumbo em solução, obtendo uma máxima remoção do chumbo a uma vazão $7,64 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, altura de 0,4 m e com uma concentração de alimentação de 5mg/L (MONDAL, 2009).

2.3. Processos de remoção de metais pesados

O controle da poluição no ecossistema aquático tem induzindo cada vez mais interesse pela qualidade da água para a proteção da saúde e o meio ambiente. Uma das principais fontes de poluição é a descarga de efluentes industriais não tratados ou tratados insuficientemente. Assim, o controle das descargas vem obrigando as autoridades competentes nesta área a tomar ações legislativas severas.

Os tratamentos para cumprir com estas leis são determinados tendo em conta os subprodutos gerados nas águas de rejeito. Técnicas tradicionais tem sido empregadas junto com novas tecnologias, com o intuito de diminuir o custo por aplicação destes processos e melhorar a eficiência da remoção dos metais pesados (ECKENFELDER, 1989).

Os métodos convencionais mais utilizados para a remoção de metais pesados são processos como precipitação química e redução química, troca iônica, filtração, tratamento eletroquímico e tecnologias de membranas. São técnicas de remoção que nem sempre são eficientes e comumente apresentam custo elevado. A adsorção apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados presentes a baixas concentrações e, adicionalmente, um baixo custo ao se empregar adsorventes alternativos.

A precipitação química é uma técnica eficaz que tem sido utilizado na indústria ao longo dos anos, devido a seu baixo custo, além, de ser um processo simples (KU e JUNG, 2001). No entanto, como desvantagens tem-se: a alta geração de lodos, requerimento de grandes quantidades de produtos químicos e necessidade de um tratamento adicional.

Quanyuan et al. (2009) estudaram o efeito da utilização de cal, fundamentalmente por seu baixo custo, para a remoção de cromo, cobre, chumbo e zinco. Cinzas foram empregadas para uma melhor precipitação da cal e a suspensão foi exposta ao gás CO₂. Os ensaios atingiram níveis de remoção acima de 99 % em uma faixa de pH 7-11.

O aspecto que diferencia cada estudo é, principalmente, o tipo de precipitante utilizado para remoção de metais pesados, alguns deles são: CaO (GHOSHA et al., 2011); H₂S (ALVAREZ et al., 2007); Ca(OH)₂ (CHARERNTANYARAK, 1999); Ca(OH)₂ e NaOH (MIRBAGHERI E HOSSEINI, 2005); Fe(OH)₃ (TÜNAY E KABDASLI, 1994); 1,3-benzenodiamidoetanotiol (BDET) (BLUE et al., 2008); 1,3,5 hexahydrotriazine – Ditiocarbamato (FU et al., 2007) e Piridina-tiol (DTPY) (MATLOCK et al., 2001), dentre outros.

Processos de remoção por precipitação eletroquímica são utilizados em plantas de revestimento metálico, sendo que o metal presente no efluente, na maioria das vezes, é o cromo (HOMEM, 2001). A eletroquímica envolve grandes investimentos de capital, devido ao fornecimento de eletricidade, não tendo, por isso, grande aplicação.

Tecnologias como a eletrocoagulação e eletroflotação estão nesta categoria. Na eletrocoagulação os metais são colocados sob intensos campos elétricos, gerando reações de oxirredução que atingem estados químicos menos reativos, insolúveis e de maior estabilidade.

Depois da formação de flocos, os agregados podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração. Eletroflotação é um processo de separação sólido/líquido que leva os poluentes hidrofóbicos em pequenas bolhas de gases hidrogênio e oxigênio, à superfície de um corpo de água, gerado a partir da eletrólise da água.

Estudos desenvolvidos por Shafaei et al. (2010), Parga et al. (2005) e Ölmez, (2009) avaliaram a remoção de manganésio, arsênio e cromo, respectivamente, por eletrocoagulação, obtendo porcentagens de remoção de 78,2, 99, 100%.

A eletroflotação foi estudada por Khelifa et al.(2005) para reduzir as concentrações de cobre e níquel encontrados em efluentes reais. Os parâmetros avaliados foram a densidade de corrente, o pH, a concentração de metais e, principalmente, a concentração do eletrólito e a natureza dos elétrodos.

Uma pesquisa foi desenvolvida mediante um processo combinado, utilizando eletroflotação e eletrocoagulação, tendo em conta a influência de alguns parâmetros como a concentração do coletor (Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)), e variação de densidade de corrente e o pH na remoção de zinco. Nas condições de 8 mA/cm² e pH 7 ocorreu a maior remoção do metal (96%) (CASQUEIRA et al., 2006).

Outro método de remoção de metais é a filtração por membranas, tendo recebido grande atenção, já que não só é capaz de remover sólidos suspensos e compostos orgânicos, como também contaminantes inorgânicos. Vários tipos de membranas são utilizadas em nanofiltração, ultrafiltração e osmose reversa. É importante notar que a seleção da membrana adequada depende das características do efluente, do pH, da concentração dos materiais presentes e da temperatura. As membranas hidrofóbicas ou hidrofílicas devem ser compatíveis com a solução a ser filtrada.

A troca iônica tem sido amplamente utilizada na remoção de metais devido a sua alta capacidade de tratamento, alta eficiência de remoção e rápida cinética (KANG et al., 2004). Diferentes tipos de materiais são usados, podendo ser de origem natural (alúmina, carvão, silicatos e aluminossilicatos) ou de origem sintética (zeólitas sintéticas e resinas) (FERNÁNDEZA et al., 2005).

Kocaoba (2007) avaliou o desempenho entre uma resina de troca catiônica forte (Amberlite IR 120) e uma zeólita natural (dolomita) para ser usadas na remoção de chumbo e cádmio, obtendo bons resultados de remoção a uma concentração de 20 mg/L, pH 5, tempo de

contato de 60 min e quantidade de adsorvente de 0,5 g. A zeólita apresentou boa capacidade de remoção além de ser um adsorvente de baixo custo. Embora a Amberlite IR 120 seja uma resina com maior capacidade de troca catiônica em comparação com a zeólita, esta possui, no entanto um custo mais elevado.

Ahmed et al. (1998) avaliaram a remoção de cádmio e chumbo em solução aquosa por troca catiônica, utilizando zeólita Na-Y, apresentando maior remoção de chumbo do que o cádmio em iguais condições. Abo-Farhaa et al. (2009) analisaram o comportamento de adsorção de uma resina catiônica (C100) na remoção de Ce^{4+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , o valor máximo de troca de cátions foi obtido para Ce^{4+} (86,42%), seguido do Fe^{3+} (80,38%) e, finalmente, para o chumbo obteve-se uma porcentagem de 75,47.

A biossorção tem apresentado bons resultados. Estudos desenvolvidos tem utilizado uma grande variedade de espécies de algas, bactérias e fungos. Estes tratamentos tem como vantagens o tipo de adsorvente e uma baixa geração de produtos químicos.

Alguns exemplos de microrganismos aplicados no processo de biossorção incluem *Caulerpalentillifera* na remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} (PAVASANT et al., 2006) e *Cladophorafascicularis* no tratamento de água contaminada com Pb^{2+} (DENG et al., 2007).

Diversos tipos de biomassa fúngica foram estudados para a remoção do chumbo tais como *Aspergillus niger* (KIM et al, 1995) e *Streptoverticillium cinnamoneum* (PURANIK et al, 1997) obtendo remoções de 30 mg/g, e 57,7 mg/g respectivamente.

Dentre os tratamentos para remoção de cádmio tem se pesquisado a *Penicillium chrysogenum* (HOLAN E VOLESKY, 1995) e a *Phanerochaete chrysosporium* (GABRIEL et al., 1996), obtendo-se valores de 56 mg/g e 84,5 mg/g respectivamente.

Os bioadsorventes tem como característica as grandes fontes onde estão presentes e seu baixo custo. Porém, como desvantagem tem-se que os processos de biossorção requerem mais investigação no sentido do planejamento do processo em escala industrial, da regeneração do bioadsorvente e da recuperação dos íons metálicos (SUD et al., 2008).

Finalmente, a adsorção é atualmente reconhecida como um método eficaz e econômico para tratamento de metais pesados a baixas concentrações em águas residuais. A adsorção vem se apresentando como um processo viável, devido a sua versatilidade para uso em diferentes tecnologias. Além disso, como a adsorção é reversível em alguns casos, os adsorventes

empregados neste processo podem ser reutilizados passando-os por um processo de dessorção adequado.

2.3.1 Adsorção e troca iônica

Adsorção é um processo baseado na separação de componentes de uma fase fluida, oriunda do contato entre as fases fluida e sólida. No contato está presente um composto diluído na fase fluida (adsorbato) e um soluto na superfície de um sólido (adsorvente).

Quando ocorre o contato, as moléculas presentes na fase fluida se difundem na zona interfacial pela existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

Dois tipos de fenômenos estão envolvidos na adsorção: fisissorção e quimissorção:

O fenômeno físico (fisissorção) envolve forças intermoleculares, incluindo forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas. As forças de van der Waals estão sempre presentes, enquanto as forças eletrostáticas somente são significativas em adsorventes de estrutura iônica no caso das zeólitas. Geralmente, ocorre em baixas temperaturas, com probabilidade de formação de monocamada ou multicamadas (altas pressões). A fisissorção é um processo reversível porque não tem transferência de elétrons, permitindo a recuperação do material adsorvente, além disso, não tem dissociação das espécies adsorvidas (RUTHVEN, 1984).

Na quimissorção ocorre uma ligação química movida pela transferência de elétrons entre as espécies adsorbato e adsorvente. Esta ligação permite a formação de uma monocamada sobre a superfície do sólido. A quimissorção pode ocorrer dentro de uma ampla faixa de temperatura, sendo um processo irreversível, já que altera a natureza química do adsorbato (RUTHVEN, 1984).

Comumente, a quimissorção é seguida da adsorção física, sendo um processo mais lento que o anterior, devido ao deslocamento de átomos que ocorre nas moléculas (RUPP, 1996).

A capacidade de adsorção depende de parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_0), a variação da Entalpia (ΔH_0) e a variação da Entropia (ΔS_0). Valores negativos de (ΔG_0) confirmam a viabilidade da adsorção. Valores negativos ou positivos de (ΔH_0) indicam a natureza da adsorção, exotérmica ou endotérmica respectivamente.

Geralmente o fenômeno de adsorção acontece com desprendimento de energia (processo exotérmico), podendo ocorrer também de forma endotérmica de acordo com alguns casos reportados na literatura.

Adebowale et al. (2008) investigaram a adsorção de chumbo e cádmio pela argila TPP-caulinita, obtendo melhores resultados na porcentagem de remoção aumentando a temperatura (de 25 °C para 45 °C), indicando um processo endotérmico. Os valores negativos de (ΔG_0) sugerem que a adsorção é de natureza espontânea.

A adsorção é um processo que depende de fatores físico-químicos, como: a área superficial do adsorvente, o tamanho da partícula, interação adsorvente/metálico, o pH, temperatura, tempo de contato e distribuição de tamanho de poro.

Quando o processo de adsorção está acompanhado por uma simultânea dessorção de uma quantidade de espécies iônicas presentes no adsorvente, o mesmo é considerado um processo de troca iônica (DABROWSKI, 2001). Geralmente a troca iônica é uma reação de equilíbrio, porém, pode se apresentar uma troca irreversível.

Adsorção na interface composta por um líquido e um sólido tem sido de grande importância no desenvolvimento industrial (detergência, aderência, lubrificação, flotação de minérios, tratamento de água, recuperação de petróleo, em pigmentos e tecnologia de partículas, dentre outros) (ROUQUEROL, et al., 1999).

Vários mecanismos ou combinações de mecanismos são responsáveis pela interação de metais pesados com argilas. Estes incluem a adsorção física, a troca iônica, a formação de multicamadas, entre outros mecanismos complexos, na prática nem todos os mecanismos ocorrem simultaneamente, entretanto, dois ou mais podem ocorrer ao mesmo tempo, dependendo da natureza da espécie química de metal pesado e das propriedades dos adsorventes.

2.3.2 Modelos cinéticos

Para este trabalho foram empregados quatro modelos no tratamento das curvas cinéticas, 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)

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2.1)$$

Sendo:

q_e = concentração do íon metálico no sólido (mmol/L), no tempo de equilíbrio

K_1 = constante cinética de remoção, em min^{-1}

Resolvendo a Equação (2.1) pelo método de separação de variáveis e conhecendo que a concentração do íon metálico no sólido em $t = 0$ é dada por $q = 0$, tem-se a cinética de pseudo-primeira ordem dada pela Equação (2.2):

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

Ou

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

Quando o sistema cinético segue um comportamento de forças impulsoras não lineares tem-se o modelo de pseudossegunda ordem dado pela Equação (2.4):

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

Ou

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

Sendo que K_2 é a constante cinética de segunda ordem, em $\text{g}/\text{mmol} \cdot \text{min}$.

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):

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

A difusão intrapartícula neste caso 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 $\text{mmol/gmin}^{1/2}$. Ou ainda, segundo Chen et al. (2003), podem apresentar uma multilinearidade, mostrando 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):

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

Os valores de c fornecem uma aproximação da espessura da camada limite, quanto maior o 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.

Outro método empregado para distinguir entre difusão no filme e difusão na partícula, num mecanismo de permuta controlado pela transferência de massa foi desenvolvido por Boyd et al. (1947) Equações (2.8) a (2.11):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp^{-B_t t} \quad (2.8)$$

e

$$F = \frac{q}{q_0} \quad (2.9)$$

Sendo:

q = massa de adsorbato por unidade de massa de adsorvente no instante t , mg/g

q_0 = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (mg/g)

B_t = constante de tempo, min^{-1}

F = fração de adsorbato alcançada no instante t

Rearranjando a Eq. (2.8) tem-se:

$$1 - F = \frac{6}{\pi^2} \exp^{-B_t t} \quad (2.10)$$

Ou com aplicação de logaritmo natural:

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (2.11)$$

A Equação (2.11) é usada para calcular os valores de Bt para cada valor de F observado (2.9), o que permite fazer a representação gráfica de Bt vs. t .

A aplicação do teste de linearidade à representação gráfica anteriormente referida permite avaliar qual o mecanismo que controla o processo de adsorção, difusão no filme ou na partícula. Quando o gráfico de Bt vs. tempo (com declive B) é uma linha reta que passa pela origem, a velocidade de adsorção é governada por um mecanismo de difusão na partícula, caso contrário é governado por difusão no filme.

Por substituição na Equação (2.12) dos valores dos declives de Bt vs. t , é possível determinar os coeficientes de difusão efetivos do processo para diferentes temperaturas.

$$B = \frac{\pi^2 D_i t}{r^2} \quad (2.12)$$

Sendo:

D_i = coeficiente de difusão (cm^2/s)

r = raio da partícula do adsorvente (cm)

2.3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio alcançado entre a concentração de um determinado composto na fase fluida, e a concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura. Os comportamentos típicos das isotermas são apresentados na Figura 2.1, sendo que cada uma deles caracteriza um processo de adsorção.

Na Figura 2.1 cada isoterma tem uma característica própria. A isoterma linear mostra que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio na fase fluida. A isoterma côncava para cima representa que a capacidade de remoção só é favorável à altas concentrações de adsorbato. A isoterma côncava para baixo é conhecida como favorável porque é possível obter uma capacidade de remoção alta, mesmo em condições de baixa concentração na solução (McCABE et al., 1993).

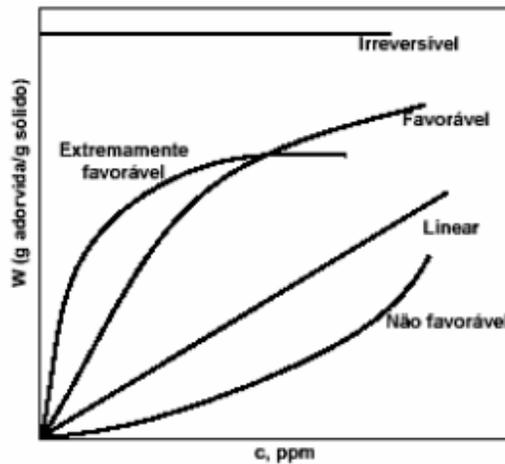


Figura 2- 1 Tipos de isotermas de adsorção (McCABE et al., 1993).

A isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração, ou seja, para valores muito baixos de concentração podem se obter excelentes capacidades de remoção. (McCABE et al., 1993).

As isotermas podem ser representadas por modelos, dentre os quais se podem destacar o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich, que relacionam a quantidade adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase fluida.

2.3.4 Modelos de equilíbrio

2.3.4.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) foi originalmente desenvolvido para a representação da quimissorção em sítios distintos de adsorção. Este modelo considera adsorção em monocamada sobre a superfície do adsorvente. As principais hipóteses nas quais o modelo está baseado são (RUTHVEN, 1984):

- As moléculas são adsorvidas num numero fixo de sítios bem definidos.
- Cada sítio pode conter somente uma molécula da espécie a ser adsorvida.
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes.
- A molécula adsorvida não tem interação com os sítios vizinhos.

Além disso, assume-se também que a superfície do adsorvente é totalmente homogênea e que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo adsorbato.

A expressão que representa o modelo de Langmuir para adsorção em fase líquida é fornecida pela Equação (2.13):

$$q = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.13)$$

Sendo:

q : quantidade de metal adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, mg de metal/ g de adsorvente;

q_{max} : quantidade máxima de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa de adsorção, mg de metal/ g de adsorvente;

b : constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção, L/mg;

C_e : concentração de metal na fase líquida não adsorvida em equilíbrio com a fase sólida, mg de metal/volume de solução.

Os parâmetros “ b ” e “ q_{max} ” são constantes que possuem um significado físico, b é a constante que representa a relação entre as taxas de sorção e dessorção. O parâmetro q_{max} é a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada.

Apesar de todas as limitações, o modelo de Langmuir vem sendo muito empregado nos estudos de adsorção, devido a sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção.

2.3.4.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi desenvolvido com o propósito de suprir as limitações do modelo de Langmuir. É representado por uma equação empírica que avalia a presença de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Ela corresponde a uma distribuição exponencial de diferentes sítios de adsorção, com energias variadas. Aliás, este modelo não se torna linear a baixas concentrações, mas a curva

permanece côncava ao eixo da concentração. A Equação (2.14) representa o modelo de Freundlich.

$$q = K C e^{n C} \quad (2.14)$$

Sendo:

K: constante relacionada à capacidade do adsorvente;

n: constante relacionada à intensidade de adsorção.

2.3.4.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de Dubinin- Radushkevich foi desenvolvido com o objetivo de estimar a porosidade característica do adsorvente e a energia livre de adsorção. Este modelo é mais geral do que a isoterma de Langmuir, já que não assume uma superfície homogênea ou potencial de sorção constante. O modelo (D-R) é de grande importância, pois, com a aplicação dos dados experimentais pode-se distinguir entre adsorção física e a química de íons metálicos (LIN e JUANG, 2002). A equação de D-R é dada pela equação (2.15):

$$\ln (q) = \ln(q_m) - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (2.15)$$

Sendo:

β : constante que está associada a energia livre de sorção (E), em mol²/J².

ε : potencial de Polanyi.

q: concentração do íon metálico na fase sólida, em equilíbrio com a concentração do mesmo íon na fase fluida, mmol/g.

q_m: quantidade máxima de metal removida na monocamada por unidade de massa de argila mmol/g

O potencial Polanyi poder ser obtido pela equação (2.16):

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left[1 + \frac{1}{c} \right] \quad (2.16)$$

Sendo:

R: é constante universal dos gases ideais em J/mol.K

T: temperatura K

C: concentração do íon metálico na fase fluida, em equilíbrio com a concentração do mesmo íon na fase sólida, mmol/L.

A energia livre de sorção E (J/mol) pode ser calculada usando a Equação 2.17:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.17)$$

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 (2.18):

$$q^* = KC \quad (2.18)$$

Sendo:

K = constante de equilíbrio de remoção e é chamada constante de Henry

q^* = concentração do mesmo íon na fase sólida, em equilíbrio com a concentração do mesmo íon na fase fluida (mmol/L)

C = concentração do íon metálico na fase fluida, em equilíbrio com a concentração do mesmo íon na fase sólida (mmol/L)

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

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.19)$$

Sendo:

R = constante universal dos gases ideais

T = temperatura absoluta em Kelvin (K)

ΔH = variação de entalpia em Joule (J)

Resolvendo a Equação (2.19) pelo do método de separação de variáveis e sabendo que, por definição a variação da Energia de Gibbs é $\Delta G = -RT \cdot \ln K$ e $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, tem-se a Equação (2.20):

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.20)$$

O gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ deve ser linear, com inclinação da reta $(-\Delta H/R)$, e intercepta o eixo e em $(\Delta S/R)$, provendo os valores de ΔH e ΔS , bem como ΔG . A variação da Energia livre de Gibbs (ΔG) é o critério fundamental de espontaneidade do processo. Conhecendo 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.

2.4. Sistema dinâmico de adsorção

O modelo dinâmico é um sistema prático e efetivo para adsorção que reflete o comportamento real do processo, pois envolve fluxo líquido e transferência de massa completa. O processo de adsorção em leito fixo é o mais utilizado entre os sistemas contínuos, em virtude do pequeno espaço necessário, a simples operação, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluente em forma contínua e variações de metais na alimentação (COSTA, 1998).

Os resultados obtidos no processo em batelada são pouco satisfatórios, tendo problemas na extrapolação destes para escala industrial, embora sejam importantes, pois fornecem informações preliminares do processo.

O leito fixo de adsorção é constituído por uma coluna preenchida com um sólido adsorvente que é utilizado para remover a substância desejada diluída em um fluido. Este tipo de leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna.

O comportamento dos adsorventes nas colunas de leito fixo é realizado através da análise das curvas de concentração de efluente versus tempo (*curva de ruptura*), as quais dependem da vazão, do equilíbrio de adsorção e dos efeitos de transferência de massa (GEANKOPLIS, 1993).

Parâmetros como a geometria da coluna, condições operacionais e os dados de equilíbrio afetam o comportamento da curva de ruptura.

2.4.1 Curva de ruptura

Uma coluna de leito fixo tem um tempo de operação determinado pela sua capacidade de adsorver contaminantes, conforme os níveis permitidos de concentração na saída do efluente, sendo representado pela curva de ruptura. A forma das curvas indica o movimento da concentração das espécies químicas no efluente na saída da coluna, representada graficamente por C/C_0 versus o tempo, sendo C/C_0 a razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial. Na Figura 2.2 observa-se o comportamento curvilíneo da curva de ruptura que apresenta a região do leito onde está ocorrendo a remoção, o seja, a transferência de massa (ZTM).

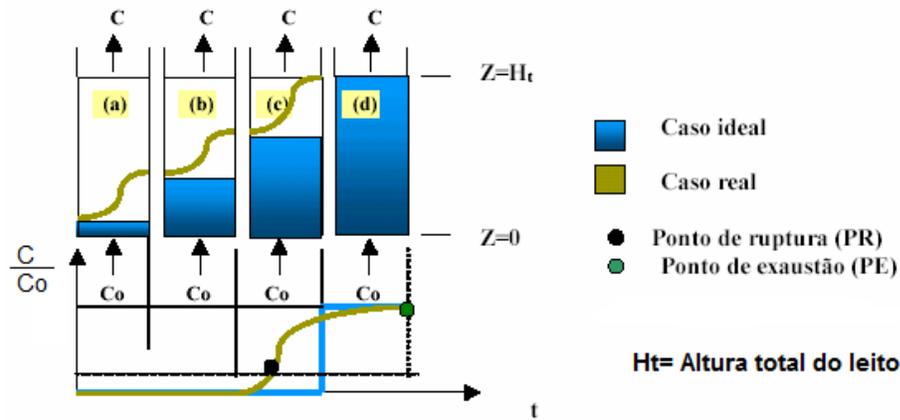


Figura 2- 2 Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo (BARROS et al., 2001).

Em um escoamento ascendente vertical, um adsorbato contido numa solução passa através de uma camada de adsorvente inicialmente livre de adsorbato. A camada inferior de adsorvente, em contato com o líquido contaminado que ingressa, adsorve o contaminante rápida e efetivamente, enquanto a ZTM vai se deslocando com o decorrer do processo para as regiões superiores do leito, diminuindo com o tempo. Em um determinado tempo, praticamente a metade de o leito encontra-se saturado com o soluto, sendo a concentração do efluente praticamente igual a zero. Quando a zona de transferência de massa (ZTM) alcança a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída aumenta rapidamente, diz-se que o sistema inicia a ruptura (*breaktrough*). Depois de atingir ao tempo de ruptura, a concentração se eleva com grande

rapidez até a concentração adimensional C/C_0 onde o leito não tem mais efetividade. A concentração no ponto de ruptura representa o máximo que pode admitir de soluto no efluente e em geral o valor de C/C_0 está entre 0,01 até 0,05. Finalmente, o valor de C é aproximadamente igual a C_0 no ponto de saturação do leito (GEANKOPLIS, 1995).

2.4.2 Operação da coluna de leito fixo

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 a q_u do leito (t_u) pode ser calculado pela Equação (2.21):

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (2.21)$$

Sendo:

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

C_0 = concentração de alimentação na coluna (mmol/L)

A integral sob a curva $\left[1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right]$ é proporcional à área acima da curva apresentada na Figura 2.3 até o ponto de saturação (t_s).

O tempo equivalente à quantidade de íons metálicos adsorvidos, q_t , se todo o leito estiver em equilíbrio com a alimentação (t_e) pode ser obtido pela Equação (2.22):

$$t_s = \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (2.22)$$

Sendo que t' é o tempo de exaustão do leito, em minutos.

A integral sob a curva $\left[1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right]$ é proporcional à área da curva apresentada na Figura 2.3 até o ponto de saturação ($C/C_0 = 1, t$).

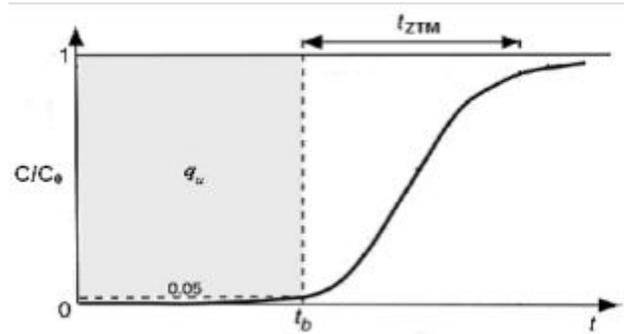


Figura 2- 3 Curva de ruptura (ALMEIDA NETO, 2011).

A razão entre t_u , t_c , τ é uma fração do comprimento total do leito (H_t), chamada altura útil (H_u) do leito dada pela Equação (2.23):

$$H_u = \tau.H_t \quad (2.23)$$

Sendo,

$$H_t = H_u + ZTM \quad (2.24)$$

Sendo que ZTM correspondente à zona de transferência de massa é a diferença entre a altura total (H_t) e útil (H_u) do leito e pode ser calculada pela substituição da Equação (2.23) na Equação (2.24):

$$ZTM = (1 - \tau).H_t \quad (2.25)$$

Com o 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 (2.26):

$$q_t = \frac{c_b \cdot Q}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{c|_{z=1}}{c_b}\right) dt' \quad (2.26)$$

Sendo:

q = vazão de operação do sistema (mL/min)

m = massa de argila seca (g)

Deste modo a quantidade de metal retida no leito até o ponto de ruptura (q_u) é calculada de acordo com a Equação (2.27):

$$q_u = \frac{c_0 \cdot Q}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{c_{l_{g=L}}}{c_0}\right) dt \quad (2.27)$$

A porcentagem de remoção no leito ($\%R_L$) será obtida considerando a fração de metal em solução que ficará retida no sólido de todo efluente que será utilizado no processo até a saturação do leito.

2.4.3 Dessorção por eluição

A recuperação das argilas calcinadas e saturadas de cádmio e chumbo é indispensável para estimar-se sua reutilização no processo e a condição de seu descarte. 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.

Os tempos de duração dos ensaios de eluição em banho foram determinados a partir dos testes cinéticos. Após os ensaios, a fase líquida foi separada da argila por centrifugação. As concentrações das espécies metálicas na solução de eluentes foram determinadas por absorção atômica. A quantidade e a porcentagem de eluição foram obtidas utilizando as equações 2.28 e 2.29:

$$-q_{el} = \frac{V}{m} (0 - Cf) \quad (2.28)$$

$$\%Eluição = \frac{q}{q_{el}} * 100 \quad (2.29)$$

Sendo:

q = concentração inicial do íon metálico na solução (mmol/L)

Cf = concentração do íon metálico na solução do eluente (mmol/L).

V = volume da solução em mL, no erlenmeyer.

m = massa da argila seca carregada com cádmio e chumbo em gramas.

As curvas de eluição relativas à dessorção dos metais das argilas tratadas química e termicamente, em sistema dinâmico, foram realizadas nas mesmas vazões em que se realizou a remoção, sendo medidas com a relação à quantidade eluída de metal. Esta quantidade será calculada integrando a curva de eluição. A área abaixo da curva multiplicada pela vazão de alimentação por grama de argila utilizada fornece a quantidade de metal eluída (VOLESKY et al., 2003).

$$q_{ei} = \frac{Q}{m} \int C_{ei} \cdot dt \quad (2.30)$$

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

2.5. Adsorventes

O carvão ativado tem sido o mais aplicado e popular adsorvente em tratamentos de água, efluentes líquidos e gasosos ao longo dos anos, devido a sua grande área superficial e alta capacidade de adsorção. Todavia, ele tem um elevado custo, além disso, requer reagentes para melhorar sua capacidade de remoção. O carvão ativado como adsorvente tem sido empregado em diferentes estudos para remoção cádmio e chumbo (NETZERA e HUGHES (1984); LEYVA-RAMOSA et al. (1997); JUSOH, et al. (2007)).

Devido às desvantagens supra mencionadas, os adsorventes de baixo custo vem se mostrando como alternativa de maior interesse e importância na remoção de metais pesados. Materiais naturais como a quitosana, as zeólitas, as argilas e os subprodutos de operações industriais tais como as cinzas, escórias, óxidos e resíduos agrícolas, são classificados como adsorventes de baixo custo.

Bhattacharyya e Gupta (2008) realizaram uma revisão da literatura de dois adsorventes, caulinita e montmorilonita (naturais e modificados), com o objetivo de apresentar uma comparação dos melhores resultados e as diferenças nas condições de processo em cada um deles na remoção de: arsênio, cádmio, cromo, cobalto, cobre, ferro, chumbo, manganês, níquel e zinco.

Alguns subprodutos da indústria foram utilizados como adsorventes, destacando-se lama vermelha, que é obtida como resíduo de bauxita, na fabricação de alumínio, e surge como produto indesejável (NADAROGLU et al. 2010; SOUZA et al., 2011). Atingindo concentrações menores de cobre depois do processo de remoção, Dimitrova (1996) demonstrou que a escoria de alto-forno é eficaz na adsorção de íons Cu, Zn e Ni para uma grande faixa de concentração, como resultado da capacidade alcalina do material.

2.5.1 Argilas

Segundo Grim (1962) a argila pode ser definida como um material natural, terroso e de granulometria fina. Ainda, Grim (1968) reportou que as argilas são compostas basicamente por um pequeno grupo de partículas cristalinas de minerais, que são os silicatos hidratados de alumínio, e em alguns casos minerais como o ferro e magnésio.

Wentworth (1922) definiu a argila como um grupo de partículas com diâmetro menor que 4 μ m. Entretanto, Souza Santos (1992) considera que o diâmetro das argilas pode ser inferior a 2 μ m.

A estrutura atômica da argila é constituída por duas unidades básicas: uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica. A folha octaédrica está composta por átomos de oxigênio de forma compacta e átomos dispostos de alumínio, ferro e magnésio. A segunda unidade estrutural é a camada de sílica tetraédrica na qual o átomo de silício é equidistante dos quatro oxigênios conforme ilustrado na Figura 2.4 (MURRAY, 2006).

A placa de sílica tetraédrica e octaédrica são unidas pelo compartilhamento dos oxigênios, constituindo uma camada da argilomineral 1:1 (por exemplo, caulinita) ou o argilomineral 2:1 (ilita). A estrutura e composição das argilas, por exemplo, caulinita, esmectita e sepiolita, são muito diferentes, embora sejam compostas por folhas octaédrica e tetraédrica. Acomodação e composição são responsáveis pelas diferenças em suas características físicas e propriedades químicas. Essas diferenças conduzem a propriedades tecnológicas diversas para as indústrias de cerâmica, borracha, papel, petróleo, metalúrgica, agrícola, química dentre outras.

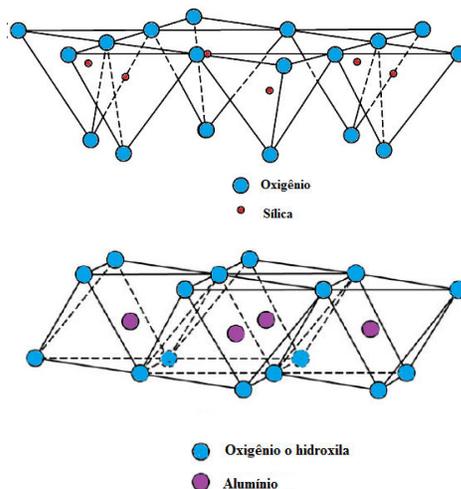


Figura 2- 4 Estrutura dos tetraedros e octaedros (MURRAY, 2006).

As argilas fazem parte da família dos aluminossilicatos, além de outros elementos em menor proporção como o magnésio, o ferro e o cálcio. As argilas ainda podem conter minerais que não são considerados argilominerais tais como: calcita, dolomita, quartzo, matéria orgânica e outras impurezas (SOUZA SANTOS, 1992).

Os átomos dos elementos presentes na argila, quando se combinam de uma forma determinada, formam o retículo cristalino da argila. Durante a formação desses cristais, pode existir substituição do silício do tetraedro por outros átomos como alumínio, ferro ou outro elemento. Tais substituições são responsáveis pela aparição de uma carga elétrica, que normalmente é negativa na superfície das lâminas (CHAGAS, 1996)

As cargas elétricas negativas, na superfície dos cristais atraem cátions como sódio (Na^+), hidrogênio (H^+), cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}), alumínio (Al^{3+}). Este processo é conhecido como troca iônica e confere propriedades importantes às argilas tanto nas aplicações industriais, como no solo e na nutrição das plantas (CHAGAS, 1996).

Algumas características para diferenciar diversos argilominerais são:

- Distância interplanar basal: determina a distância entre plano basal equivalente ou correspondente de duas lamelas unitárias seguidas, o valor depende de cada argila, caulinita (7,2 Å), ilitas (10 Å), esmectitas (10 Å), vermiculita (14-15 Å), sepiolita (12 Å) (PARKER e RAE, 1998).

- Capacidade de troca catiônica: é determinada pela natureza da argila e do cátion e pelos sítios de troca na argila. Soluções com cátions metálicos de alta valência são muito eficazes em deslocar os cátions trocáveis de uma argila (MORONTA, 2004).
- Proporção entre sílica e alumina: caulinita (1:1), illita (2:1), esmectitas (2:1), vermiculita (2:1), sepiolita (2:1).
- Hidratação e capacidade de expansão: a característica acentuada dos membros do grupo da esmectita é a capacidade de adsorver água e moléculas polares entre sua folha, além disso, produzindo uma ampliação do espaçamento interlaminar (VELDE, 1995).
- Temperatura: dependendo do tipo de argila, da taxa de calor e do tempo em que as argilas ficaram expostas, estas podem perder massa. Segundo Bradley e Grim (1951), quando uma argila é submetida à temperatura abaixo de 300 °C, a água e outras moléculas são adsorvidas de forma reversível entre as lâminas da argila. Acima de 500°C a água de hidratação é removida e a lâmina colapsa irreversivelmente. Depois de calcinar a argila a 600 °C, não tem presença de água no espaçamento interlaminar.

Segundo Sanchez et al. (2002) as argilas estão facilmente disponíveis, já que são materiais baratos e oferecem uma alternativa de baixo custo para o tratamento convencional dos efluentes, tendo boa eficiência na remoção de metais pesados.

2.5.2 Argilas esmectíticas

As argilas esmectíticas são compostas de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica, sendo designadas no grupo 2:1. (ROUQUEROL, 1999). Moléculas de água e cátions ocupam o espaço entre as camadas. A Figura 2.5 apresenta a estrutura básica das esmectitas.

As esmectitas possuem carga superficial entre 0,2 e 0,65 Coulomb por célula unitária, e na presença de água sofrem expansão, sendo esta sua principal característica. Quando as esmectitas estão em presença da água ou com ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam e o espaçamento basal aumenta. Nestas condições, os cátions interlaminares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química de dupla troca.

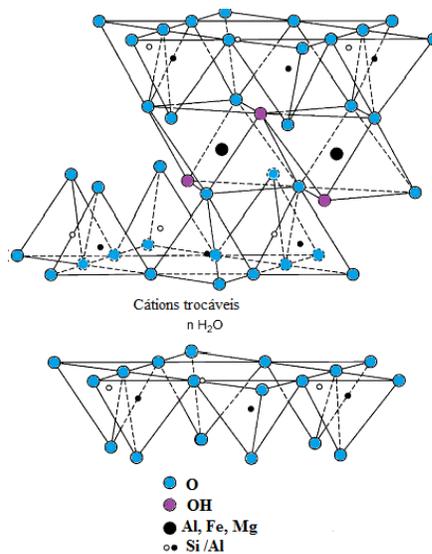


Figura 2- 5 Estrutura básica da Esmectita (MURRAY, 2006).

A fórmula teórica das argilas esmectíticas é $Al_4Si_8O_{20} (OH)_4.nH_2O$ (n =água interlamelar), com uma composição teórica de SiO_2 66,7% ; 28,3 % Al_2O_3 e H_2O 0,5%, sem incluir o material entre as camadas (MURRAY, 2006). As espécies minerais presentes neste grupo têm diferentes composições devido aos cátions trocáveis e às substituições isomórficas que se apresentam nas folhas tetraédricas e octaédricas (Si^{+4} tetraédrico por Al^{+3} e o Al^{+3} octaédrico por Mg^{+2} , Fe^{+2} ou Li^+) (ABREU, 2008). As substituições criam cargas negativas na superfície das lâminas pela presença de elétrons excedentes.

Em seu estado natural as argilas esmectitas são policatiônicas, a troca por cátions gera centros ativos nos argilominerais, tornando-os excelentes catalizadores para diversas reações químicas de uso industrial. A capacidade de troca catiônica nestes argilominerais varia entre 180 a 150 meq/100g de argila (SOUZA SANTOS, 1992).

2.5.2.1 Bentonitas

As argilas bentonitas se constituem no principal grupo das esmectitas. A primeira definição feita para a argila bentonítica a vinculava à alteração de cinzas vulcânicas ácidas. No entanto, esta definição foi substituída definindo-a como uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas (VALENZUELA-DIAZ et al., 1992).

As argilas bentoníticas têm granulação muito fina, quimicamente composta por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio adicionalmente podem conter minerais como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita.

Existem dois tipos de bentonitas: as que em presença de água sofrem expansão e as que não se expandem. As bentonitas adsorvem água na quantidade igual a uma camada monomolecular em torno de cada partícula. De fato, tem a capacidade de expandir até 20 vezes o volume da argila seca. Devido a esta característica as bentonitas sódicas são utilizadas amplamente em comparação com outras argilas (SANTOS 1989; SILVA e FERREIRA, 2008).

As bentonitas que não expandem têm composição química mineralógica idêntica às argilas que expandem, entretanto não contem nenhum cátion interlamelar preponderante. Neste grupo se encontram as argilas cálcicas (PEREIRA, 2008; SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas bentoníticas podem ser modificadas com o propósito de melhorar sua capacidade de adsorção. Geralmente a bentonita passa tipicamente por uma secagem, trituração e peneiração antes de ser ativada quimicamente ou termicamente por meio de uma calcinação.

Diversos trabalhos tem sido desenvolvidos utilizando argilas bentoníticas como adsorvente de metais pesados (ALMEIDA NETO, 2012; 2010; 2007; BERTAGNOLLI et al., 2011; VIEIRA, et al., 2010a; 2010b; KARAPINAR e DONATB, 2009; WANGA et al., 2009; INGLEZAKISA et al. 2007).

2.6. Técnicas de análise na caracterização de Argilas

As técnicas empregadas para a caracterização da argila fornecem informações importantes que tem como objetivo conhecer a viabilidade de suas propriedades na remoção de metais pesados. A seguir são apresentados os métodos que foram utilizados para caracterizar as argilas Fluidgel comercial, Fluidgel tratada com ácido, fluidgel tratada química e termicamente e a Fluidgel após a remoção de metais pesados.

2.6.1 Composição química a partir de espectroscopia de raios x por energia dispersa (EDX)

A espectroscopia por Energia Dispersiva de raios x (EDX) é uma técnica analítica pontual usada para determinar a composição global de um componente, sendo um acessório do microscópio eletrônico de varredura. Quando a superfície da amostra é bombardeada com um feixe de elétrons, se produz uma excitação dos átomos, gerando uma mudança de níveis energéticos dos elétrons. Ao voltar a seu nível energético inicial liberam energia com um espectro de comprimento de onda de raios x (EBNESAJJAD e EBNESAJJAD, 2006).

A liberação de energia é característica da excitação dos átomos, formando diversos picos no espectro, segundo a composição do material. Cada elemento químico tem uma única estrutura eletrônica e é, portanto, uma resposta específica às ondas eletromagnéticas. Desta maneira a técnica de EDX discrimina e quantifica os elementos químicos presentes na amostra (LOEHMAN, 1993).

2.6.2 Difração de Raios X

Esta técnica é uma importante fonte de informação para a ciência e as indústrias na elucidação de estruturas de produtos naturais e de estruturas complexas. A difração de raios x usando uma amostra policristalina é capaz de fornecer informações quantitativas e qualitativas sobre os compostos presentes no sólido, assim como detalhes referentes ao tamanho, perfeição e da orientação dos cristais, em dimensões de Ângstroms, percebendo defeitos da ordem de até 0,1mm. Cada substância cristalina tem um único padrão de DRX (PADILHA e FILHO, 1985). A lei de Bragg expressada pela Equação (2.31) descreve a difração de raios-x para um cristal. A Figura 2.6 mostra feixes de raios-X, com comprimento de onda λ com certos ângulos de incidência θ .

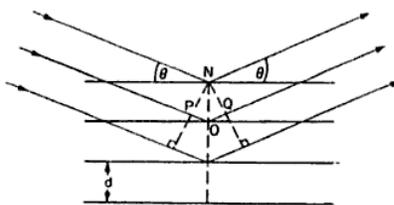


Figura 2- 6 Difração de raios X por um cristal (PADILHA e FILHO, 1985).

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (2.31)$$

Sendo:

n = numero inteiro, chamado ordem de reflexão.

λ = comprimento de onda dos raios – X [nm].

d = distância interplanar.

θ = angulo de difração [graus]

A reflexão de primeira ordem ($n=1$) é a partir da energia fundamental, e as reflexões de segunda ou terceira ordens derivam de energias harmônicas duas ou três vezes a energia fundamental.

2.6.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de infravermelho analisa a interação eletromagnética com a matéria e permite determinações de caráter quantitativo, para identificar um composto ou estudar a composição de uma amostra, com uma precisão que depende das condições das análises. As bandas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho requerem da variação do momento de dipolo elétrico da molécula como resultado de seu movimento vibracional ou rotacional, para que produzam os espectros.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica de análise para obter o espectro infravermelho mais rapidamente, já que, a luz infravermelho com todos os comprimentos de onda da faixa empregada é guiada através de um interferômetro.

O espectrofotômetro emprega a operação matemática conhecida como transformada de Fourier para calcular espectros obtidos a partir de um interferograma. O espectrômetro é composto por três componentes básicos o interferômetro de Michelson, a fonte e o detector (ARAÚJO et al., 1999).

2.6.4 Termogravimétrica (TG)

Neste método, a massa da amostra é registrada como uma função da temperatura ou do tempo, medindo a sua massa, enquanto o ambiente é aquecido a uma taxa controlada. A medição é realizada com uma termobalança que fornece a massa da amostra de maneira contínua durante o processo. A curva termogravimétrica representa a massa da amostra, ou a massa relativa, em função do tempo ou da temperatura. Quando se registra a derivada da massa em relação à temperatura ou o tempo, esta técnica é derivada termogravimétrica (DTG).

A análise termogravimétrica (TG) provê informação da estabilidade térmica e, além disso, da composição da amostra, sendo usada para detectar os muitos tipos de mudanças físicas ou reações químicas. Em alguns casos pode ocorrer um ganho de massa, devido à absorção de gases e vapores. Já a diminuição de massa pode ocorrer devido à dessorção de gases e vapores, vaporização de líquidos, sublimação de sólidos, desidratação e decomposições químicas da amostra (CHEN e McKEEVER, 1997).

2.6.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Mudanças físicas ou químicas nas substâncias são produzidas pelos aumentos ou diminuições de temperatura. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é usada para obter as diferenças na entalpia ou energia interna em função das propriedades das substâncias dependendo da temperatura tais como a capacidade de calor.

2.6.6 Fisissorção de N₂ (BET)

Uma das propriedades mais importantes para partículas sólidas é a área superficial, sendo esta usualmente expressa como área superficial específica (área de superfície intersticial de espaços vazios), tanto por unidade de massa, como por unidade de volume do material poroso (SVAROVSKY, 1987).

O método mais comum para a determinação de área superficial, tamanho e distribuição dos poros de materiais sólidos é através da fisissorção de nitrogênio gasoso. O princípio aplicado é a adsorção do nitrogênio a uma dada pressão relativa formando uma monocamada de cobertura sob condições específicas, na superfície do material. A quantidade de gás adsorvido na camada monomolecular pode ser calculada usando a equação de BET.

Para avaliar uma real distribuição de tamanho de poros, seleciona-se a dessorção da curva isotérmica, obtida pelo método de fisissorção de N₂ (ROUQUEROL et al., 1999).

A distribuição do tamanho de poros pode ser estimada aplicando o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) de dessorção da curva isotérmica.

Considerando as isotermas de BET o cálculo do volume de microporos e mesoporos nas argilas são obtidos através do volume adsorvido (V_{ads}) em $P/P_0 = 0,10$ e $0,95$ expresso pelas Equações (2.32) e (2.33) (GOMEZ et al., 2006):

$$V_{mi} = V_{ads(\frac{P}{P_0}=0.10)} \quad (2.32)$$

$$V_{mes} = V_{ads(\frac{P}{P_0}=0.95)} - V_{ads(\frac{P}{P_0}=0.10)} \quad (2.33)$$

2.6.7 Picnometria de gás hélio

A picnometria de gases é uma técnica usada para a determinação do volume real do sólido de qualquer tipo de material. O picnômetro de Hélio permite obter a densidade real de uma amostra.

A picnometria a gás hélio baseia-se na introdução de numa amostra de massa determinada numa célula de volume conhecido. É introduzido na célula o gás hélio a grande pressão, com o objetivo que o gás ocupe todo o volume da célula que não está ocupado pela amostra. Desta forma, dado que o volume da célula é conhecido, podemos determinar o volume real ocupado pela amostra e, uma vez que sua massa é conhecida, pode-se determinar a densidade real do material.

Para o desenvolvimento desta técnica é necessária a utilização de um gás com propriedades tais como: alta pureza, que seja um gás seco e inerte, entre os quais pode se destacar o gás argônio, neônio, nitrogênio seco, ar seco ou hélio. Destes o Hélio é recomendado porque pode penetrar nos poros tão pequenos quanto 0,1 nm e se comporta como um gás ideal (NEIKOV et al., 2009).

2.6.8 Porosimetria de mercúrio

Esta técnica é baseada nos fenômenos capilares gerados por um líquido que não molha os sólidos que estão em contato com este. Na aplicação desta técnica se requer uma pressão aplicada no líquido com o propósito de que este penetre nos poros do sólido, já que, o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido é maior que 90°.

A porosimetria de mercúrio é uma ferramenta usada para a determinação da área superficial e distribuição de poros. O método consiste em introduzir mercúrio e registrar o volume intrudido, para cada valor de pressão aplicada, obtendo uma curva de instrusão, que fornece informações sobre a distribuição dos poros e seu tamanho (LYNCH, 2003). É uma técnica que complementa os resultados obtidos pela fisissorção de N₂ (BET).

2.6.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica é utilizada no estudo das formas dos cristais, além de fornecer informações morfológicas e topográficas sobre as superfícies sólidas.

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em diversas áreas do conhecimento, incluindo a mineralogia. O uso desta técnica surge para fornecer imagens ampliadas com

aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é desenvolvida pela incidência de um feixe de elétrons no sólido, sob condições de vácuo.

A incidência do feixe de elétrons no mineral gera a emissão de elétrons secundários, retroespalhados e elétrons absorvidos, assim como de raios-X característicos e de catodoluminescência (REED, 1996).

Dentre algumas de suas vantagens têm-se (MANNHEIMER, 2002):

- Aquisição de imagens com ampla profundidade de campo e alta resolução.
- Interpretação fácil das imagens conseguidas com aparência tridimensional.
- Utilização de sinal digital, possibilitando processamento de imagens.
- Com ajuda de acessórios é possível uma microanálise de elementos.

2.6.10 Determinação do pH_{ZPC} das Argilas e Capacidade de Troca catiônica

O pH da suspensão que correspondente ao ponto de carga zero é conhecido como pH_{ZPC} . Como resultado, o pH da solução define o tipo de troca que predomina na partícula. O pH_{ZPC} é determinado utilizando a metodologia de titulações potenciométricas.

Ao analisar o pH de uma suspensão contendo partículas tem-se (IBANEZ et al., 2007):

- Quando o $pH < pH_{ZPC}$ a superfície irá conter excesso de prótons e as partículas terão uma capacidade de troca aniônica ou capacidade de adsorção de ânions.
- Quando o $pH = pH_{ZPC}$ a superfície não tem capacidade de troca.
- Quando o $pH > pH_{ZPC}$ a partícula irá conter excesso de grupos negativos de hidroxilas dissociados e as partículas terão capacidade de troca catiônica (CTC).

A capacidade de troca catiônica das argilas pode ser definida como a medição da disposição de uma argila trocar cátions e é geralmente expressa em meq/100 g da argila. A medição da CTC pode ser usada como uma ferramenta importante para a caracterização dos minerais argilosos para aplicação como adsorvente de íons metálicos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material utilizado na avaliação da remoção dos metais

A argila bentonítica sódica denominada Fluidgel comercial foi fornecida pela empresa Dolomil Industrial Ltda., a Fluidgel é um composto de argila natural com a adição de carbonato de sódio.

A Fluidgel comercial foi moída e classificada para obtenção de diâmetro médio adequado a utilização em sistemas dinâmicos. O material foi submetido a tratamento ácido, uma vez que o pH natural da Fluidgel (10,77) ocasionava precipitação química. Com o objetivo de melhorar sua estabilidade física, foi realizado também um tratamento térmico, sendo definida a temperatura de calcinação a partir de análises termogravimétricas.

3.1.1 Reagentes e Materiais

- Nitrato de Cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 99% Vetec
- Nitrato de Chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 99% Vetec
- Acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) P.A 98% Vetec
- Ácido Acético (CH_3COOH) P. A Ecibra
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH) P.A Synth
- Ácido Nítrico HNO_3 P.A Synth
- Erlenmeyers
- Balões e Béqueres
- Medidor de pH marca OAKTON.

3.1.2 Equipamentos

- Espectrofotômetro de Adsorção Atômica, Analyst 100 da Perkin Elmer
- BET Gemmi III 2375 surface area Analyser da Micromeritics

- DRX, Marca Philips, modelo X'PERT
- Spectrum One –FT-IR, marca Perkin Elmer
- TGA- 50 Shimadzu
- Microscópio Eletrônico de Varredura, marca LEO
- *Shaker* com controle de temperatura
- Coletor de frações FC 203B da Gilson
- Sistema de leito fixo composto por uma coluna de vidro de 15 cm de comprimento e 1,4 cm de diâmetro e mangueiras de silicoes (Masterflex tamanho 14).
- Shaking Incubador, marca Lab Companion.
- AutoPore IV Porosímetro de mercúrio marca Micromeritics

3.2 Preparação da argila Fluidgel

Em função dos resultados obtidos a partir da medição direta das dispersões formadas pela argila Fluidgel com água desionizada e com as soluções de metais foi realizado um tratamento químico com ácido acético visando eliminar a elevada quantidade de carbonatos presentes na argila Fluidgel comercial que ocasionavam precipitação química.

O tratamento químico foi realizado com 10 g de argila que foi dispersa em 100 mL de uma solução de ácido acético (4%), com um tempo de contato de 4 horas. Após, a argila foi filtrada e lavada com 4 L de água desionizada. A secagem foi realizada por 24 horas a 60°C.

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico (calcinação) por um período de 24 horas a temperatura de 750 °C, estas condições foram determinadas por meio dos resultados da análise de termogravimetria, com o objetivo de melhorar sua estabilidade física e eliminar os carbonatos e bicarbonatos presentes na argila.

3.3 Caracterização da argila Fluidgel

A caracterização das argilas Fluidgel foi realizada utilizando-se as técnicas de análise: espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do

infravermelho por transformada de fourier (FTIR), área superficial por adsorção de N₂ (BET), picnometria a gás hélio, microscopia eletrônica de varredura, capacidade de troca catiônica (CTC), carga elétrica superficial (pH_{ZPC}), porosimetria de Hg e especiação metálica. A porosidade de partícula (E_p) do adsorvente foi obtida por meio dos resultados de densidade aparente e real, utilizando da Equação (3.1):

$$E_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (3.1)$$

Sendo:

ρ_{ap} : densidade aparente do adsorvente, obtida por porosimetria de mercúrio;

ρ_{real} : densidade real do adsorvente, obtida por picnometria de gás hélio.

As condições e os equipamentos utilizados nesta caracterização estão sumarizados na Tabela 3.1

As técnicas empregadas para a caracterização da argila fornecem informações importantes que tem como objetivo conhecer a viabilidade de suas propriedades na remoção de metais pesados.

Tabela 3- 1 Caracterização da argila Fluidgel.

Análise	Equipamento	Parâmetros/Observações	Objetivo
Difração de raios X (DRX)	DRX, Philips, modelo X'PERT	Radiação K α do cobre; tensão de 40 KV; corrente de 40 mA; comprimento de onda de 1,542 Å; tamanho de passo 0,02 2 θ ; t= 1,0 s.	Fornecer detalhes do retículo cristalino e o espaçamento basal
Microscopia eletrônica de Varredura	Leo 4410 EDX Oxford, modelo 6070	Aumento: 30 a 300.000x; resolução: 10nm; energia do feixe de elétrons: 300V a 30KV; corrente do feixe 1pA a 1mA. Para o recobrimento metálico foi usado ouro.	Mostrar as formas dos cristais individuais da argila e, com o acoplamento do EDS avaliar semi-quantitativamente sua composição química.
Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	Spectrum One FT-IR, marca Perkin Elmer	Amostras foram analisadas sob a forma de pastilha cobertos de KBr em comprimento de onda 4000 a 400cm ⁻¹ .	Determinar os grupos funcionais presentes na argila
Temogravimetria	TGA – 50, Shimadzu	Vazão de ar 50mL /min de N ₂ ; razão de aquecimento 10 °C; T=25 °C a 1000 °C.	Fornecer informação da estabilidade térmica.
Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	DSC-50, Shimadzu	Vazão de ar 50mL /min N ₂ ; razão de aquecimento de 5 e 10 °C; T=25 °C a 500 °C.	Apresentar as diferenças na entalpia ou energia interna da argila
Fisissorção de N₂ (BET)	BET Gemmi BET GemmiIII 2375 surface area Analyser da Micromeritics	Metódo de BET, Diâmetro de partícula 0,855nm; na temperatura do Nitrogênio liquido em ebulição.	Obtenção da área superficial da Fluidgel em m ² /g
Picnometria a gás Hélio	Accupyc 1330, Micromeritics	T= 28°C; razão de equilíbrio 0,0010 psig/min	Determinar o volume verdadeiro da argila
Porosimetria de Hg	AutoPore IV Mercury Porosimeter Micromeritics	Adotou-se nas faixas de baixa e alta pressão, pressão de evacuação de 50 μ mHg, tempo de evacuação de 5 min e tempo de equilíbrio de 10 seg.	Determinar a área superficial e distribuição de poros

3.3.1 Determinação da Capacidade de troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica da argila (CTC) foi determinada com o auxílio do espectrofotômetro de Absorção Atômica de marca Perkin Elmer, modelo Analyst do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da Faculdade Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP), usado para obtenção de concentração de sódio em solução durante o processo de troca iônica com íon NH_4^+ .

Inicialmente, pesou-se em uma balança analítica 2,5 gramas da argila sódica seca que foram transferidas para um erlenmeyer que continha 100 mL de acetato de amônio 3M. Em seguida, colocou-se o erlenmeyer com a solução em agitador magnético e deixou-se sob agitação constante por 15 horas.

Após este período, centrifugou-se para separar o sobrenadante e medir a concentração de íon sódio. As análises foram realizadas com a argila Fluidgel duas vezes em triplicata cada uma delas.

Para determinação da CTC foi utilizada a expressão (3.2):

$$CTC = \frac{C_{\text{Na}^+} \cdot V_{\text{NH}_4^+}}{10 \cdot m \cdot f} \quad (3.2)$$

Sendo:

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 seca (g);

f = o fator de conversão do sólido para equivalentes = 23 g de sódio por equivalente.

3.3.2 Teste de Expansão

As bentonitas são classificadas como de alto inchamento ou sódica, baixo inchamento ou cálcica, e de moderado inchamento ou tipo mista. A capacidade de inchamento em água das bentonitas na forma sódica é uma importante característica que permite avaliar se as camadas de argilomineral podem ser delaminadas quando colocadas em contato com água.

O teste de expansão da argila Fluidgel foi realizado segundo Foster (1953), colocando-se 1,0 g de argila em 100 mL de água destilada em uma proveta, sem agitação, sendo medido o volume da argila após 24 horas de repouso a temperatura ambiente.

3.3.3 Determinação do pH_{ZPC} das Argilas

Para a determinação do pH_{ZPC} utilizou-se a metodologia de titulações potenciométricas apresentada por Kummert e Strumm (1980) e Sigg e Strumm (1981) apud Davranche et al. (2003).

A técnica de titulação potenciométrica mede sistematicamente a variação da concentração de 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 iniciou com a medida da f.e.m da célula contendo 10 g de argila em 100 mL de 0,1 M de acetato de amônio com o eletrólito. As amostras foram agitadas durante toda a titulação. Para atingir o pH de equilíbrio foi necessário esperar 20 min. Após este tempo, foram adicionados incrementos da solução titulante. Assim, uma suspensão é titulada com 0,5M de ácido acético e outra com hidróxido de amônio 0,25M.

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

Pela Equação (3.3) foi obtida a carga superficial do sólido, S em unidades de mol/g.

$$S = \frac{c_a - c_b + [OH^-] - [H^+]}{c_m} \quad (3.3)$$

Sendo:

C_a e C_b = concentrações (mol/L) de ácido e base corrigidas, respectivamente;

C_m = concentração de sólidos em suspensão (g/L).

Para adição de ácido acético ou adição de Hidróxido de amônio, a carga superficial pode ser expressa pelas Equações (3.4) e (3.5):

$$S = \frac{c_a - [H^+]}{c_m} \quad (3.4)$$

$$S = \frac{[OH^-] - c_b}{C_m} \quad (3.5)$$

A densidade de carga superficial foi calculada com os valores de S divididos pelas áreas de BET de cada argila e multiplicando este valor pela constante de Faraday (96.485,3399 Coulomb/mol). O valor de pH_{ZPC} do sólido é o pH onde a curva cruza o eixo x (densidade de carga =0).

3.3.4 Especificação dos metais em solução

O estudo das espécies iônicas presentes na solução com a variação do pH do meio foi obtido utilizando-se o programa HYDRA do aplicativo *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms* (MEDUSA). Este programa computacional provê o diagrama de especificação de cádmio e chumbo, considerando a concentração dos elementos presentes e seu comportamento devido à variação ácida ou básica do meio. Estes diagramas obtidos nas concentrações correspondem à máxima concentração de espécies iônicas.

Os diagramas de especificação simulados podem às vezes não refletir a situação real, uma vez que somente são consideradas apenas propriedades das soluções como: concentração, pH e força iônica.

3.4 Soluções de Cádmio e Chumbo

As soluções de cádmio e chumbo utilizadas foram preparadas pela dissolução do nitrato de cádmio ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) e nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$), ambos de marca Vetec, em água destilada e desionizada.

3.5 Ensaio de Remoção em Sistema Estático

Os testes cinéticos para cada íon individual foram realizados a uma concentração de 0,394 mmol/L para cada solução de metal. A cinética de remoção foi avaliada empregando-se um erlenmeyer de 2500 mL, contendo 2000 mL de cada solução de metal e 20 gramas de argila tratada com ácido. O erlenmeyer foi mantido na temperatura ambiente, sob agitação constante. Alíquotas de 4 mL da solução foram retiradas utilizando-se uma pipeta automática em intervalos de tempo pré-determinados. As alíquotas foram centrifugadas, diluídas e por fim analisadas, em relação aos íons originalmente presentes na solução inicial, em um espectrofotômetro de adsorção atômica.

A concentração do íon metálico (q) em cada instante de tempo foi calculada pela Equação (3.6):

$$q(t) = \frac{V(C_0 - C(t))}{m} \quad (3.6)$$

Sendo:

C_0 = concentração inicial do íon metálico na solução (mmol/L);

$C(t)$ = concentração do íon metálico na solução (mmol/L), no instante de tempo t , em minutos;

V = volume da solução em mL no erlenmeyer;

m = massa da argila seca em gramas.

Para determinar a porcentagem de remoção utilizou-se a Equação (3.7):

$$\%Rem = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] * 100 \quad (3.7)$$

Sendo:

C_e = concentração do íon metálico na solução (mmol/L), no tempo de equilíbrio

O pH da solução foi definido a partir da especiação metálica que no caso do cádmio foi de pH= 8 e para o chumbo pH= 5,2. No estudo cinético para o chumbo foi necessário utilizar ácido nítrico 0,1M para ajustar o pH da solução. Os valores de pH foram medidos por um pHmetro da marca OAKTON.

Os quatro modelos cinéticos avaliados são os descritos pelas Equações (2.3), (2.4), (2.7) e (2.11); pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, e modelo de Boyd et al. (1947), respectivamente.

3.6 Estudos de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio foram obtidas em quatro temperaturas diferentes em sistema estático. Os experimentos em sistema estático foram realizados em *shaker* em frascos erlenmeyer de 125 mL, contendo um grama de argila tratada quimicamente em 100 mL de solução de diferentes concentrações do metal (variando de 2 a 500 ppm). Os frascos foram mantidos sob controle de temperatura e de agitação no *shaking Incubator*. Os tempos de duração dos ensaios de equilíbrio foram determinados a partir dos testes cinéticos realizados em banho finito e o pH das soluções foi conservado em torno de 8 para o cádmio e de 5,2 para o chumbo, utilizando ácido nítrico a 0,1M.

Após os ensaios, a fase líquida foi separada da argila por 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 (3.6).

Foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich no ajuste aos dados de equilíbrio, descritos pelas Equações (2.13) e (2.14), respectivamente.

3.7 Remoção e dessorção em argila Fluidgel modificada no sistema dinâmico

3.7.1 Operação da coluna de leito fixo

Os ensaios em sistema dinâmico foram realizados em uma coluna de vidro, ilustrada na Figura 3.1, encamisada tendo 1,4 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura.

A argila calcinada com diâmetro médio de partículas de 0,855 mm foi depositada no interior da coluna e colocada em contato com água desionizada por 2 horas. Visando eliminar a

elevada quantidade de carbonatos presentes na argila Fluidgel calcinada foi realizada uma lavagem com ácido acético até atingir o pH necessário (5,2 no caso do chumbo e 8,2 para o Cd). Após estes procedimentos, a solução de alimentação contendo a espécie metálica de interesse, no caso cádmio ou chumbo, foi alimentada na base da coluna, utilizando uma bomba peristáltica (Materflex), numa vazão constante. A vazão de operação nos ensaios foi variada, mantendo-se constante as concentrações de alimentação.

As amostras de efluentes da coluna foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos, por um coletor de fração (FC2003 Fraction Collector), e a concentração da espécie metálica em cada amostra foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

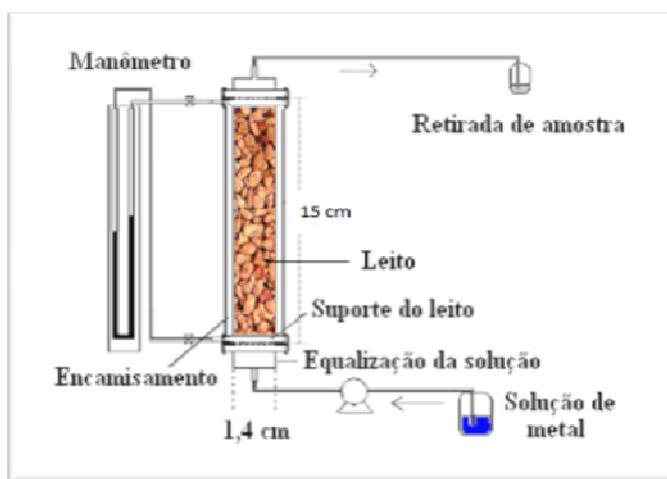


Figura 3- 1 Módulo experimental (SEBOK, 2007).

Após a exaustão, o leito de argila foi lavado com água desionizada, à mesma vazão em que foi realizado o ensaio de remoção. Essa água de lavagem após os ensaios teve o objetivo de arrastar a solução de metal dos interstícios do leito. Amostras desta solução residual foram analisadas no equipamento de absorção atômica, para determinação da presença de metais.

3.7.2 Dessorção por eluição

A recuperação das argilas calcinadas e saturadas de cádmio e chumbo é indispensável para estimar-se sua reutilização no processo e a condição de seu descarte. Foram testados alguns

eluentes tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, cloreto cálcio, Tiouréia, EDTA e NaCl inicialmente em sistema estático e, em seguida, o melhor eluente foi avaliado em sistema dinâmico. O pH destes eluentes não deve alcalinizar as argilas no leito, para que na remoção seguinte não ocorra precipitação química dos metais pesados.

3.8 Modelos matemáticos

O modelo de Bohart e Adams (RUTHVEN, 1984) foi utilizado para descrever o comportamento do leito fixo de argila Fluidgel tratada térmica e quimicamente para a remoção de chumbo e cádmio, a partir dos dados experimentais (Tabela 3.2).

Este modelo considera que o equilíbrio na coluna não é instantâneo, dependendo a velocidade de adsorção da fração de sítios de livres presentes na superfície do adsorvente. Para cada curva de ruptura encontrando-se os parâmetros k e q_0 , representando a constante da taxa de remoção quasicheímica e a concentração de metal no sólido no instante de tempo zero.

O programa *Statistica* foi utilizado como ferramenta computacional no ajuste dos parâmetros do modelo a partir dos dados experimentais de ruptura.

Tabela 3- 2 Solução analítica para curvas de ruptura.

Taxa de Remoção	Solução
$\frac{\partial q}{\partial t} = kC(q_s - q)$	$\frac{C}{C_0} = \frac{e^\tau}{e^\tau + e^\xi - 1}$
(quasicheímica)	$\tau = kC_0 \left(t - \frac{z}{v} \right),$ $\xi = \frac{kq_0 z}{v} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)$

BOHART e ADAMS (1920) apud RUTHVEN (1984).

Sendo: z é a altura do leito (cm), v é a velocidade do fluxo (cm/min), ε_L a porosidade do leito e t o tempo, k é a constante cinética de adsorção (L/mmol. min), q_s capacidade de sorção do

adsorvente em equilíbrio com a concentração de alimentação (mmol/L), q a concentração do íon no adsorvente (mmol/L), C é a concentração do íon metálico na solução (mmol/g), q_0 é quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mmol/g de adsorvente).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Tratamento químico

Em função dos valores de pH obtidos a partir da medição direta das dispersões formadas pela argila Fluidgel com água desionizada e com as soluções de metais foi realizado um tratamento químico com ácido acético visando eliminar a quantidade de carbonatos e bicarbonatos presentes na argila comercial que ocasionavam precipitação química. Os resultados destes ensaios encontram-se na Tabela 4.1. O tratamento químico empregado reduziu o pH da dispersão formada conforme o esperado, adicionalmente o tratamento térmico diminuiu o pH devido às perdas de carbonatos e bicarbonatos quando a amostra foi submetida a 750 °C por 24 horas.

Tabela 4- 1 pH das dispersões formadas pela argila em meio aquoso.

Sistema	pH Fluidgel comercial	pH Fluidgel TA	pH Fluidgel TACal
<i>Fluidgel/H₂O</i>	10,77	8,92	6,74
<i>Cd/Fluidgel</i>	10,24	7,28	5,93
<i>Pb/Fluidgel</i>	9,85	6,42	5,21

4.2 Estrutura cristalina

Os difratogramas de raios X da argila Fluidgel comercial, Fluidgel tratada com ácido (*Fluidgel TA*) e Fluidgel modificada química e termicamente (*Fluidgel TACal*) são apresentados na Figura 4.1, onde se pode observar que o tratamento ácido ocasionou mudanças estruturais nas amostras. Estes resultados são relatados na literatura (TOMICÍ et al., 2011; RHODES e BROWN, 1992).

Na Figura 4.1 verificam-se os picos característicos da montmorilonita e do quartzo, principais componentes das argilas bentoníticas. O primeiro pico correspondente ao espaçamento

basal d_{001} , sendo medido por meio da Lei de Bragg, para a argila Fluidgel comercial foi de 1,483 nm, o qual é característico pela presença de cátions divalentes (NOVAKOVIĆA et al., 2008).

Os resultados indicam que efetivamente se tem uma resposta ao tratamento químico, ou seja, o espaçamento basal $d_{(001)}$ expande a 1,821 nm quando as amostras são submetidas ao tratamento ácido, indicando que as camadas expansíveis do tipo esmectita continuam sendo predominantes. O DRX da argila *Fluidgel TA* apresenta um aumento na distância d_{001} porque o ácido acético utilizado no tratamento é parcialmente dissociado e pode ter sido intercalado entre as lâminas estruturais da argila. A diminuição do espaçamento basal para 1.130 nm para as argilas tratadas termicamente indica alterações nas camadas interlamelares das argilas quando as amostras são calcinadas a 750 °C (CÓTICA et al., 2011).

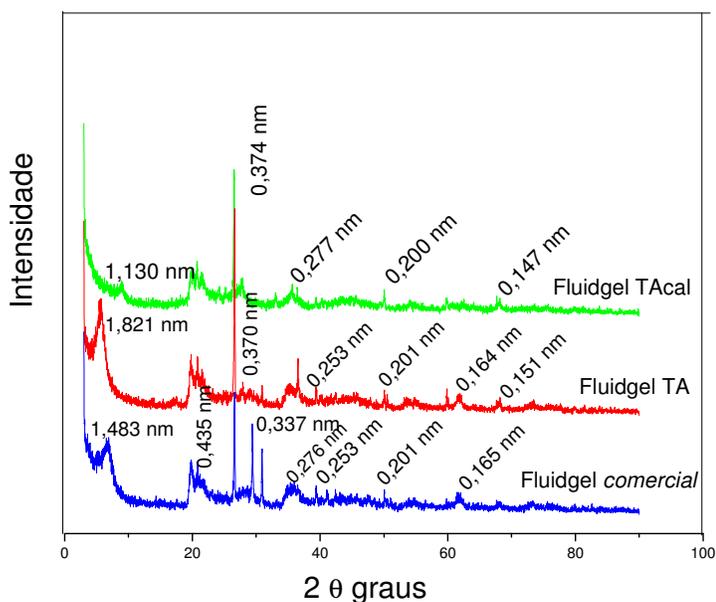


Figura 4- 1 Difratogramas das amostras Fluidgel.

Observa-se a presença de outros picos nas faixas: 0,45 nm (correspondente ao argilomineral esmectítico); 0,32 e 0,25 nm (correspondente ao quartzo) e 0,15 nm correspondente à distância basal $d_{(060)}$, evidenciando que os argilominerais esmectíticos são dioctaédricos (VALENZULA DÍAZ, 1994). Observa-se ainda a presença de quartzo nas amostras analisadas evidenciada pelo aparecimento de um pico em 0,37 nm correspondente à distância basal ($2\theta = 26,7$). O bicarbonato de sódio tem presença na região de 0,34 nm correspondente à distância basal ($2\theta = 29,58$), que não foi detectado na argila *Fluidgel TA* nem na *Fluidgel TAcad*.

4.3 Decomposição Térmica

Os resultados da análise termogravimétrica das argilas são apresentados nas Figuras 4.2 a 4.4, permitindo avaliar, em função da temperatura, os percentuais de perda de massa.

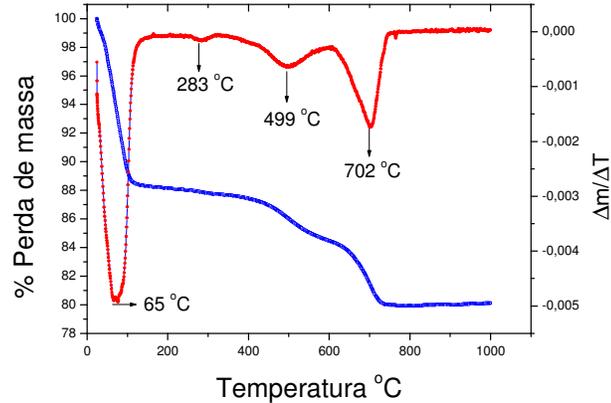


Figura 4- 2 Curvas de TG e DTG da argila Fluidgel comercial.

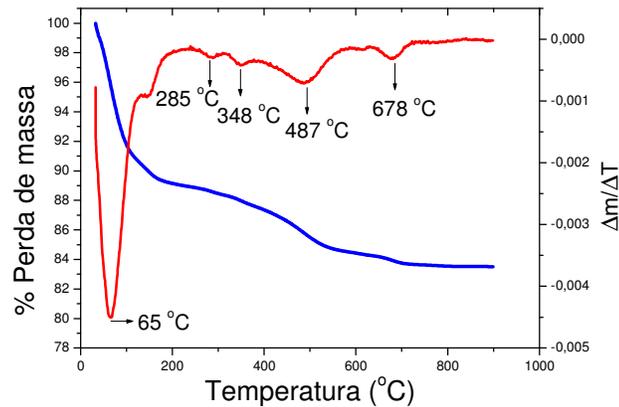


Figura 4- 3 Curvas de TG e DTG da argila Fluidgel tratada com ácido.

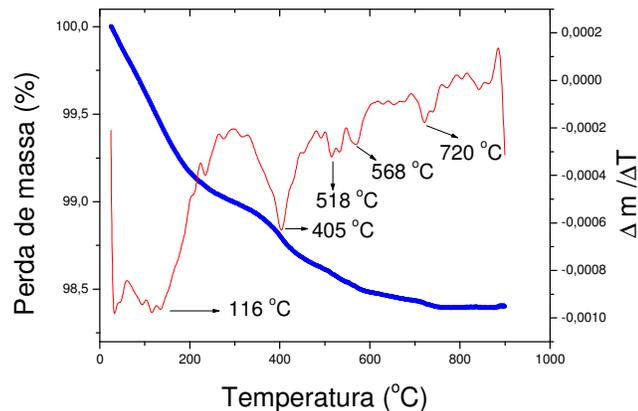


Figura 4- 4 Curvas de TG e DTG da argila Fluidgel tratada com ácido e calcinada.

As porcentagens de perda de massa em função da temperatura obtidas por meio da termogravimetria (TG) foram calculadas, considerando que a massa total inicial para a Fluidgel comercial, *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal* sendo de 17,16; 18,08 e 18,15 mg, respectivamente.

Os resultados encontram-se nas Tabelas 4.2 a 4.4.

Tabela 4- 2 Perdas de massa na argila Fluidgel comercial.

Temperatura	Perda de massa (mg)	Perda de massa (%)
25 - 123	1,98	11,530
123 - 365	0,15	0,874
365 - 547	0,53	3,088
547 - 734	0,71	4,137
Total	3,37	19,635

Tabela 4- 3 Perdas de massa na argila Fluidgel tratada com ácido.

Temperatura	Perda de massa (mg)	Perda de massa (%)
35 - 93	1,43	7,900
93 - 172	0,49	2,710
172 - 549	0,84	4,646
549 - 698	0,20	1,106
Total	2,96	16,377

Tabela 4- 4 Perdas de massa na argila Fluidgel modificada química e termicamente.

Temperatura	Perda de massa (mg)	Perda de massa (%)
29 - 239	0,17	0,936
239 - 401	0,05	0,275
401 - 550	0,05	0,275
550 - 749	0,03	0,165
Total	0,30	1,652

A curva termogravimétrica obtida para a bentonita comercial apresenta uma perda no intervalo de temperatura de 25 a 130 °C relativa à perda de água que está presente nas camadas entre as folhas de silicato, somadas à água adsorvida na superfície do material, além de perdas de

matéria orgânica e microrganismos. E um segundo evento térmico refere-se à perda de hidroxilas na estrutura que aparecem na faixa de 350 a 600 °C. As perdas de bicarbonatos e carbonatos são referentes ao pico endotérmico em torno de 283 °C e 702 °C.

Os resultados da TG para a argila *Fluidgel TA* (Figura 4.3) revelaram perdas de água, matéria orgânica e microrganismos na faixa de temperatura de 34 a 133 °C. Na faixa de 260 a 386 °C não foi possível estabelecer perdas, pois podem ter sido provocadas por ruídos do equipamento de análise. Um terceiro evento térmico refere-se à perda de hidroxilas na estrutura que aparecem na faixa de 397 a 536 °C.

A descarbonatação se apresentou na faixa de 641 a 720 °C, tendo um menor pico (678 °C), indicando que o tratamento ácido reduziu os teores de bicarbonatos e carbonatos como era esperado.

A argila *Fluidgel TACal* (Figura 4.4) apresentou três perdas referentes à perda de água, matéria orgânica e microrganismos; desidroxilação e descarbonatação, nas faixas (60 - 196; 334 - 582; 704 - 747 °C).

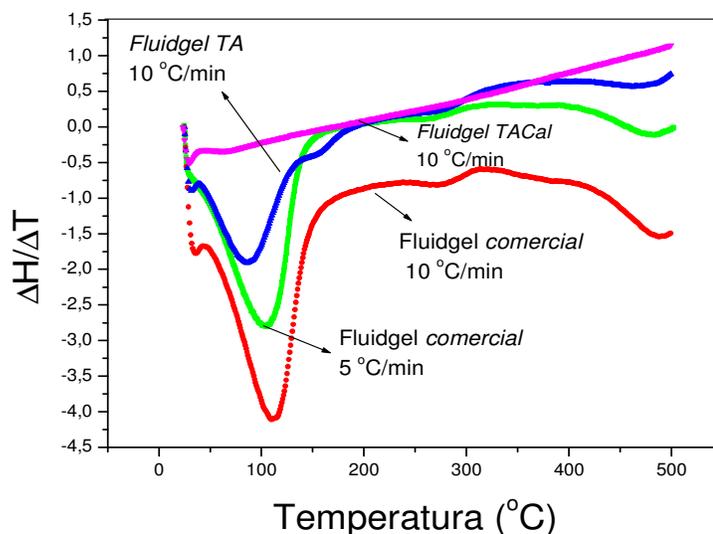


Figura 4- 5 DSC das argilas Fluidgel.

Os resultados obtidos na calorimetria exploratória diferencial são apresentados na Figura 4.5. A análise térmica diferencial para a argila Fluidgel comercial exibe um pico endotérmico que ocorre entre 30°C e 140°C, resultante da desidratação da argila e perda de voláteis. A perda de bicarbonatos aparece na faixa de temperatura de 250 e 300 °C e a perda de hidroxilas na estrutura da argila apresenta-se na faixa de temperatura entre 484 e 487 °C. O aquecimento da amostra de

10 °C/min e de 5 °C/min mostram a decomposição dos constituintes da argila Fluidgel, tendo uma maior redução nas bandas endotérmicas a 5 °C/min. Na argila tratada com ácido pode-se observar a desidratação da argila e perda de voláteis na mesma faixa da argila Fluidgel comercial, enquanto a argila Fluidgel modificada química e termicamente não mostra perdas em nenhuma faixa do aquecimento.

4.4 Grupos funcionais

Os espectros de infravermelho das argilas são apresentados nas Figuras 4.6 a 4.8. Verificam-se, segundo Madejová (2003), Santos et al. (2002) e Bertagnolli et al. (2011), a presença de picos de estiramento assimétrico Si-O em $1000-1042\text{ cm}^{-1}$, vibrações de deformação Al-OH e deformação angular H-O-H da água em 1645 cm^{-1} , vibrações Si-O-Al em 796 e 524 cm^{-1} , vibrações de estiramento do grupo O-H em torno de 3650 cm^{-1} e a presença de camadas octaédricas em 525 cm^{-1} . Pode-se observar que a intensidade das bandas na amostra comercial ($3645-3445\text{ cm}^{-1}$) atribuída aos grupos OH, diminui com o tratamento ácido, causado pela liberação sucessiva dos cátions octaédricos e o ataque dos grupos OH (KOMADEL e MADEJOVÁ, 1990), similares resultados foram reportados na literatura por (NGUETNKAM, 2011).

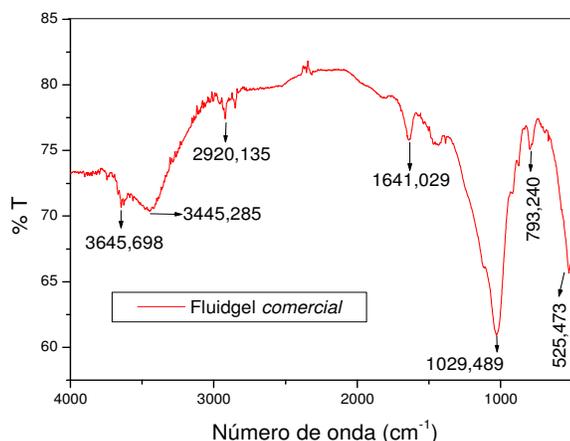


Figura 4- 6 Espectroscopia na região do infravermelho da argila Fluidgel comercial.

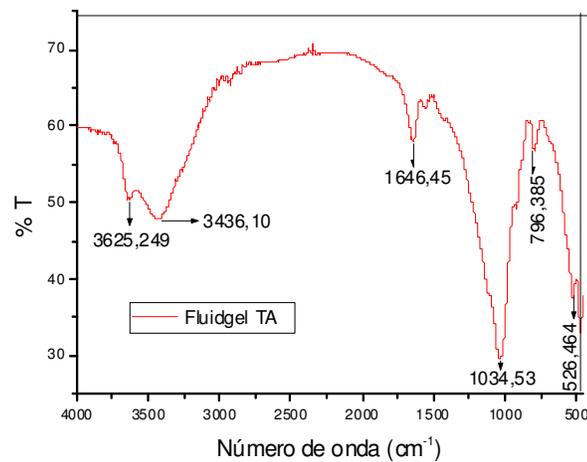


Figura 4- 7 Espectroscopia na região do infravermelho da argila Fluidgel tratada com ácido.

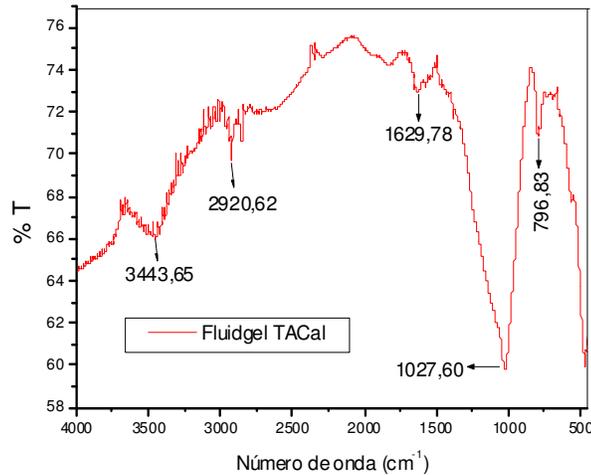


Figura 4- 8 Espectroscopia na região do infravermelho da argila Fluidgel modificada química e termicamente.

4.5 Carga elétrica superficial

O método de titulação potenciométrica foi utilizado para a determinação do pH_{ZPC} . Os comportamentos das argilas são mostrados na Figura 4.9. O valor do pH_{ZPC} foi reduzido de uma pequena faixa de 9,2 para a Fluidgel natural até cerca de 7,2 para a argila tratada com ácido e de 5,84 para a argila tratada com ácido e calcinada. Esta diminuição no pH_{ZPC} pode ser explicada pelo fato de existirem mais grupos de hidroxilas dentro da Fluidgel comercial do que nas argilas

modificadas, confirmados pelas perdas de hidroxilas com os tratamentos químico e térmico apresentados nos resultados das análises termogravimétricas.

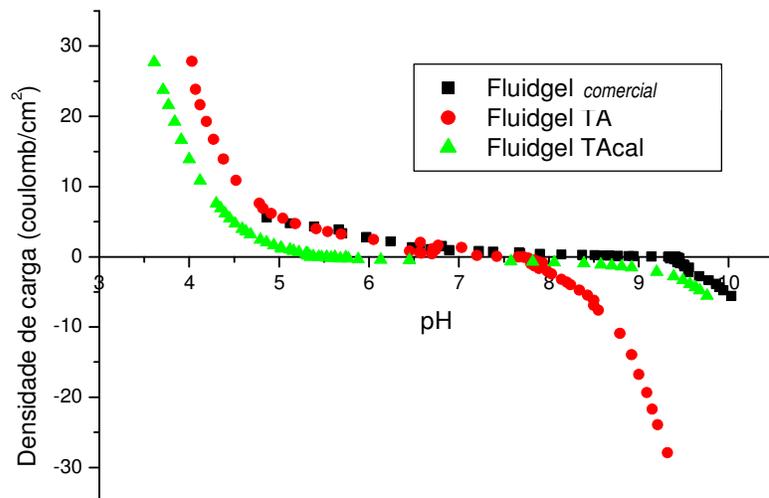


Figura 4- 9 Carga superficial total das argilas.

4.6 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Os resultados da CTC da Fluidgel comercial, *Fluidgel TA* e *Fluidgel TAcAl*, encontram-se na Tabela 4.5. Os ensaios foram efetuados em triplicata para cada argila.

Pode-se observar que a capacidade de troca catiônica diminuiu drasticamente com o tratamento ácido e térmico. Esta redução também foi reportada por outros trabalhos (DIDI et al., 2009; CHRISTIDIS et al., 1997; PRAKASH et al., 1995), sendo causada principalmente pelo decréscimo dos cátions permutáveis, verificando-se a partir da análise de composição química apresentada na Tabela 4.8. Todavia, isto não impossibilitou o processo de adsorção de íons de chumbo e cádmio.

Tabela 4- 5 CTC da argila Fluidgel.

Argila	CTC (meq/100g argila)
Fluidgel comercial	171,74
<i>Fluidgel TA</i>	60,98
<i>Fluidgel TAcAl</i>	32,914

4.7 Expansão em água

A expansão da argila bentonita é função do cátion de troca predominante entre as camadas devido à presença de sódio, 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 a argila Fluidigel comercial expande 15 vezes o seu volume original, como mostra a Figura 4.10.

A argila *Fluidigel TA* expandiu em menor proporção (Figura 4.10b) uma vez que o tratamento ácido reduziu o sódio presente, podendo ser verificado nas análises de composição química como mostrado na Tabela 4.8.

A argila *Fluidigel TACal* não apresentou inchamento em presença de água como mostra a Figura 4.10c, devido à eliminação do sódio em maior proporção quando o material foi submetido a calcinação, conforme observado nos resultados de CTC.

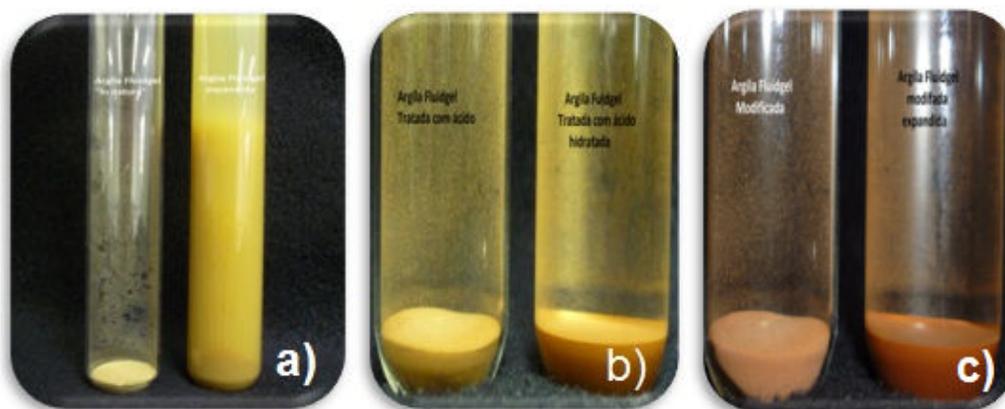


Figura 4- 10 Expansão na argila a) Fluidigel comercial b) *Fluidigel TA* e c) *Fluidigel TACal*.

4.8 Propriedades físicas das argilas

Por meio da análise dos dados de adsorção de N_2 nas diferentes amostras foram calculadas as áreas superficiais específicas segundo o método BET. Os resultados são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4- 6 Área superficial das amostras avaliadas pelo método de BET.

Argila	Área superficial (m²/g)	Vmicroporos (cm³/g)	Vmesoporos (cm³/g)	Densidade aparente
Fluidgel comercial	57,60	14,995	13,177	2.3416
<i>Fluidgel TA</i>	11,51	2,638	4,254	2,4416
<i>Fluidgel TACal</i>	11,41	2,313	5,237	2,1572

O valor obtido para a Fluidgel comercial está de acordo com o trabalho reportado por Guo et al. (2009) no valor de 53,6 m²g⁻¹. Entretanto, o valor da área superficial para esta argila é menor em comparação com as argilas bentoníticas tipo Bofê natural (78,61 m²/g) e argila Verde lobo natural (64,31 m²/g) (ALMEIDA NETO, 2011), porém estas argilas não são sódicas, ou seja, não foram tratadas com carbonato de sódio.

Segundo Fahn (1964) apud Souza Santos (1992), a troca catiônica por sódio pode afetar a área específica intrínseca da argila.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ estão apresentadas na Figura 4.11. Observa-se que todas as amostras pertencem à classificação do tipo II segundo IUPAC (1985), correspondente à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, que ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos. As curvas de adsorção e dessorção para a argila *Fluidgel TA* e a *Fluidgel TACal* (Figura 4.11B) não expuseram o fenômeno de histerese, que está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Não foi possível a obtenção da curva de dessorção da *Fluidgel* comercial (Figura 4.11A), uma vez que a argila fluidizou no tubo de vidro do equipamento.

Considerando as isotermas de BET, o cálculo do volume de microporos e mesoporos nas argilas é obtido a partir do volume adsorvido nas Equações (2.32) e (2.33). Os resultados são apresentados na Tabela 4.6. Verifica-se uma redução significativa da micro e mesoporosidade da argila Fluidgel comercial após tratamento químico e térmico, comprovado pela redução brusca da área superficial.

A Figura 4.12 mostra a distribuição do diâmetro de poros das argilas obtidas no método de BET. As distribuições do diâmetro de poros das argilas Fluidgel encontram-se segundo a IUPC (1994) como mesoporos (20<d<50 nm) e macroporos (>50 nm).

A Figura 4.13 apresenta os resultados obtidos pela análise de porosimetria de mercúrio das argilas comercial e modificadas química e termicamente.

Verifica-se a mesoporosidade e macroporosidade das argilas *Fluidigel TA* e *Fluidigel TACal*, a argila *Fluidigel* comercial não apresenta porosidade, devido possivelmente ao empacotamento de partículas produzida pelo mercúrio.

A porosidade de mercúrio e a adsorção de N_2 pelo método de BET mostraram-se como dois princípios diferentes que podem ser utilizados para caracterizar os principais parâmetros de porosidade de um sólido.

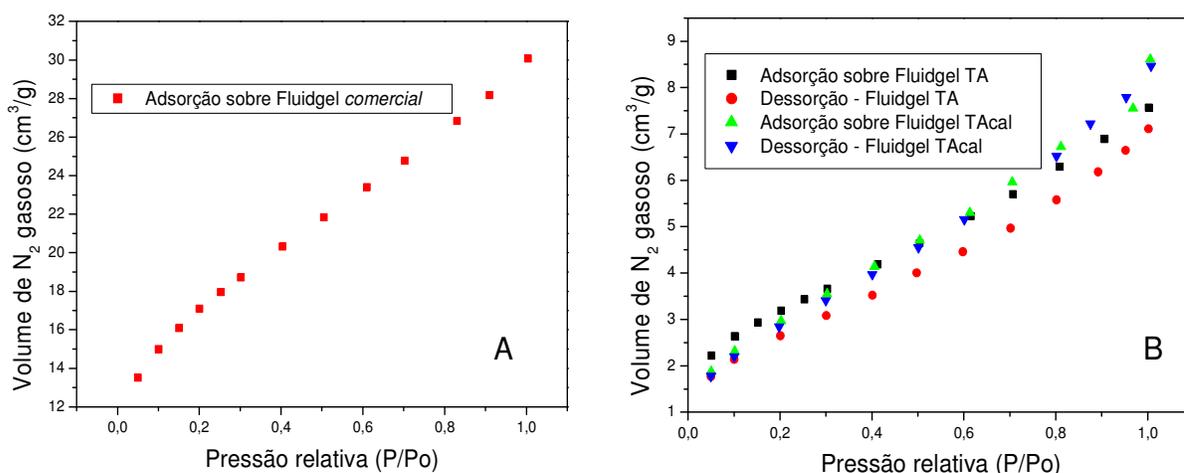


Figura 4- 11 Isothermas de fisissorção – dessorção de N_2 da argila A) Fluidigel comercial, B) Fluidigel tratada com ácido e Fluidigel modificada química e termicamente.

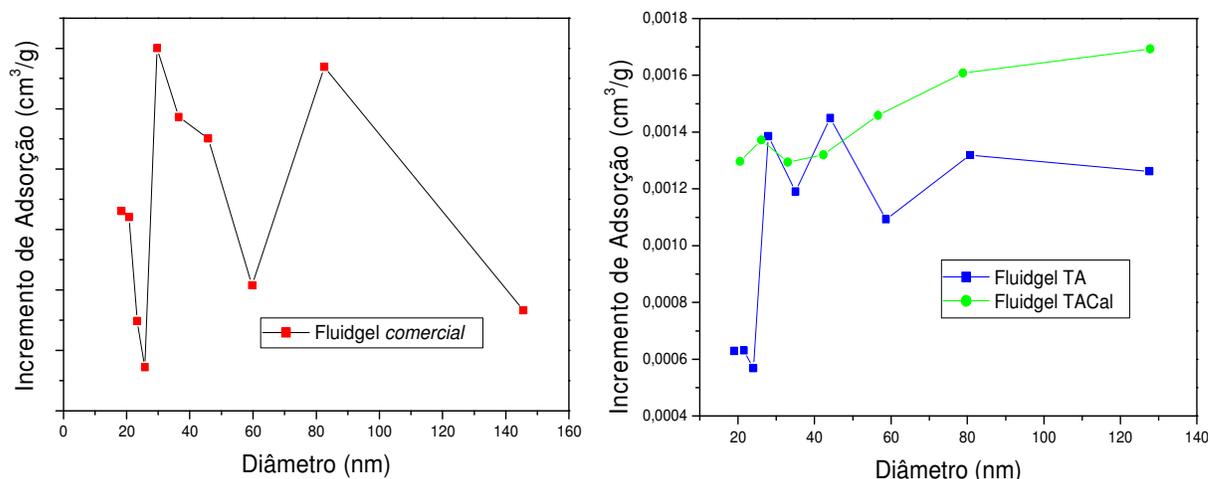


Figura 4- 12 Distribuição do diâmetro de poros das argilas com o diâmetro médio de partículas de 0,855mm.

Os valores de massa específica real das argilas obtidos por picnometria de gás hélio encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4- 7 Massa específica real das argilas.

Argila	Densidade real (g/cm³)
Fluidgel comercial	2,4905 ± 0,0114
<i>Fluidgel TA</i>	2,3895 ± 0,0034
<i>Fluidgel TACal</i>	2,5054 ± 0,0027

Considerando o erro apresentado nos resultados, as três argilas apresentam a mesma densidade real.

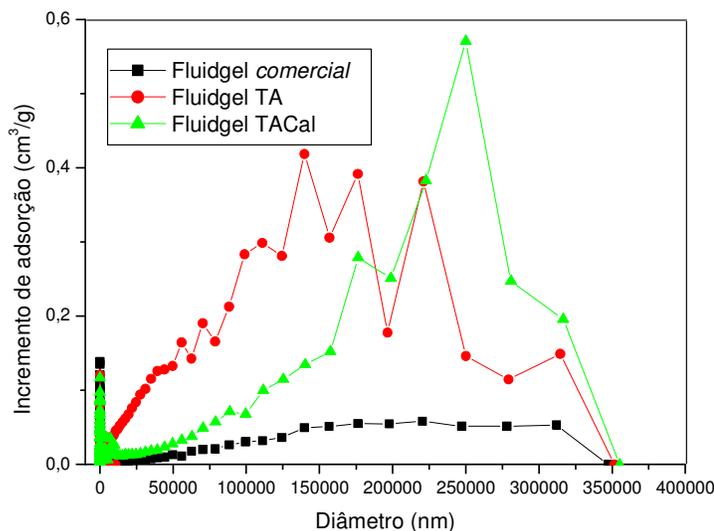


Figura 4- 13 Incremento de intrusão *versus* diâmetro de poros.

4.9 Análises de MEV e EDS

A caracterização da argila Fluidgel comercial, Fluidgel tratada com ácido e Fluidgel modificada química e termicamente, apresentada nas Figuras 4.14 a 4.16 foi realizada por meio de análise da morfologia da composição química elementar, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS acoplado.

Na Tabela 4.8 podem-se observar as porcentagens representativas dos elementos silício, cálcio, ferro, alumínio, potássio, sódio, magnésio e titânio.

A partir da análise pontual semi-quantitativa da composição química pode-se observar o aumento do teor de silício nas argilas modificadas, devido à remobilização de outros cátions que foram removidos na solução, enquanto o silício permaneceu e aumentou seu conteúdo devido a sua insolubilidade em solução ácida (SUÁREZ et al.,1995).

Pode-se observar uma redução dos cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+} , K^+), causada pela troca catiônica destes por íons H^+ na *Fluidgel TA*. O percentual de elemento Mg diminuiu devido à alteração na estrutura das folhas da argila causada pelo tratamento ácido (NGUETNKAM,2011).

A partir da análise dos resultados encontrados na composição química para a Fluidgel comercial (Tabela 4.8) e seguindo a metodologia sugerida por Ross e Hendricks (1945) apud Souza Santos (1992), determinou-se a fórmula estrutural desta amostra:



A análise química pontual obtida para a argila Fluidgel comercial apresenta composições químicas referidas para as argilas provenientes do nordeste do Brasil (Souza Santos, 1992). A soma dos íons de coordenação octaédrica (Al, Fe e Mg) foi 2,12, o que indica que trata-se de argilomineral do grupo das esmectitas dioctaédricas.

Tabela 4- 8 Análise química das argilas Fluidgel comercial e modificadas.

Argila	Composição (%)							
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
<i>Fluidgel comercial</i>	4,053	4,070	16,334	55,275	0,593	5,083	1,083	13,504
<i>Fluidgel TA</i>	0,674	4,023	19,534	64,116	0,558	2,046	0,906	8,139
<i>Fluidgel TACal</i>	3,078	3,523	15,306	64,203	0,547	2,702	1,060	9,577

A partir das observações diretas das micrografias apresentadas (Figura 4.14-4.16), verifica-se que o material tratado com ácido e calcinado não possui macroporos que estão evidentes na argila natural. As argilas calcinadas apresentam quebras em suas partículas. A

amostra de Fluidgel comercial apresentou segundo a classificação da IUPAC (1985) macroporos com diâmetro médio de 0,045 mm.

A amostra da Fluidgel comercial, *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal* apresentam nas micrografias aglomerados com um diâmetro médio de 1,20 mm, 1,31mm e 0,096 mm, respectivamente. Verificou-se também visualmente uma mudança na cor da argila após o tratamento térmico e químico, conforme mostra Figura 4.17.

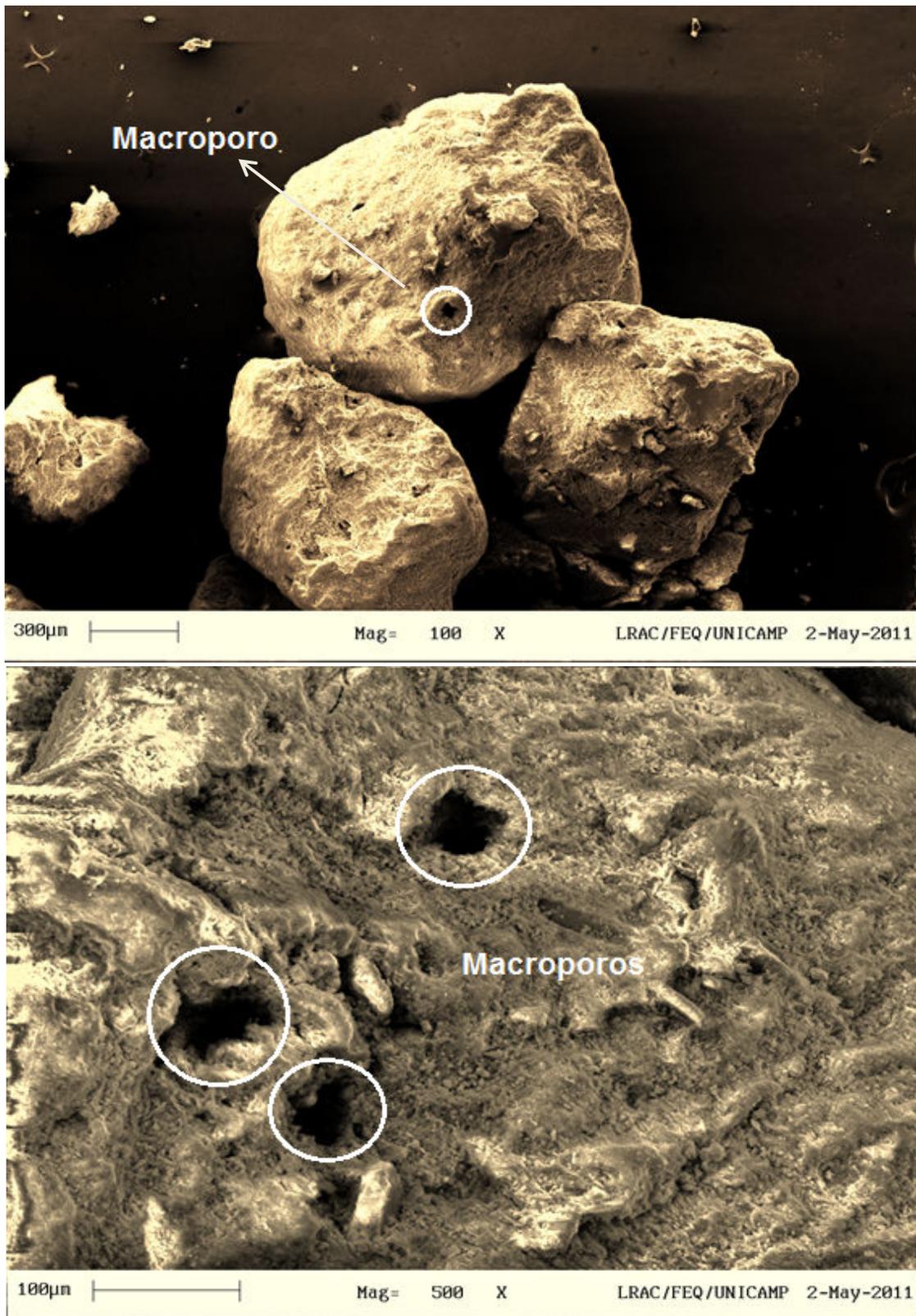
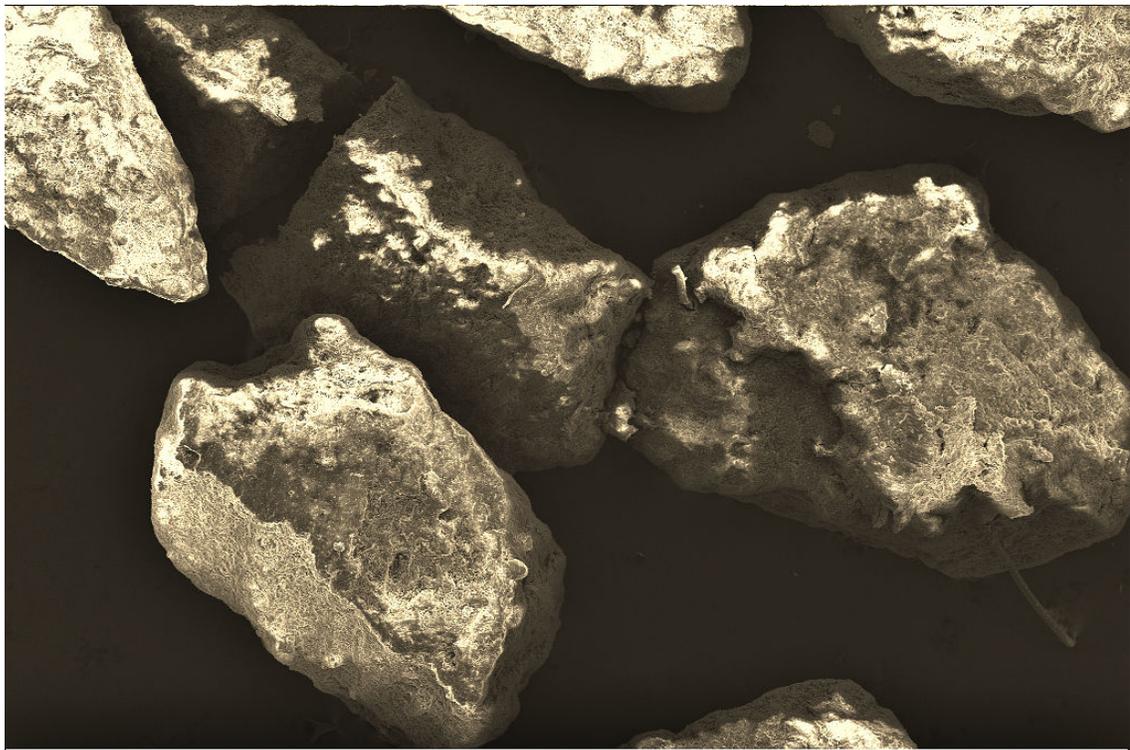
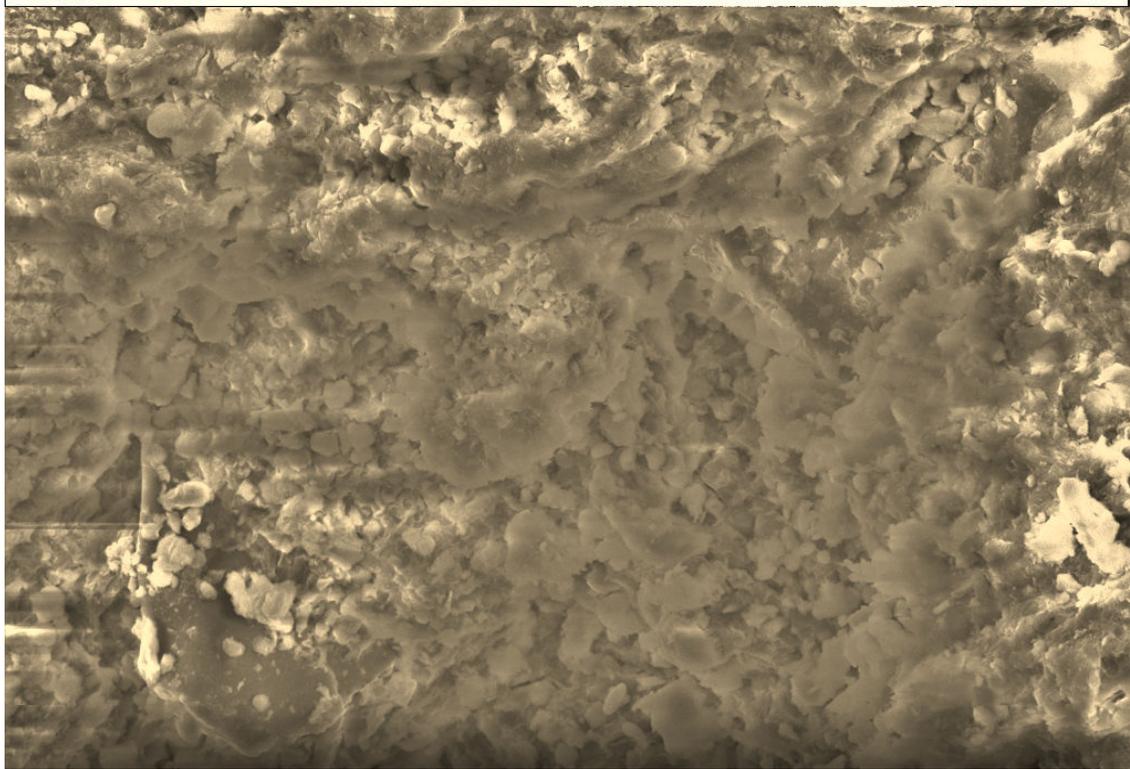


Figura 4- 14 Micrografia da Argila *Fluidgel* comercial.

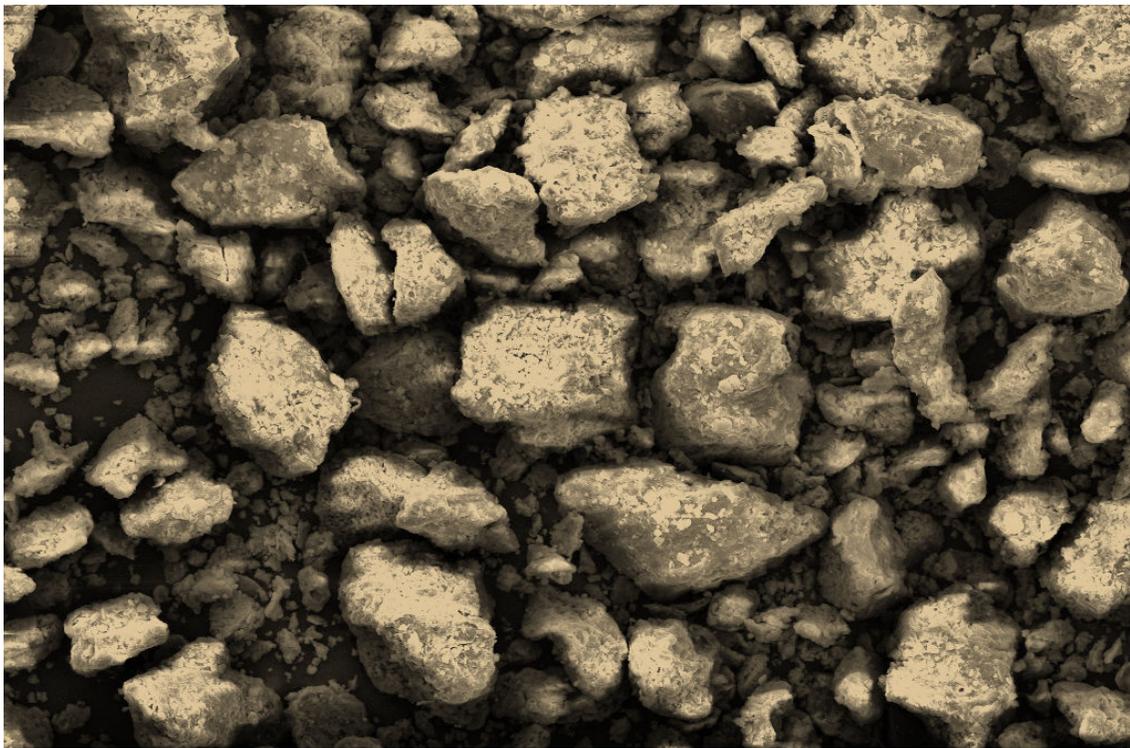


300µm |————| Mag= 100 X LRAC/FEQ/UNICAMP 2-May-2011

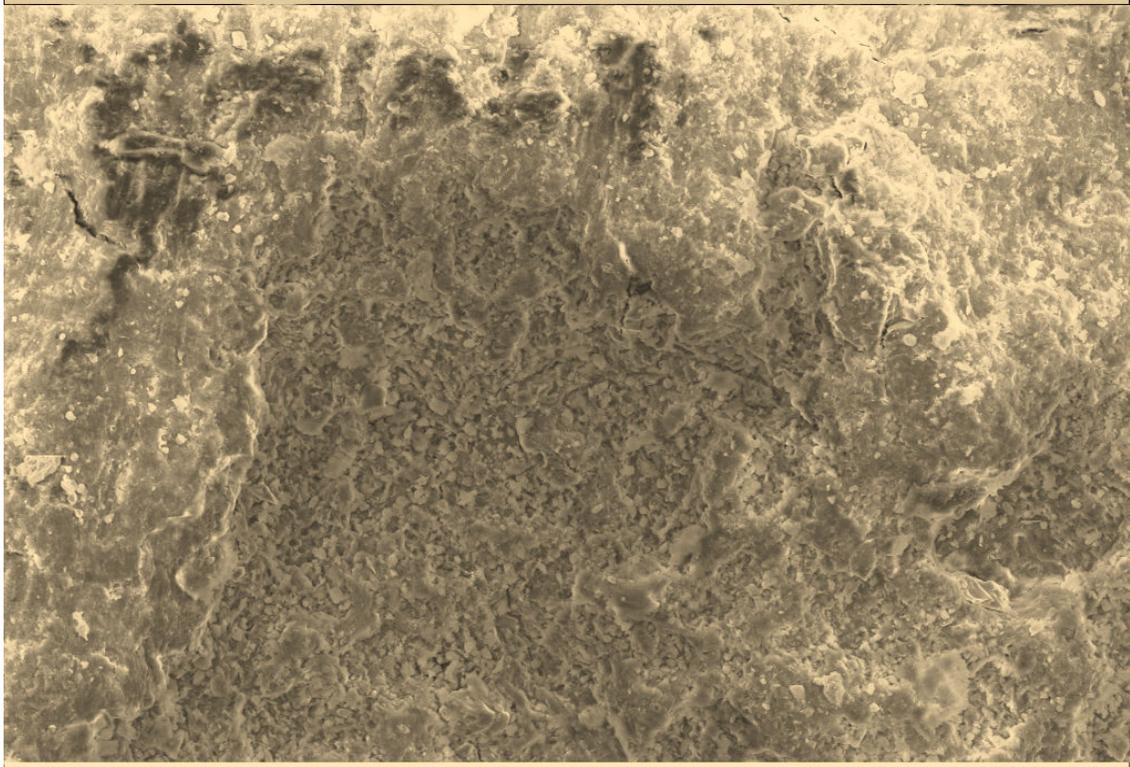


30µm |————| Mag= 2.00 K X LRAC/FEQ/UNICAMP 2-May-2011

Figura 4- 15 Micrografia da Argila *Fluidgel TA*.



100µm |—————| Mag= 500 X LRAC/FEQ/UNICAMP 2-May-2011



20µm |————| Mag= 1.00 K X LRAC/FEQ/UNICAMP 2-May-2011

Figura 4- 16 Micrografia da Argila *Fluidgel TACal*.

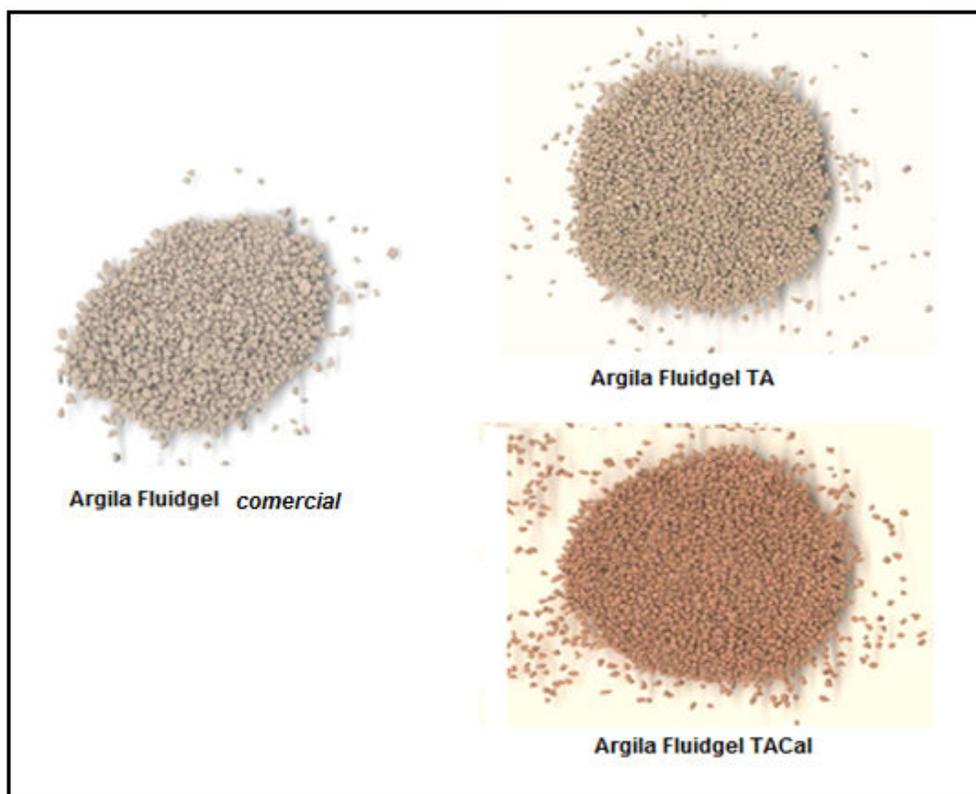


Figura 4- 17 Mudança da cor após o tratamento químico e térmico.

4.10 Especificação Metálica das soluções

Para o estudo do comportamento dos cátions presentes devido à variação do pH foram elaborados gráficos utilizando-se o programa HYDRA. Os resultados apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19 referem-se ao comportamento do cádmio e do chumbo em diferentes concentrações (50, 100 e 150 ppm), observando-se que, as espécies metálicas Cd^{+2} são constantes até um pH igual a 8, enquanto que para o Pb^{+2} as espécies são constantes até pH igual a 5,2. De acordo com os diagramas para o cádmio e o chumbo observa-se que com a diminuição da concentração do nitrato de cádmio e do nitrato de chumbo, respectivamente, esse pH aumenta levemente.

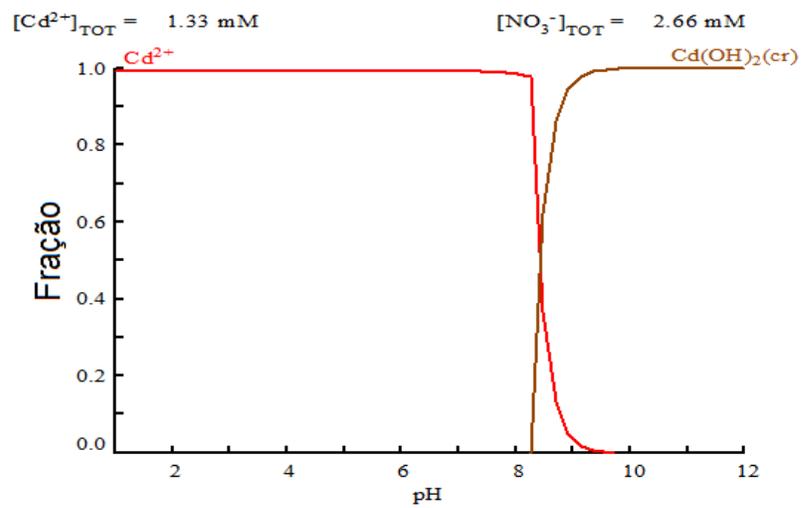
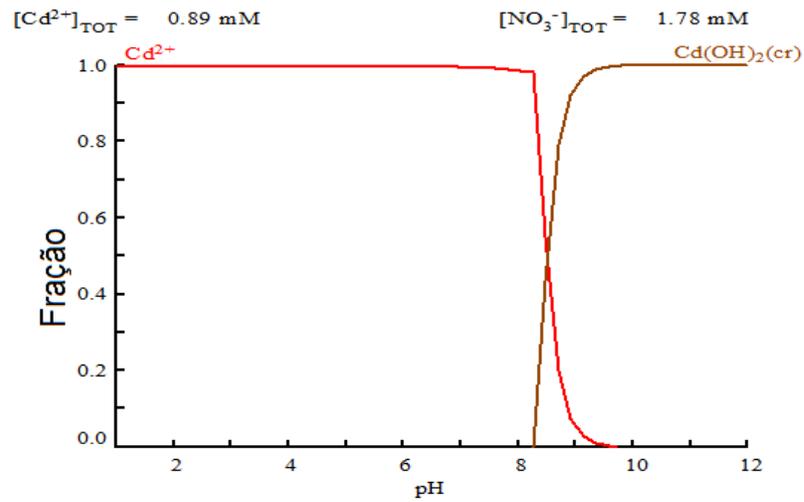
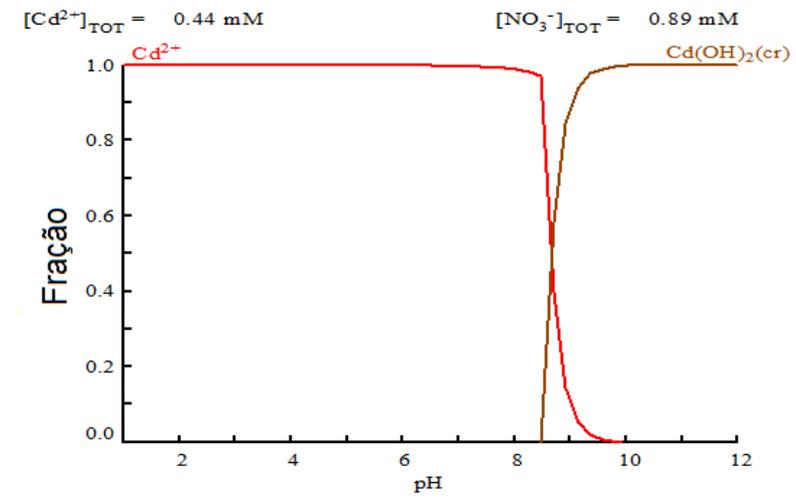


Figura 4- 18 Especiação do Cádmiu.

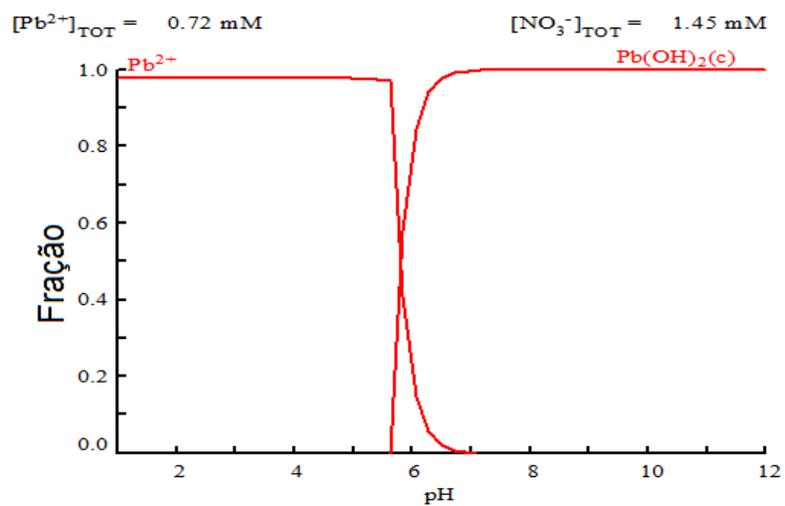
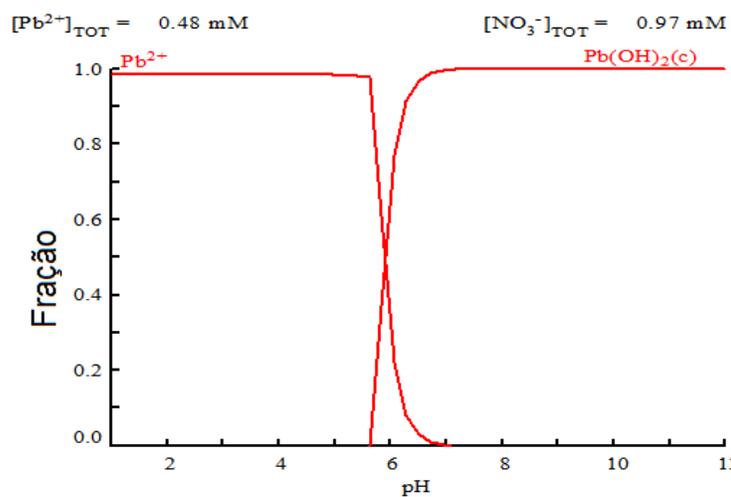
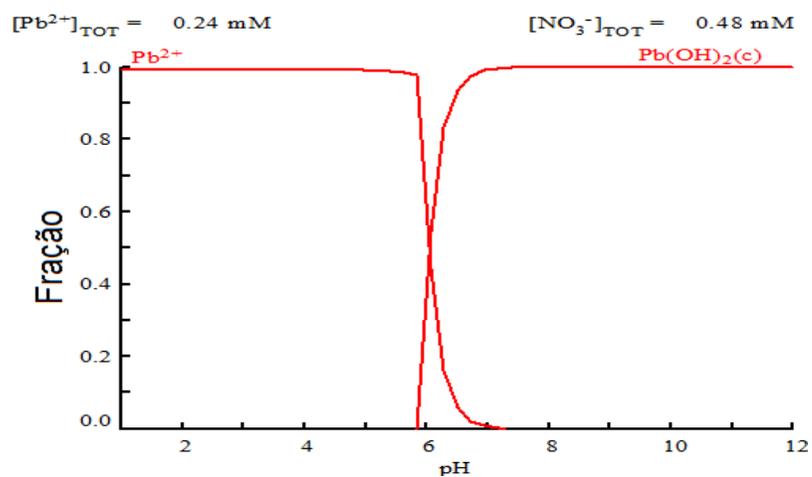


Figura 4- 19 Especificação do Chumbo.

4.11 Ensaios de Remoção em Sistema Estático

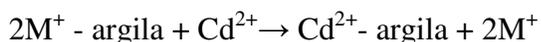
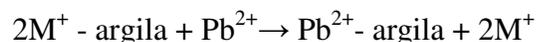
A adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} foi estudada em sistema estático para as argilas *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal*. A argila Fluidgel comercial não foi utilizada no processo de adsorção destes metais, já que seu pH natural ocasionou a precipitação química, além de não apresentar resistência mecânica adequada para aplicação posterior em sistema dinâmico de leito fixo.

4.11.1 Ensaios de Remoção em Sistema Estático em *Fluidgel TA*

Os testes cinéticos foram realizados a uma concentração de 0,394 mmol/L para cada solução de metal. As curvas cinéticas de remoção de cádmio e chumbo nos sólidos foram ajustadas pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e difusividade de Boyd.

Verifica-se a partir dos resultados obtidos (Figura 4.20A e 4.21A) que o tempo mínimo de equilíbrio para adsorção de cádmio foi de aproximadamente 150 minutos, enquanto que para o chumbo foi de 250 min. A quantidade máxima adsorvida para o cádmio foi de 0,038 e para o chumbo foi de 0,035 mmol de metal/g de argila, com porcentagens de remoção de 98 e 92%, respectivamente. O aumento do pH observado durante o ensaio não ultrapassou a faixa de mínima precipitação.

O mecanismo de troca iônica foi considerado um processo adicional na remoção de cádmio e chumbo utilizando argila *Fluidgel TA*, sendo verificado pelos resultados de composição química (Tabela 4.8 e 4.26), em que os cátions permutáveis ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$) foram reduzidos. Esta parte do processo de adsorção pode ser escrita como segue:



Na Tabela 4.9 tem-se 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, e, além disso, apresenta os valores de concentração do íon metálico no sólido no tempo de

equilíbrio, q_e , os coeficientes de regressão, R^2 , obtidos pelo método de regressão não linear e o coeficiente de difusão obtido pelo método desenvolvido por Boyd.

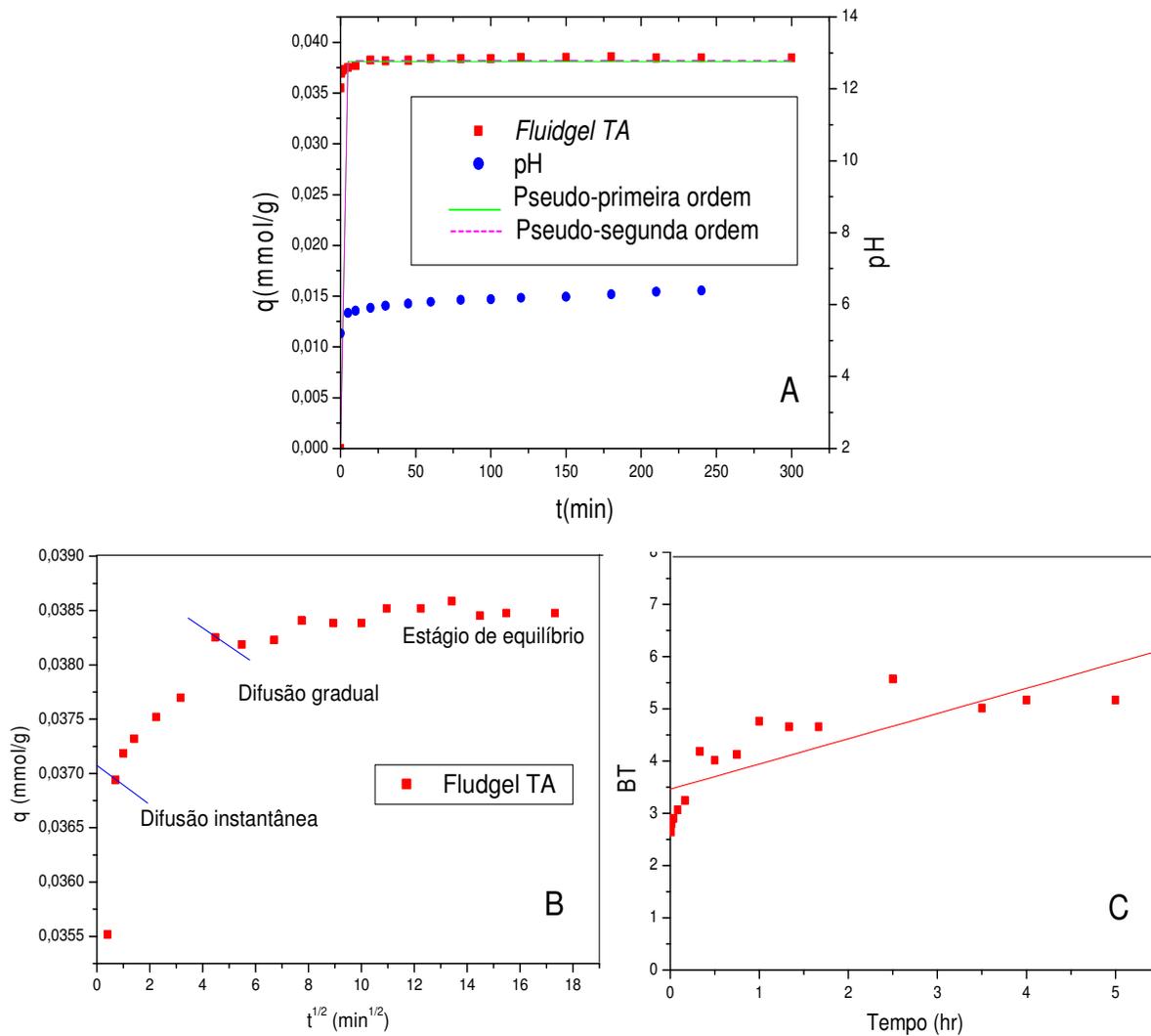


Figura 4- 20 Cinética de remoção de cádmio em argila tratada com ácido: (A) ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (B) ajuste do modelo de difusão intrapartícula: (C) difusividade de Boyd.

Os modelos propostos para avaliar a velocidade de remoção se ajustaram bem aos dados experimentais. A eficiência do ajuste pode ser verificada por meio da similaridade de comportamento entre a curva experimental e ajustada (Figura 4.20A e 4.21A), bem como alto valor do coeficiente de regressão.

O modelo de difusão intrapartícula é utilizado para identificar as etapas envolvidas durante um fenômeno de adsorção. Este modelo assume que a adsorção ocorre em três diversas etapas. A primeira delas é chamada de difusão externa que, no caso do cádmio, é concluída em cerca de 0,45 min, onde ocorre a migração do adsorbato da solução para a superfície do adsorvente. A etapa posterior é a difusão do adsorbato através dos poros do material (difusão intrapartícula), e a adsorção do adsorbato na camada interna da superfície do adsorvente.

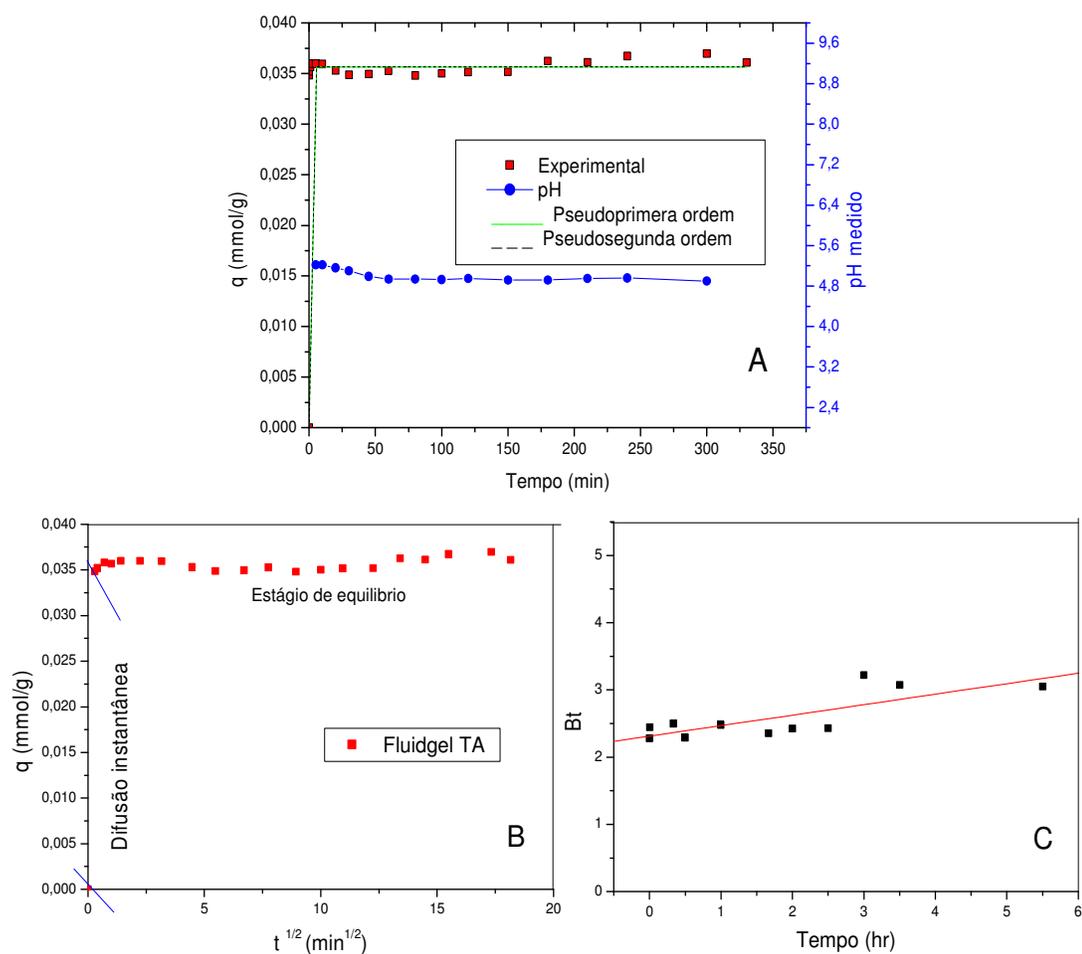


Figura 4- 21 Cinética de remoção de chumbo em argila tratada com ácido: (A) ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (B) ajuste do modelo de difusão intrapartícula; (C) difusividade de Boyd.

Na determinação do valor de k_i para a argila *Fluidigel TA* no cádmio foi considerado o intervalo entre 0,45 a 20 min da cinética de difusão (Figura 4.20B). Nesta análise, um alto valor

do coeficiente de regressão foi obtido ($R^2 > 0,95$), indicando que a difusão intrapartícula na segunda fase é uma etapa limitante.

A Figura 4.21B apresenta a cinética de difusão intrapartícula do chumbo na argila Fluidigel tratada com ácido. Pode-se observar que a difusão não é uma etapa controladora neste processo, uma vez que não apresenta uma etapa gradual.

Tabela 4- 9 Parâmetros dos modelos cinéticos da remoção do cádmio e do chumbo e seus respectivos coeficientes de determinação R^2 .

Modelo	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
	q_e (mmol/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mmol/)	k_2 (g/mmol.min)	R^2
Cd/FluidigelTA	0,0380	16,135	0,996	0,0382	70,702	0,998
Pb/FluidigelTA	0,0356	23,137	0,994	0,0357	86,218	0,991
Modelo	Difusão intrapartícula			Difusividade de Boyd		
	K_i (mmol/g $\text{min}^{1/2}$)	c (mmol/g)	R^2	D_i (cm/seg)	R^2	
Cd/FluidigelTA	0,00092	0,03619	0,962	$2,7561 \times 10^{-8}$	0,802	
Pb/Fluidigel TA	-	-	-	$8,88 \times 10^{-9}$	0,789	

Os dados experimentais não se comportaram linearmente e não passam pela origem como no método desenvolvido por Boyd et al. (1947) por meio das Equações (2.8) a (2.11), demonstrando que o processo de adsorção é controlado por ambos efeitos de difusão intrapartícula e difusão no filme líquido externa a partícula (CARVALHO, 2009).

4.11.2 Ensaios de Remoção em Sistema Estático em Fluidigel TACal

A cinética de adsorção de cádmio e chumbo em solução nas concentrações de 0,394 mmol/L (44,3 ppm) e de 0,1783 (36,925 ppm), respectivamente, utilizando argila Fluidigel TACal são apresentadas nas Figuras 4.22 e 4.23.

Verifica-se a partir dos resultados obtidos nas Figuras 4.22A e 4.23A que o tempo mínimo de equilíbrio para adsorção de cádmio foi de aproximadamente 250 min., enquanto que para o

chumbo foi de 300 min. A quantidade máxima adsorvida para o cádmio não foi significativa (0,005 mmol/g) com porcentagem de remoção de 18%, sendo para o chumbo de 95% com quantidade máxima adsorvida de 0,033 mmol de metal/g de argila. O aumento do pH observado durante o ensaio não ultrapassou a faixa de mínima precipitação.

Pode-se observar que a capacidade de remoção foi reduzida devido ao tratamento térmico a despeito de ter a mesma área superficial da argila *Fluidigel TA*.

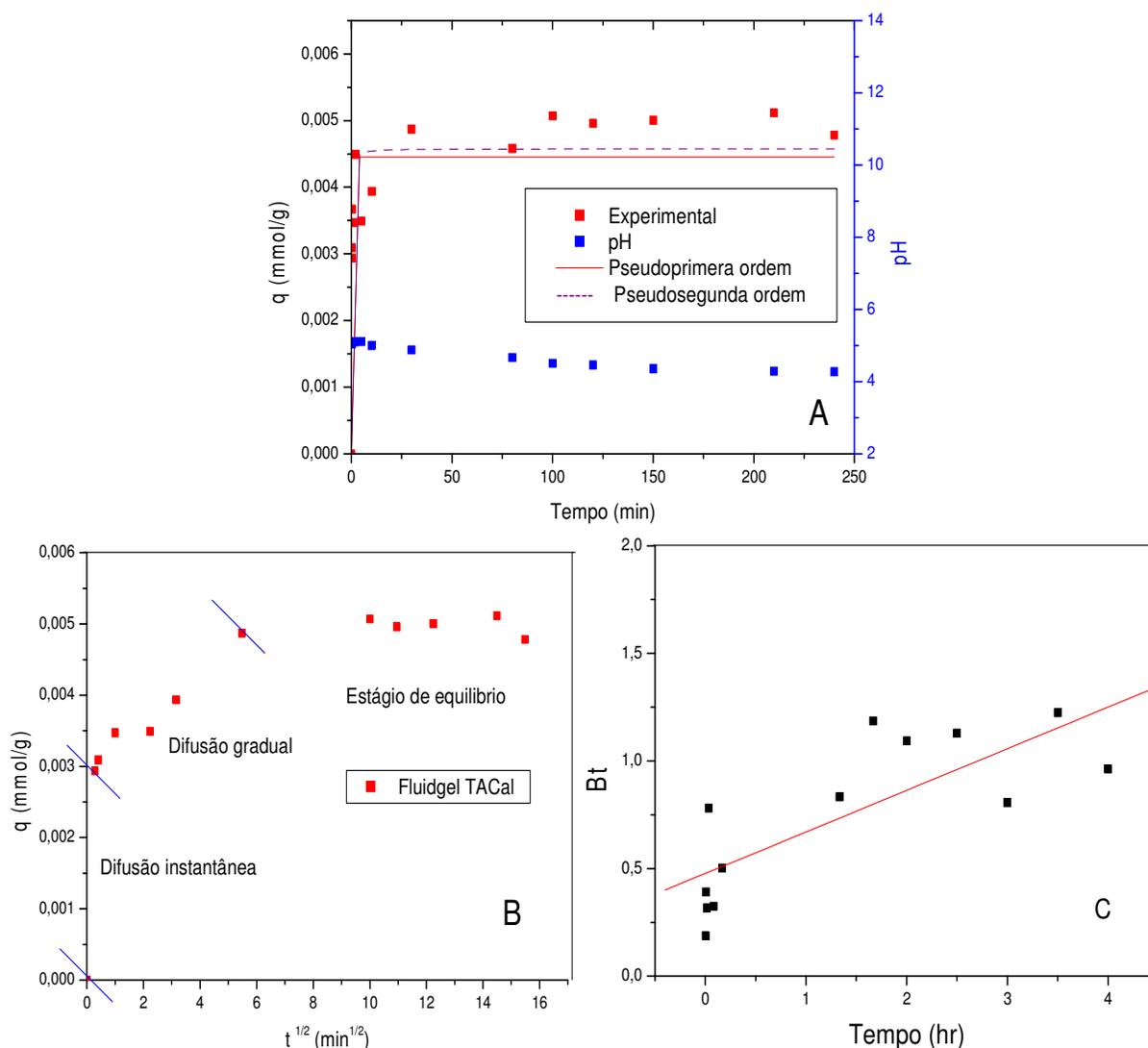


Figura 4- 22 Cinética de remoção de cádmio em argila Fluidigel tratada química e termicamente: (A) ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (B) ajuste do modelo de difusão intrapartícula; (C) difusividade de Boyd.

Os valores encontrados para as constantes dos modelos utilizados e os respectivos ajustes referentes aos processos de adsorção em questão encontram-se listados na tabela 4.10.

No caso da argila *Fluidigel TACal*, os modelos no momento de equilíbrio não conseguem prever o comportamento dos dados experimentais, resultando em valores de coeficientes R^2 menores em comparação com os obtidos para a argila *Fluidigel TA*.

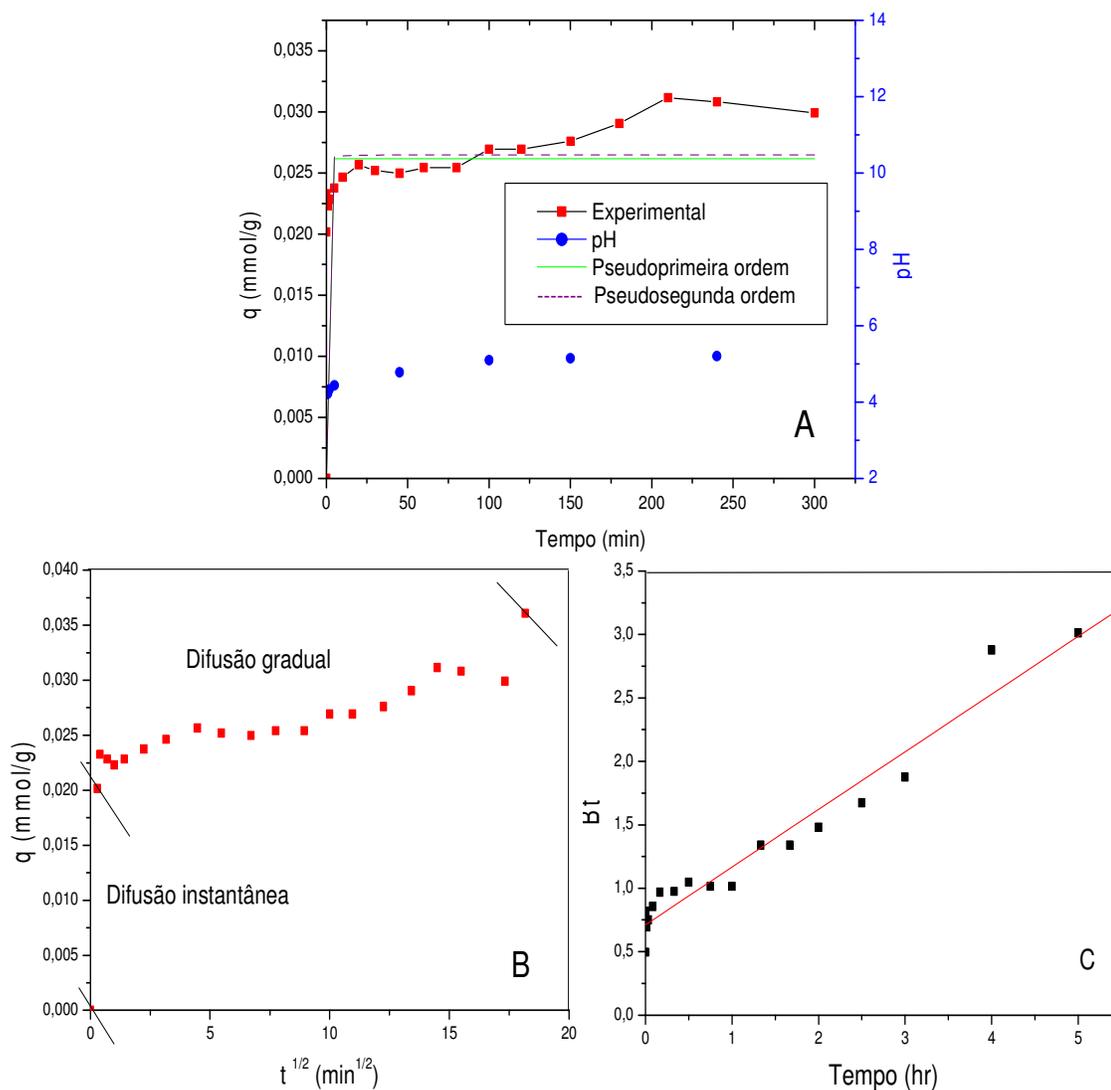


Figura 4- 23 Cinética de remoção de chumbo em argila tratada química e termicamente: (A) ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (B) ajuste do modelo de difusão intrapartícula; (C) difusividade de Boyd.

No modelo de difusão intrapartícula, para o cádmio, a primeira etapa é concluída em cerca de 0,25 min na qual ocorre a migração do adsorbato da solução para a superfície do adsorvente. Em seguida, tem-se a etapa de difusão intrapartícula e a adsorção propriamente dita do adsorbato na camada interna da superfície da argila.

Na determinação do valor de k_i para a argila Fluidigel no cádmio foi considerado o intervalo entre 0,25 a 6 min da cinética de difusão (Figura 4.22B).

A cinética de difusão intrapartícula do chumbo na argila *Fluidigel TACal* (Figura 4.23B), apresenta duas etapas de difusão, uma de difusão instantânea e outra de difusão gradual com boa linearidade, não apresentando uma etapa de equilíbrio. Na determinação do valor de k_i para a difusão do chumbo na argila *Fluidigel TACal* foi considerado o intervalo entre 0,40 a 18 minutos da cinética de difusão.

Tabela 4- 10 Parâmetros dos modelos cinéticos da remoção do cádmio e do chumbo e seus respectivos coeficientes de determinação R^2 .

Modelo	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegrunda ordem		
	q_e (mmol/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mmol/)	k_2 (g/mmol.min)	R^2
Cd/ <i>FluidigelTACal</i>	0,0044	9,5577	0,801	0,0045	13,797	0,862
Pb/ <i>FluidigelTACal</i>	0,0261	16,495	0,844	0,0264	32,521	0,867
Modelo	Difusão intrapartícula			Difusividade de Boyd		
	k_i (mmol/g min ^{1/2})	c (mmol/g)	R^2	D_i (cm/seg)	R^2	
Cd/ <i>FluidigelTACal</i>	$3,4372 \times 10^{-4}$	0,00291	0,9797	$1,101 \times 10^{-8}$	0,781	
Pb/ <i>Fluidigel TACal</i>	$5,47 \times 10^{-4}$	0,022	0,9680	$2,5891 \times 10^{-8}$	0,977	

Nesta análise, tanto para o cádmio e quanto para o chumbo, elevados coeficientes de regressão foram obtidos ($R^2 > 0,95$), indicando que a difusão intrapartícula na segunda fase é uma etapa limitante para os dois metais.

A cinética de difusão desenvolvida por Boyd (1947) demonstra que o processo de adsorção é controlado por ambos os efeitos de difusão intrapartícula e difusão externa, nos casos do chumbo e do cádmio.

A partir dos resultados obtidos na cinética e equilíbrio de adsorção realizadas com argila *Fluidgel TACal* na remoção do cádmio, conclui-se que a remoção deste metal (Cd) pela esta argila *Fluidgel* calcinada e tratada quimicamente não se mostra promissora.

4.12 Estudos de equilíbrio

4.12.1 Isotermas de Cádmio em argila tratada com ácido

As isotermas obtidas nas temperaturas de 273, 293, 313 e 333 K e a representação desses dados utilizando os modelos de Langmuir e Frencludich para a remoção de cádmio sobre a *Fluidgel TA* são apresentados na Figura 4.24.

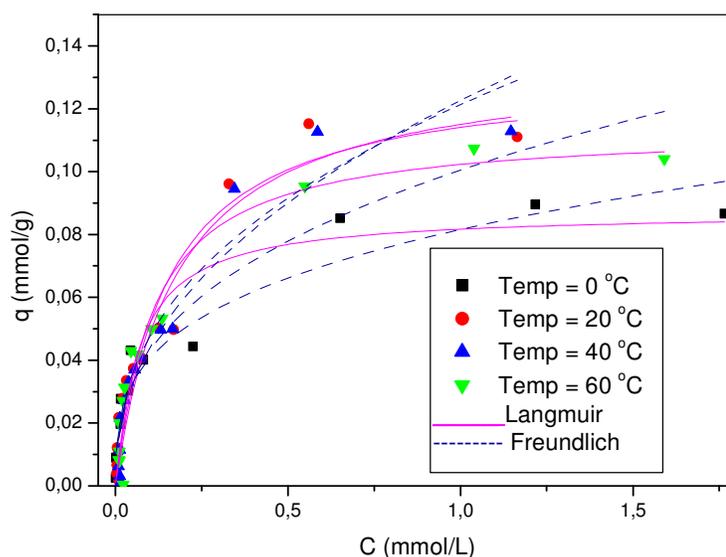


Figura 4- 24 Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de cádmio em argila tratada com ácido em diferentes temperaturas.

Os parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich são apresentados na Tabela 4.11.

Pode-se concluir que os modelos de Langmuir e Freundlich conseguem prever os dados experimentais, tendo melhor ajuste com o modelo de Langmuir, devido ao elevado coeficiente de correlação ($R^2 \approx 0,95$).

A capacidade de adsorção de Cd^{2+} não se alterou significativamente com o aumento da temperatura, indicando que a remoção de cádmio pela argila *Fluidgel TA* é exotérmica. O parâmetro (n) do modelo de Freundlich indicou adsorção favorável ($0 < n < 1$), verificando-se pelos valores de R_L , sendo inferior a 1,0.

Para verificar o efeito da temperatura na adsorção os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram obtidos a partir do gráfico de $\ln(K_d)$ versus $1/T$. A linearidade dos pontos na Figura 4.25 é satisfatória, apresentando ΔS negativo para o cádmio sobre argila *Fluidgel TA*.

O estudo termodinâmico permitiu verificar o efeito da temperatura na adsorção, obtendo valores negativos para ΔG e ΔH dentro da faixa de temperatura estudada, indicando que a adsorção de Cd em argila *Fluidgel TA* é um processo espontâneo e exotérmico. O valor de ΔH é menor que 40 kJ/mol, sugerindo que o processo de adsorção é de natureza física (fisissorção), tendo ligações fracas de Van der Waals entre os íons Cd(II) e a argila (ARAUJO et al., 2009; GHANI e ELCHAGHABY, 2007). Pode ser visto que no processo de adsorção de Cd^{2+} tem-se um (ΔS) negativo sugerindo algumas modificações estruturais na argila e o adsorbato (MANOHAR et al., 2002).

Tabela 4- 11 Parâmetros obtidos dos modelos de equilíbrio utilizados no sistema cádmio em argila tratada com ácido em diversas temperaturas.

Temperatura (K)	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	q_m (mmol/g)	b (L/g)	R^2	a	n	R^2	q_m (mmol/g)	β ($10^{-6} \text{ mol}^2/\text{J}^2$)	E (KJ/mol)
273	0,0872	14,80	0,954	0,081	0,302	0,910	0,061	3,539	0,3785
293	0,1297	7,681	0,957	0,122	0,399	0,921	0,075	5,501	0,3157
313	0,1337	0,350	0,967	0,123	0,441	0,916	0,081	6,230	0,2832
333	0,1138	8,818	0,950	0,100	0,367	0,903	0,092	7,094	0,2654

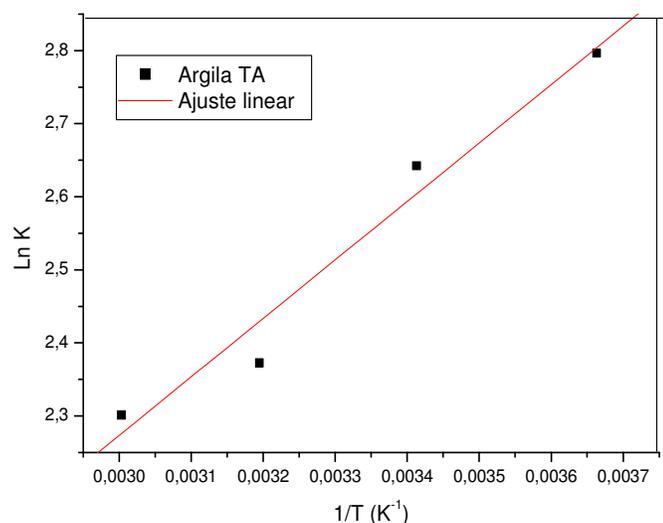


Figura 4- 25 Ajuste linear dos valores de ln Kvs. inverso da temperatura na remoção de cádmio.

Tabela 4- 12 Dados termodinâmicos para remoção do cádmio.

Sistema Temperatura (K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol. K)	ΔG (J/mol)
273	-6,64	-1,05	-6343,9
293			-6433,7
313			-6171,4
333			-6368,7

O valor da energia de adsorção (E) obtido por meio do modelo de Dubinin-Radushkevich indica que a interação do adsorvente e o adsorvato trata-se de uma adsorção física, uma vez que o valor de E foi < 8 KJ/mol, verificado por $\Delta H < 40$ kJ/mol.

4.12.2 Isotermas do Chumbo sobre Argila tratada com ácido

Os valores obtidos experimentalmente de Pb(II) adsorvido em argila Fluidigel tratada com ácido e as curvas obtidas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Figura 4.26.

Pode-se observar na Figura 4.26 que, para todas as condições estudadas, os modelos propostos de Langmuir e Freundlich, para avaliar a remoção de Pb(II) pela argila *Fluidigel TA*, se ajustaram bem aos dados experimentais. Verifica-se ainda que há uma tendência de aumento na capacidade de adsorção com a variação da temperatura.

Os parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich estão apresentados na Tabela 4.13. De acordo com o coeficiente de correlação dos dois primeiros modelos utilizados (Tabela 4.13), o modelo de Freundlich se adequou melhor às concentrações de Pb(II) adsorvido do que o de Langmuir indicando adsorção em multicamadas.

Com o parâmetro de b , obtido ao ajustar o modelo de Langmuir às isotermas, no caso da argila *Fluidigel TA* na remoção do cádmio e chumbo, pode-se verificar a maior afinidade do adsorvente pelo íon chumbo quando comparado com os resultados de b obtidos para o íon cádmio.

A Figura 4.27 mostra o gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ para o processo de remoção de chumbo pela argila *Fluidigel TA*. A variação de entalpia do processo (ΔH) foi calculada a partir da inclinação da reta que se ajusta a os dados. A linearidade destes pontos é satisfatória, apresentando ΔS positivo para o chumbo sobre a *Fluidigel TA*.

Tabela 4- 13 Parâmetros obtidos de modelos de equilíbrios utilizados para o sistema chumbo em argila tratada com ácido.

Temperatura (K)	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	q_m (mmol/g)	b (L/g)	R^2	a	n	R^2	q_m (mmol/g)	β ($10^{-6} \text{ mol}^2/\text{J}^2$)	E (KJ/mol)
273	0,28462	5,397	0,9381	0,3440	0,5496	0,9758	0,0921	7,094	0,2654
293	0,11203	126,2	0,8554	0,1788	0,3141	0,9110	0,1412	7,357	0,2606
313	0,12731	198,5	0,9279	0,1993	0,3084	0,9425	0,1536	7,409	0,2596
333	0,15285	256,5	0,8961	0,2706	0,3274	0,9599	0,2007	9,980	0,2238

Observa-se na Tabela 4.14 que o ΔH é positivo indicando que a adsorção de Pb(II) em argila *Fluidgel TA* é um processo endotérmico e os valores negativos de ΔG mostram que termodinamicamente o processo é de natureza espontânea e que o grau de espontaneidade da reação aumenta com o aumento da temperatura. O valor de ΔH é menor que 40 kJ/mol, indicando que o processo de adsorção é de natureza física (ARAUJO et al., 2009), confirmado pelo modelo de Dubinin-Radushkevich.

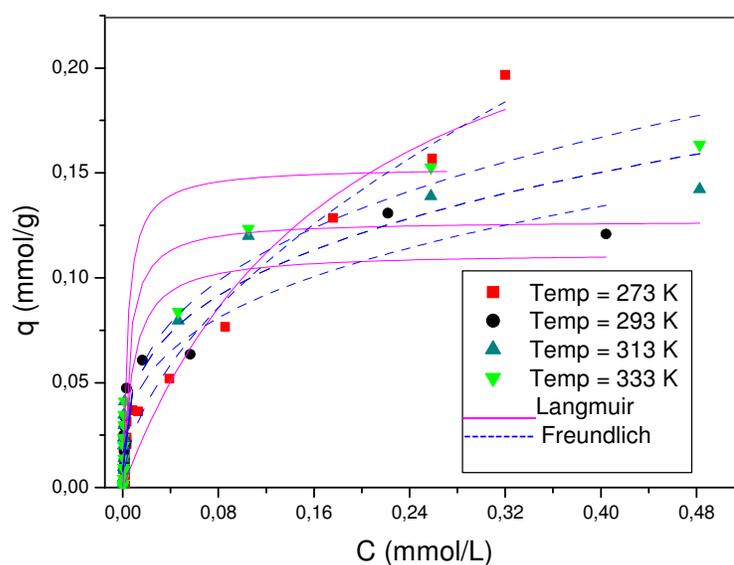


Figura 4- 26 Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de chumbo em argila tratada com ácido em diferentes temperaturas.

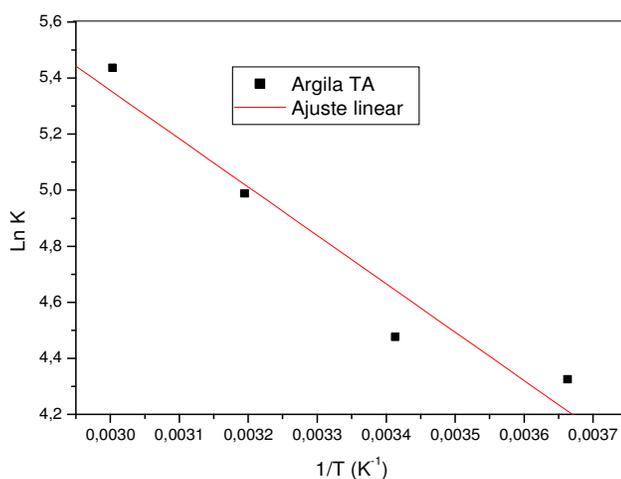


Figura 4- 27 Ajuste linear dos valores de $\ln K$ vs. inverso da temperatura, na remoção de chumbo.

Os valores de ΔS positivos evidenciaram um aumento de aleatoriedade na interface entre o sólido e a solução durante a fixação das Pb^{2+} nos sítios ativos da argila (HUANG et al., 2011).

Tabela 4- 14 Dados termodinâmicos para remoção do chumbo em *Fluidgel TA*.

Sistema Temperatura (K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol. K)	ΔG (KJ/mol)
273	14,33	87,515	-9813,41
293			-10899,51
313			-12974,37
333			-15045,98

4.12.3 Isotermas do chumbo em argila Fluidgel tratada com ácido e calcinada

A Figura 4.28 mostra as isotermas obtidas para a forma calcinada a 750 °C para as diferentes temperaturas de remoção. Verifica-se que a capacidade máxima adsorvida cresce com o aumento da temperatura do processo, o que significa que o aumento de energia favorece a adsorção na superfície da argila, este efeito pode ser atribuído ao fato de que com o aumento da temperatura da solução aumenta a mobilidade dos íons e, portanto, facilita a difusão do Pb(II) na argila. No entanto, a partir de 40 °C o aumento na temperatura não tem efeito nenhum na capacidade de adsorção.

Pode-se observar na Figura 4.28 que os modelos propostos de Langmuir e Freundlich para avaliar a remoção de Pb(II) pela argila *Fluidgel TACal* para todas as condições estudadas se ajustaram bem aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich estão apresentados na Tabela 4.15. De acordo com o coeficiente de correlação dos dois primeiros modelos utilizados, o modelo de Freundlich se adequou melhor às concentrações de Pb(II) adsorvido nas temperaturas de 293, 313 e 333 K do que o de Langmuir, indicando adsorção em multicamadas.

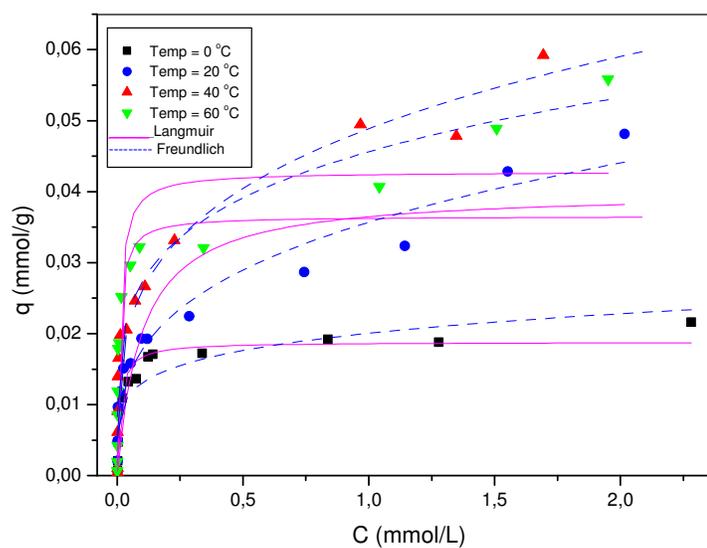


Figura 4- 28 Regressão não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de chumbo em argila tratada química e termicamente em diferentes temperaturas.

Tabela 4- 15 Parâmetros obtidos de modelos de equilíbrios utilizados para o sistema chumbo em argila tratada com ácido e calcinada.

Temperatura (K)	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	q_m (mmol/g)	b (L/g)	R^2	a	n	R^2	q_m (mmol/g)	β ($10^{-6} \text{ mol}^2/\text{J}^2$)	E (KJ/mol)
273	0,01881	79,913	0,9356	0,0200	0,1856	0,8329	0,023	1,253	0,6316
293	0,04002	10,273	0,8299	0,0357	0,3025	0,9512	0,037	2,369	0,4594
313	0,03654	115,39	0,8673	0,0488	0,2724	0,9489	0,047	2,765	0,4252
333	0,04281	95,259	0,8858	0,0456	0,2223	0,9079	0,049	2,869	0,4174

A variação de entalpia do processo (ΔH) foi calculada a partir da inclinação da reta que se ajusta aos dados (Figura 4.29). Como se observa, o valor positivo para a entropia (ΔS) demonstra segundo Huang et al. (2011) um aumento na aleatoriedade na interface entre o sólido e a solução durante a fixação das Pb^{2+} nos sítios ativos da argila.

Os valores para $\Delta H \leq 0$ e os valores de ΔG negativos, indicam que o processo de adsorção é endotérmico e de natureza espontânea, aumentando o grau de espontaneidade de reação com o aumento da temperatura (Tabela 4.16).

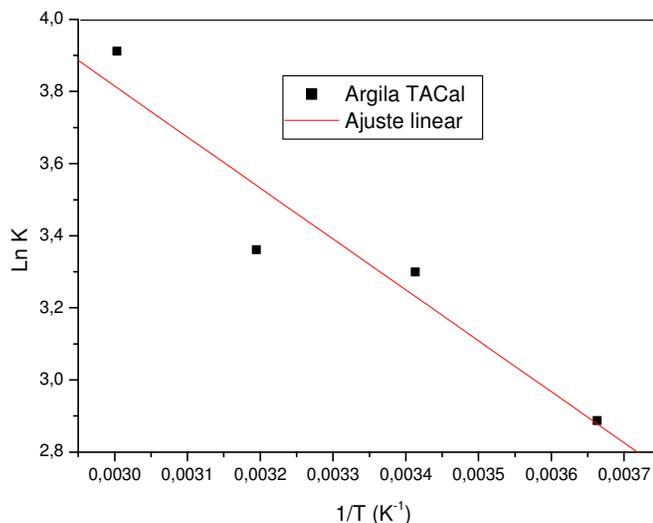


Figura 4- 29 Ajuste linear dos valores de ln K vs. inverso da temperatura, na remoção de chumbo.

Tabela 4- 16 Dados termodinâmicos para remoção do chumbo em *Fluidigel TACal*.

Sistema Temperatura (K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol. K)	ΔG (KJ/mol)
273	11,7413	66,927	-6551,34
293			-8032,50
313			-8742,47
333			-10836,47

O valor da energia de adsorção (E), obtido por meio do modelo de Dubinin-Radushkevich, indica que a interação do adsorvente e o trata-se de uma adsorção física ($E < 8$ KJ/mol), tendo ligações fracas de Van der Waals entre os íons Pb(II) e a argila (ARAUJO et al., 2009 e GHANI e ELCHAGHABY, 2007).

4.13 Estudo de dessorção em sistema estático

Foram testados alguns eluentes tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, cloreto de cálcio, cloreto de sódio, EDTA e Tiouréia. Inicialmente, em sistema estático e, em seguida, o mais eficaz na eluição foi avaliado em sistema dinâmico.

Os resultados da dessorção da argila *Fluidgel TA* são apresentados na Tabela 4.17. Pode-se verificar que os melhores eluentes empregados para a dessorção do cádmio na argila tratada com ácido são NaCl e EDTA, e para a dessorção do chumbo, foram HCl e CaCl₂.

No caso da argila *Fluidgel TACal* (Tabela 4.18), os eluentes para a dessorção do chumbo foram HCl e CaCl₂, sendo o HCl o de melhor resultado na argila *Fluidgel TACal* que o CaCl₂. Todavia, o HCl não foi utilizado no estudo de dessorção em sistema dinâmico devido ao ataque que este ácido provoca na estrutura das argilas, como reportado por Almeida Neto (2011). Deste modo, o CaCl₂ foi o eluente escolhido para o processo de dessorção do chumbo em leito fixo utilizando argila *Fluidgel TACal*. Ensaio de dessorção do cádmio não foram realizados em argila *Fluidgel TACal*, devido à baixa remoção obtida nos estudos cinéticos deste metal nesta argila reportados no item 4.11.2.

Tabela 4- 17 Teste de dessorção na argila tratada com ácido carregada com cádmio e chumbo.

Eluente	Cádmio		Chumbo	
	q _{el} (mmol/g)	% Eluição	q _{el} (mmol/g)	% Eluição
H ₂ SO ₄	0,101681	73,12	0,005691	4,30
Tioréia	0,005349	3,84	0,003694	2,80
CaCl ₂	0,002811	2,022	0,056467	43,20
EDTA	0,124143	89,31	0,024310	18,99
HCl	0,009385	6,75	0,123745	94,67
NaCl	0,132105	95,04	0,039860	30,50

Tabela 4- 18 Teste de dessorção na argila tratada química e termicamente carregada com chumbo.

Eluente	q _{el} (mmol/g)	% Eluição
H ₂ SO ₄	0,0005691	1,76
Tioréia	0,0003696	1,50
CaCl ₂	0,0056460	17,44
EDTA	0,0024851	7,67
HCl	0,0123745	38,22
NaCl	0,0039860	12,31

4.14 Estudo da vazão para a adsorção em leito fixo

Foram realizados vários ensaios de remoção monocomponente de cádmio e chumbo em coluna de leito fixo para avaliar o comportamento da curva de ruptura a diferentes vazões no caso 0,6, 1 e 2 mL/min, em leitos de argila *Fluidgel TACal*. Os experimentos foram conduzidos na temperatura ambiente com diâmetro médio de partícula de 0,855mm. O pH foi ajustado (5,2 no caso do chumbo e 8,2 para o cádmio) utilizando ácido acético que passou pelo leito antes de começar o processo de adsorção com o objetivo de eliminar os carbonatos e bicarbonatos presentes na argila *Fluidgel TACal* que ocasionavam precipitação química.

Testes preliminares foram realizados com a argila *Fluidgel TA* observando-se que esta argila não pode ser utilizada em sistema dinâmico, visto que em contato com as soluções de chumbo ou cádmio adsorvem grande quantidade de água, expandindo o volume do leito, devido o desfolhamento de suas laminas que se dissolvem e se dispersam com o fluxo e são arrastadas através da coluna.

A Figura 4.30 apresenta os resultados obtidos para cada uma das vazões avaliadas com argila *Fluidgel TACal*. Na Tabela 4.19 encontram-se a quantidade útil e quantidade total de metal retida no leito, obtidas pelas Equações (2.28) e (2.27), considerando que as concentrações de saída fossem equivalentes a 5 e 95% da concentração de entrada para t_b e t_r , respectivamente.

A partir das curvas de ruptura obtidas nas diferentes vazões, verificam-se os diferentes comportamentos, indicando a forte influência da vazão nas resistências difusionais. O processo de adsorção para a vazão de 0,6 mL/min estudada apresentou uma forte resistência à saturação do leito, confirmada pela curva de ruptura mais alongadas e ampla zona de transferência de massa.

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 segundo Geankoplis (1993). Quanto menor o comprimento da ZTM, o sistema se encontrará mais próximo da idealidade, indicando menor resistência difusional, e, portanto, um processo de adsorção mais favorável.

Observa-se (Tabela 4.19) que na vazão de 1 mL/min foi obtido um valor baixo de comprimento da ZTM (3,413), bem como uma baixa resistência à transferência de massa (Figura 4.30) para a remoção de chumbo pela argila, além de se obter nesta vazão a maior porcentagem

de remoção (47,03%). Com isso, a vazão definida para os demais experimentos de remoção de chumbo com argila *Fluidigel TACal* foi de 1 mL/min.

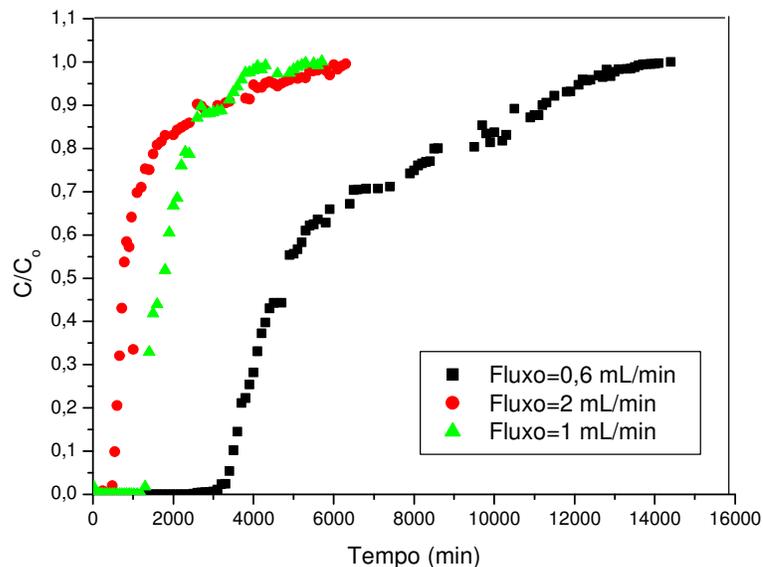


Figura 4- 30 Curvas de ruptura para os sistemas $Pb^{2+}/ Fluidigel TACal$ em diferentes vazões, $C_0=48$ mmol/L.

Tabela 4- 19 Valores de ZTM, q_u , q_t e $\%R_L$ para remoção de chumbo em *Fluidigel TACal*.

Sistema	Vazão (mL/min)	ZTM (cm)	q_u (mmol/g)	q_t (mmol/g)	$\%R_L$
<i>Pb/Fluidigel TACal</i>	0,6	0,425	0,0165	0,016	27,91
	1	3,413	0,0139	0,018	47,03
	2	7,839	0,0102	0,020	21,35

Com o objetivo de se avaliar o comportamento cinético do processo de adsorção de chumbo em colunas de leito fixo, os dados experimentais obtidos nos ensaios foram ajustados ao modelo de Adams – Bohart (RUTHVEN, 1984) (Tabela 3.2) e foram apresentados na Figura 4.31. Os parâmetros relacionados ao modelo, a constante de velocidade de adsorção linear K, e a quantidade máxima de adsorbato adsorvida por volume de leito (q_0) para cada experimento encontram-se listados na Tabela 4.20.

Os ajustes das curvas de ruptura foram ilustrados na Figura 4.31, onde verifica-se que o modelo de Bohart e Adams ajustou corretamente o comportamento das curvas nas vazões de 1 e 2 mL/min, enquanto que para a menor vazão de (0,6 mL/min) o modelo não ajustou os dados experimentais obtidos, possivelmente devido ao fato de que a ordem de grandeza desta vazão está abaixo de 1mL/min.

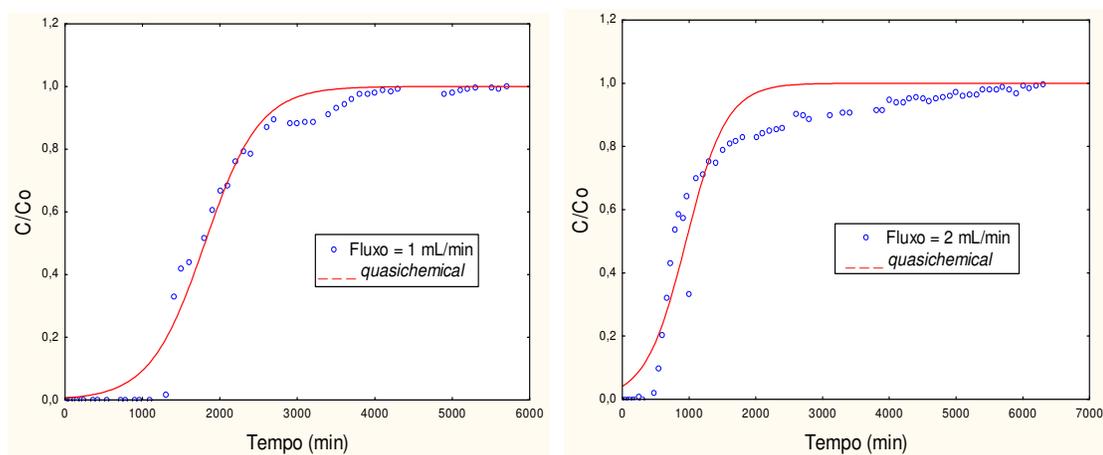


Figura 4- 31 Ajuste do modelo *quasichemical* às curvas de remoção do Pb^{2+} pela argila Fluidgel tratada térmica e quimicamente a diferentes vazões.

Analisando os resultados obtidos (Tabela 4.20), verifica-se que com aumento da vazão a constante cinética aumenta, evidencia-se então que com maior constante cinética de adsorção uma menor quantidade de chumbo será retida por esta argila.

Tabela 4- 20 Parâmetros de ajuste *quasichemical* do estudo de vazão.

Sistema	Vazão (mL/min)	k (L/mmol.min)	q ₀ (mmol/L)	R ²
<i>Pb/Fluidgel</i>	1,0	0,01253	36,197	0,99181
<i>TACal</i>	2,0	0,01467	19,019	0,97730

Para avaliar a remoção de cádmio pela argila *Fluidgel TACal* foi realizado um teste preliminar na vazão mais favorável do sistema Argila/chumbo (1 mL/min), apresentado na Figura 4.32, mostrando que a remoção de cádmio pela argila *Fluidgel TACal* em sistema dinâmico é

muito baixa, confirmando os resultados obtidos em sistema estático, concluindo-se que a remoção deste metal por este tipo de argila não se mostra promissora.

Tabela 4- 21 Valores de ZTM, q_u , q_t e %RL para remoção de cádmio.

Sistema	Vazão (mL/min)	ZTM (cm)	q_u (mmol/g)	q_t (mmol/g)	%RL
<i>Cd/Fluidgel TACal</i>	1	14,905	0,0000983	0,01553	13,21

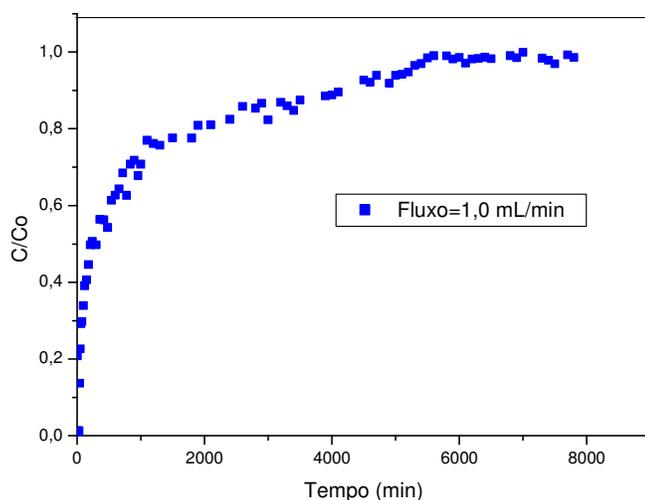


Figura 4- 32 Curva de ruptura para o sistema Cd^{2+} / Fluidgel TACal, $C_o = 54$ mg/L.

4.15 Regeneração da argila *Fluidgel TACal* contendo chumbo em sistema dinâmico

Nestes ensaios, a solução de alimentação continha 0,37 mmol/L de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e pH 5. O processo de remoção foi interrompido depois de se alcançar 0,37 mmol/L de chumbo na saída da coluna, sendo usada uma solução de $CaCl_2$ como eluente, bombeada na mesma vazão determinada para remoção de chumbo (1 mL/min). Os leitos foram lavados com água desionizada depois de cada operação de remoção ou eluição, para retirada da solução nos interstícios do leito, visto que a água não desorve o chumbo da argila.

4.15.1 Avaliação dos leitos regenerados por CaCl_2

Três ensaios para obtenção das curvas de ruptura do chumbo foram realizados em coluna empacotada de argila *Fluidgel TACal*. As curvas de ruptura obtidas nos ensaios, que operam em ciclos de adsorção/dessorção, regeneradas utilizando como eluente CaCl_2 0,1M são apresentadas na Figura 4.33.

A partir dos resultados, verificam-se os diferentes comportamentos das curvas de rupturas para os três ciclos, onde pode-se observar que a maior resistência à transferência de massa foi obtida no último ciclo, com uma baixa remoção. O tempo de ruptura (t_b) manteve-se em torno 800 para os dois primeiros ciclos.

A Tabela 4.22 resume a quantidade total removida, a quantidade útil removida, a ZTM e a porcentagem de remoção para cada sistema Pb/argila.

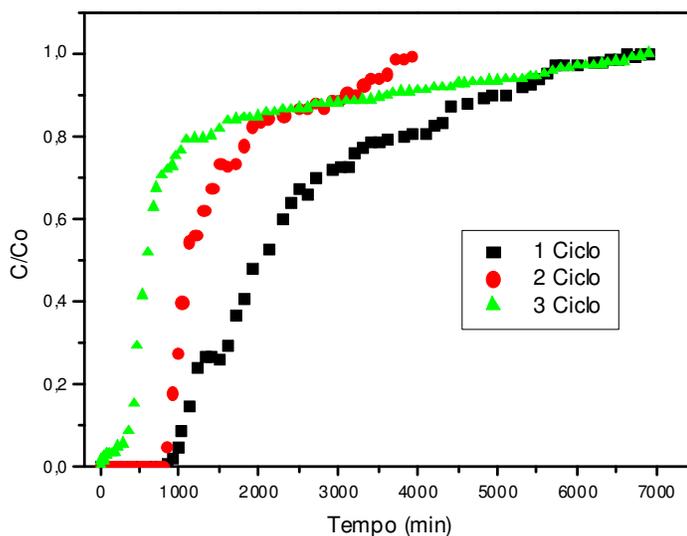


Figura 4- 33 Curvas de ruptura dos ciclos de remoção do chumbo, $C_o = 75$ mmol/L.

A remoção do chumbo obtida até saturação do leito de argila *Fluidgel TACal*, no primeiro ciclo foi de 0,03782 mmol/g, diminuindo no segundo e terceiro ciclos (0,02478 e 0,02060 mmol/g). Verifica-se que as curvas mostram diferentes comportamentos, indicando a influência da modificação química nas resistências difusionais.

A curva de ruptura para o segundo ciclo no leito apresentou um comportamento que se aproxima de uma função degrau, sugerindo uma menor resistência difusional em comparação com o primeiro ciclo, obtendo um processo de remoção mais favorável. Este resultado indica que devido a passagem do eluente os sítios de troca envolvidos ficaram situados em uma superfície prontamente acessível para os íons de chumbo. Enquanto, no primeiro ciclo a curva de ruptura apresentou inclinação menos acentuada, característica de resistências difusionais mais elevadas. Este resultado indica que os sítios de troca envolvidos ficaram situados em uma superfície mais intrínseca.

No terceiro ciclo, verifica-se uma diminuição das quantidades útil e total removida, além da porcentagem de remoção, relacionada com a forte estabilidade entre o complexo do metal e a argila após dois ciclos de adsorção (MATA et al., 2010).

Pode-se observar na Figura 4.34 que o processo de eluição ocorre, predominantemente, nas primeiras duas horas de contato e que o chumbo foi maximamente eluído.

Tabela 4- 22 Parâmetros das curvas de ruptura para a remoção de chumbo em ciclos de sorção/dessorção usando CaCl_2 como eluente.

Sistema	Ciclo	ZTM (cm)	qu (mmol/g)	qt (mmol/g)	% R_L
<i>Pb/Fluidgel</i> <i>TACal</i>	1	7,8489	0,01763	0,03782	37,907
	2	5,6270	0,01548	0,02478	38,420
	3	10,39	0,00632	0,02060	20,508

A Tabela 4.23 apresenta as variáveis de resposta da regeneração do leito por CaCl_2 para a argila *Fluidgel TACal*, com as respectivas curvas de concentração de chumbo eluidas mostradas na Figura 4.34.

Tabela 4- 23 Parâmetros de regeneração das colunas com CaCl_2 1M.

Sistema	Eluição n°	t de eluição (min)	Quant. eluida (mmol/g)	% Eluição	Erro (%)
<i>Pb/Fluidgel</i> <i>TACal</i>	1	400	0,04162	100	10,04
	2	550	0,02687	100	8,434
	3	600	0,02359	100	14,51

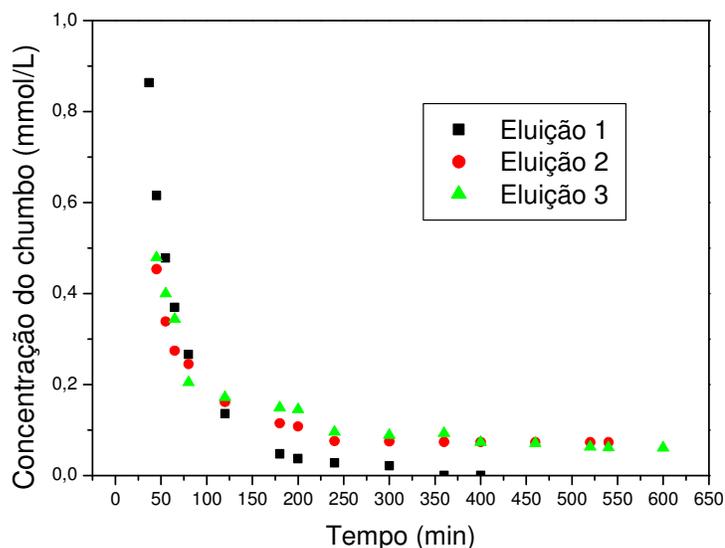


Figura 4- 34 Eluições realizadas por CaCl_2 1M.

A eficiência de recuperação do solvente (ERS) pode ser avaliada pela razão entre o volume de água gasto na preparação dos eluentes (V_E) correspondente ao tempo de eluição e o volume de água purificado (V_b) até o ponto de ruptura, considerando que o eluente concentrou todo o chumbo contido na argila após a saturação do leito. Baseado no tempo de ruptura e de eluição tem-se os volumes V_b e V_E , conforme a Tabela 4.24.

Tabela 4- 24 Balanço de água recuperada na remoção por eluição de chumbo.

Sistema	Eluição n°	t_b (min)	V_b (mL)	Tempo de eluição (min)	V_E	ERS (%)
<i>Pb/Fluidigel</i>	1	817,64	817,64	400	400	51,07
	2	813,13	813,13	550	550	32,36
<i>TACal</i>	3	0	0	600	600	0

Para cada uma das curvas de ruptura obteve-se a curva do modelo *quasichemical* ajustada aos dados experimentais, como mostra a Figura 4.35. Os valores dos coeficientes de ajuste são apresentados na Tabela 4.25.

Tabela 4- 25 Parâmetros de ajuste *quasichemical* dos leitos regenerados por CaCl₂.

Sistema	Remoção n ^o	k (L/mmol.min)	q ₀ (mmol/L)	R ²
<i>Pb/Fluidgel</i>	1	0,03817	75,380	0,9865
	2	0,02971	41,030	0,9788
<i>TACal</i>	3	0,01979	24,258	-

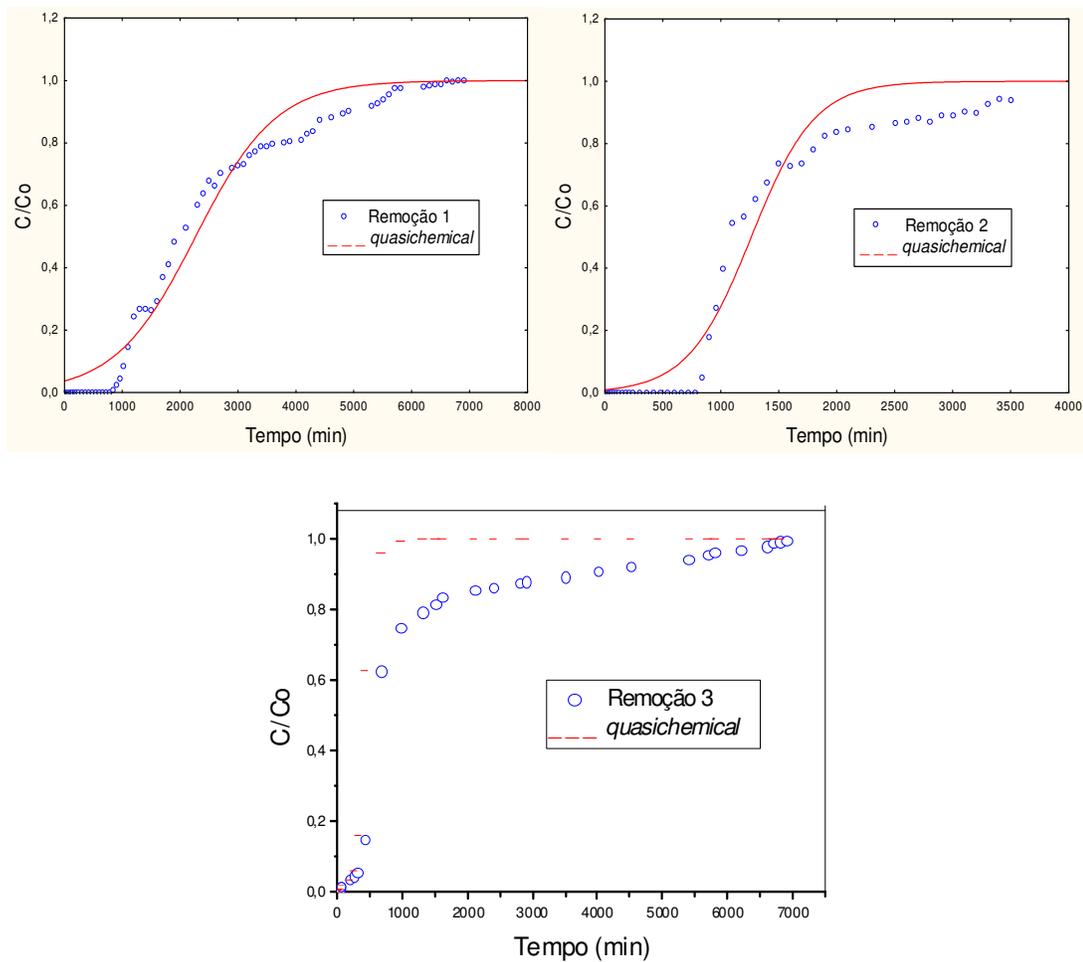


Figura 4- 35 Ajuste do modelo *quasichemical* dos leitos regenerados por CaCl₂.

Pode-se observar 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.

4.16 Caracterização do complexo Metal – Argila

4.16.1 DRX das argilas com os metais

A análise DRX para as amostras de argila *Fluidigel TA* e *Fluidigel TACal* antes do processo de adsorção e após a adsorção de chumbo e cádmio são mostrados nas Figuras 4.36 e 4.37.

Verifica-se a partir dos resultados dos difractogramas das argilas *Fluidigel TA* e *Fluidigel TACAl* contendo cádmio e chumbo, que o processo de remoção destes metais causou diminuições na distância basal d_{001} . Similares resultados foram reportados na literatura (VIEIRA et al., 2010; BRIGATTI et al., 1996). A redução do espaçamento basal pode ser um indicativo de uma diminuição do número de camadas de água no espaço intercalar como uma consequência da adsorção de metais, devido ao fato de que os cátions metálicos migram para os espaços octaédricos, causando desidratação na argila (LIU et al., 2011; HOFFMANN e KLEMEN (1950) apud QUESLATI et al., 2006). A diminuição foi maior no caso do cádmio uma vez que este metal tem menor raio iônico em comparação com o raio iônico do chumbo, pode-se, então, verificar a forte ligação entre o raio iônico e o espaçamento basal.

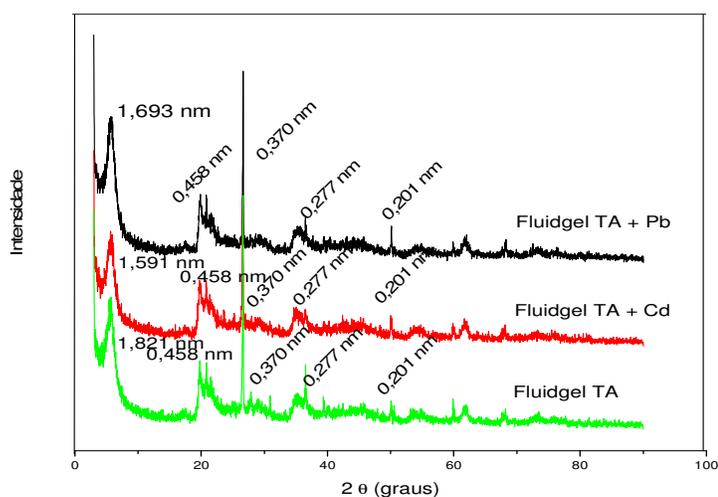


Figura 4- 36 Difractogramas das amostras *Fluidigel TA* antes e após o processo de remoção dos metais.

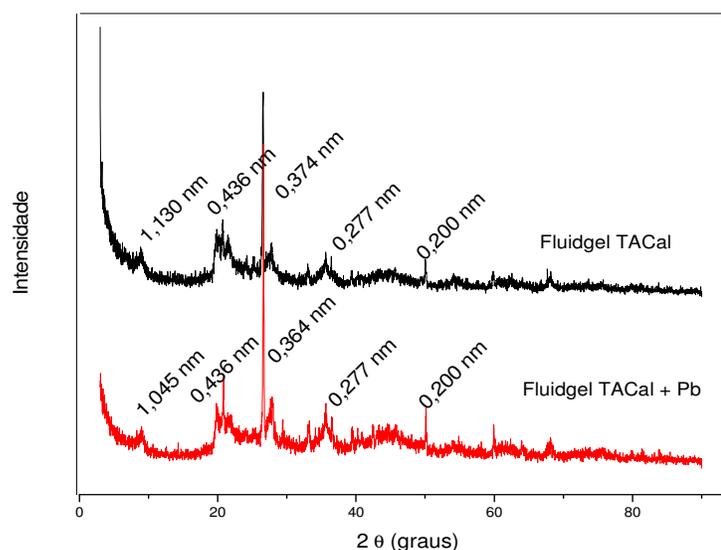


Figura 4- 37 Difractogramas das amostras *Fluidgel TACal* antes e após o processo de remoção dos metais.

4.16.2 Composição química das argilas contaminadas com metal

A partir da análise semi-quantitativa pontual da composição química pode-se observar que com a adsorção de cádmio e chumbo, houve uma redução da quantidade de cátions Ca^{2+} e K^+ e desaparecimento dos cátions Na^+ causada pela troca catiônica do processo. Todas as argilas, após o processo de remoção apresentaram teores de chumbo e cádmio respectivamente, em sua composição, como esperado.

Tabela 4- 26 Composição química das argilas *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal* antes e após a remoção de chumbo e cádmio.

Argila	Composição (%)									
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Pb	Cd
<i>Fluidgel TA</i>	0,67	4,02	19,53	64,11	0,55	2,04	0,90	8,13	0	0
<i>Fluidgel TA +Pb</i>	0	4,24	19,63	58,06	0,35	1,86	0,75	13,68	1,38	0
<i>Fluidgel TA+ Cd</i>	0	4,32	20,94	64,17	0,39	1,39	0,84	6,36	0	1,54
<i>Fluidgel TACal</i>	3,07	3,52	15,30	64,20	0,54	2,70	1,06	9,57	0	0
<i>Fluidgel TACal +Pb</i>	0,12	4,59	13,74	62,52	0,29	1,47	1,02	13,04	2,84	-

4.16.3 Propriedades físicas das argilas

Na tabela 4.27 são apresentadas as propriedades físicas das argilas antes e após o processo de adsorção. Verifica-se um pequeno aumento na área superficial do adsorvente, possivelmente, devido à adsorção de chumbo. A redução das densidades aparente e real após a remoção dos metais por ambas as argilas são originadas pelas perdas no processo. A porcentagem de porosidade da partícula (%E_p) do adsorvente foi obtida por meio dos resultados de densidade real e aparente.

Tabela 4- 27 Propriedades físicas das argilas.

Argila	Área superficial (m ² /g)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade real (g/cm ³)	%E _p
<i>Fluidgel comercial</i>	57,60	2,3416	2,4902	5,968
<i>Fluidgel TA</i>	11,51	2,4416	2,5895	5,710
<i>Fluidgel TA +Pb</i>	13,67	2,1665	2,2895	5,372
<i>Fluidgel TA + Cd</i>	11,41	1,8973	2,0125	5,937
<i>Fluidgel TACal</i>	11,41	2,1572	2,5054	13,89
<i>Fluidgel TACal + Pb</i>	13,31	2.1543	2,3472	8,218

4.16.4 Distribuição do chumbo e do cádmio sobre a superfície das Argilas

As Figuras 4.38, 4.39 e 4.40 apresentam as amostras das argilas *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal* contaminadas com chumbo e cádmio, caracterizadas usando a análise de EDS com mapeamento. Os resultados indicam uma distribuição uniforme das espécies Pb e Cd na superfície das argilas, não apresentando seletividade de qualquer cátion para sítios específicos ou precipitados destes metais.

As análises de morfologia da partícula de argila *Fluidgel TACal* após os ciclos de adsorção/dessorção por microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na Figura 4.41. Pode-se observar que as partículas após dos ciclos apresentam-se quebradiças além de apresentar uma distribuição heterogênea com tamanhos de diâmetros variados.

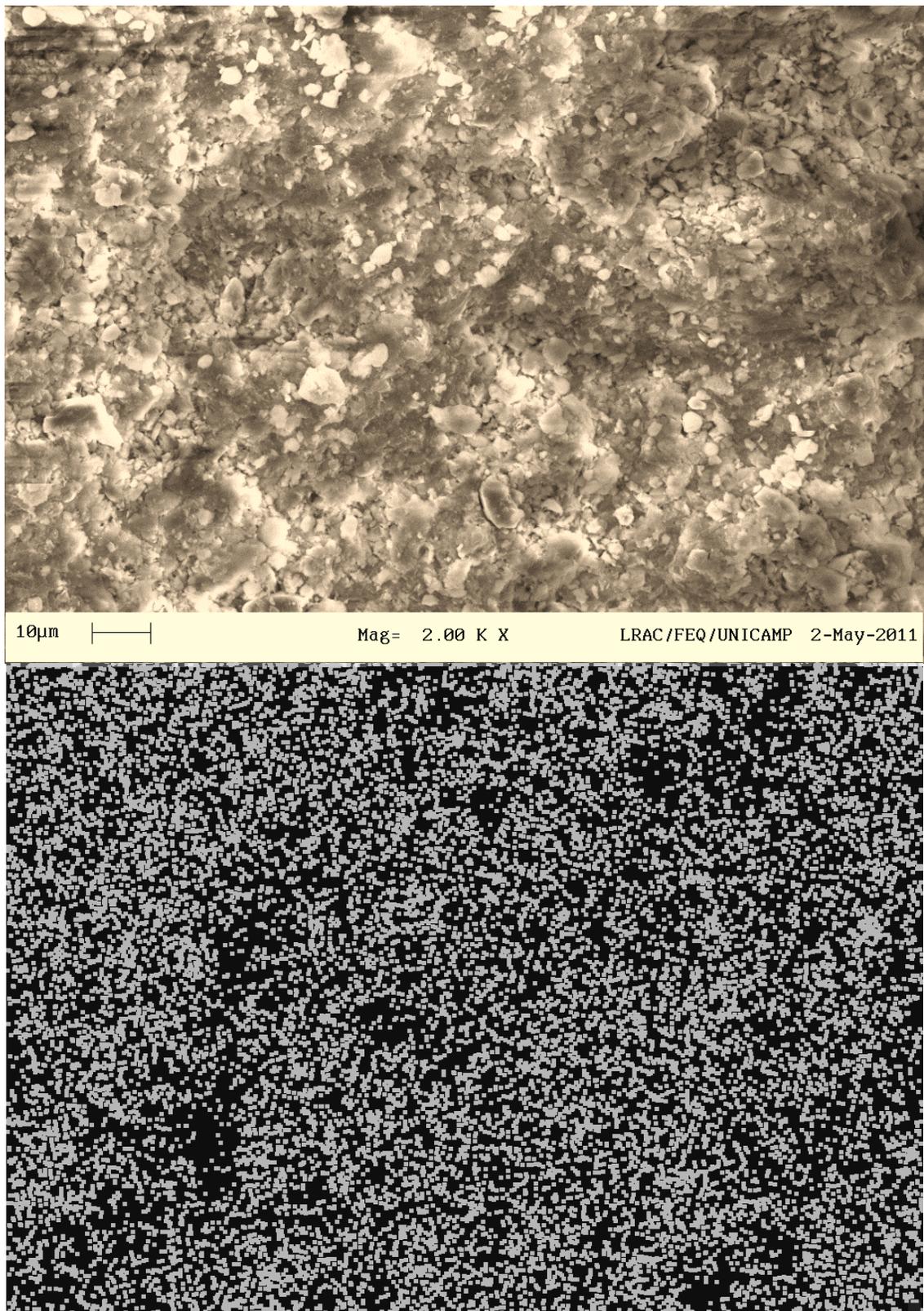


Figura 4- 38 Mapeamento por EDX do chumbo em argila *Fluidgel TA*.

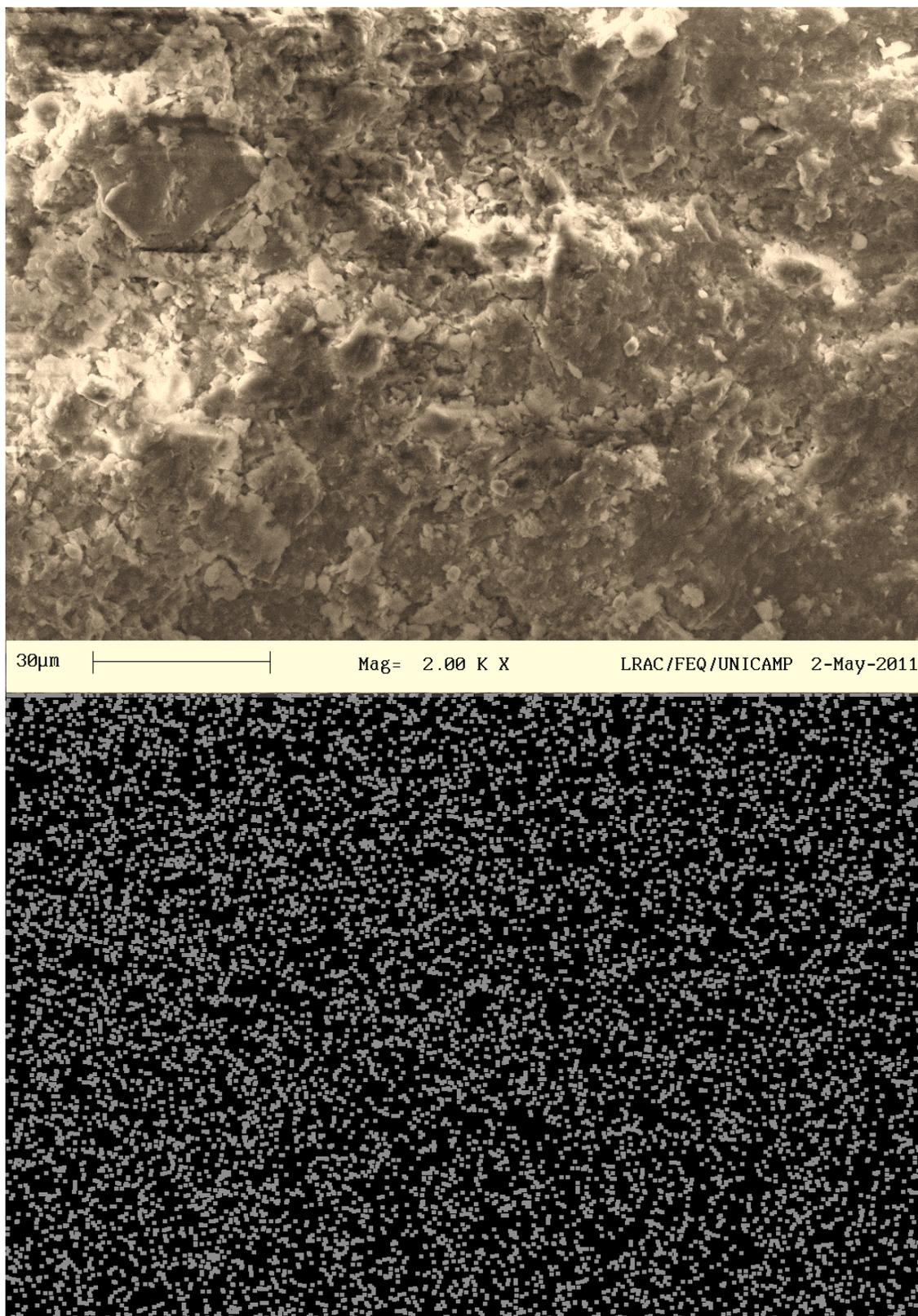


Figura 4- 39 Mapeamento por EDX do cádmio em argila *Fluidgel TA*.

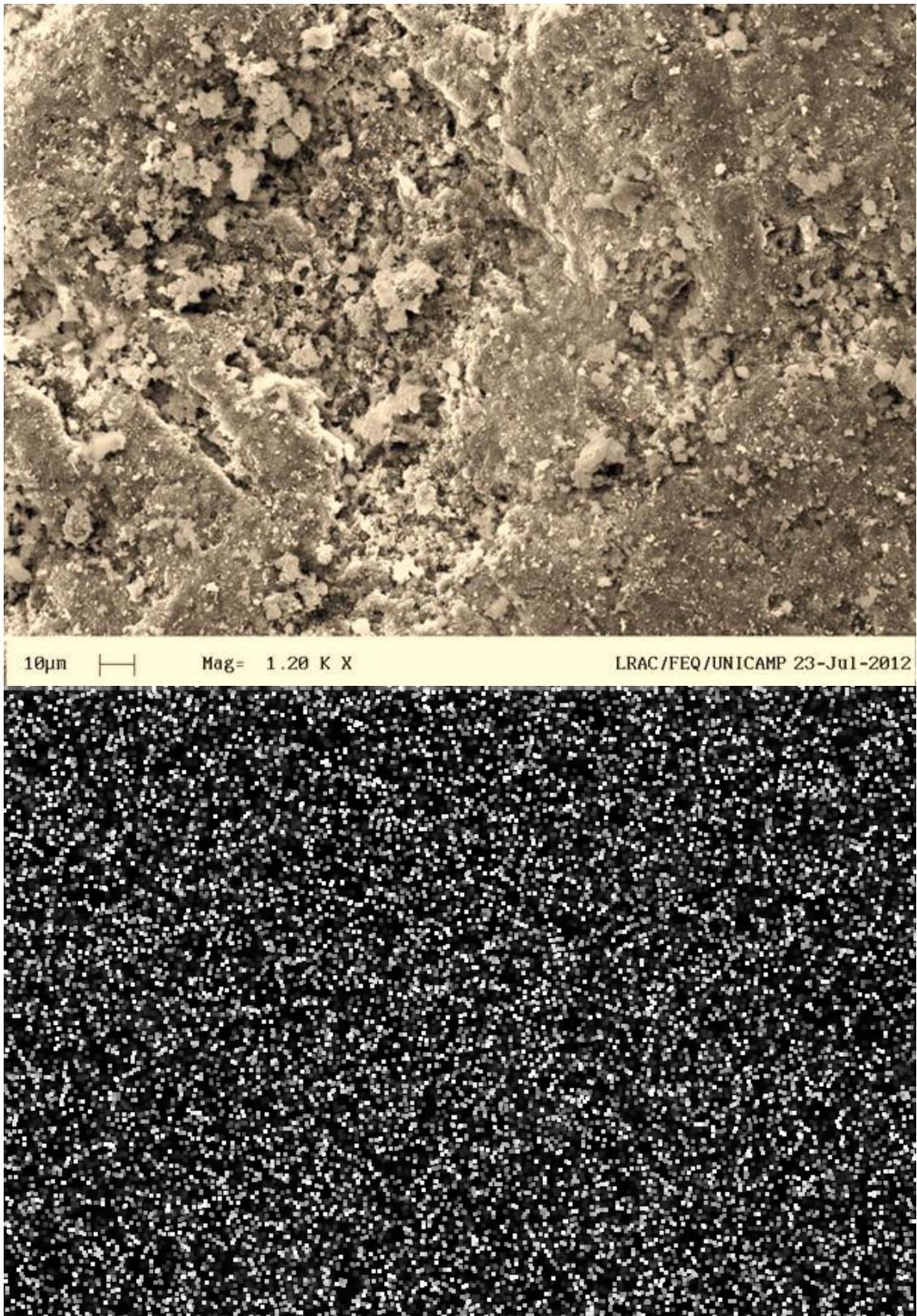


Figura 4- 40 Mapeamento por EDX do chumbo em argila *Fluidgel TACal*.

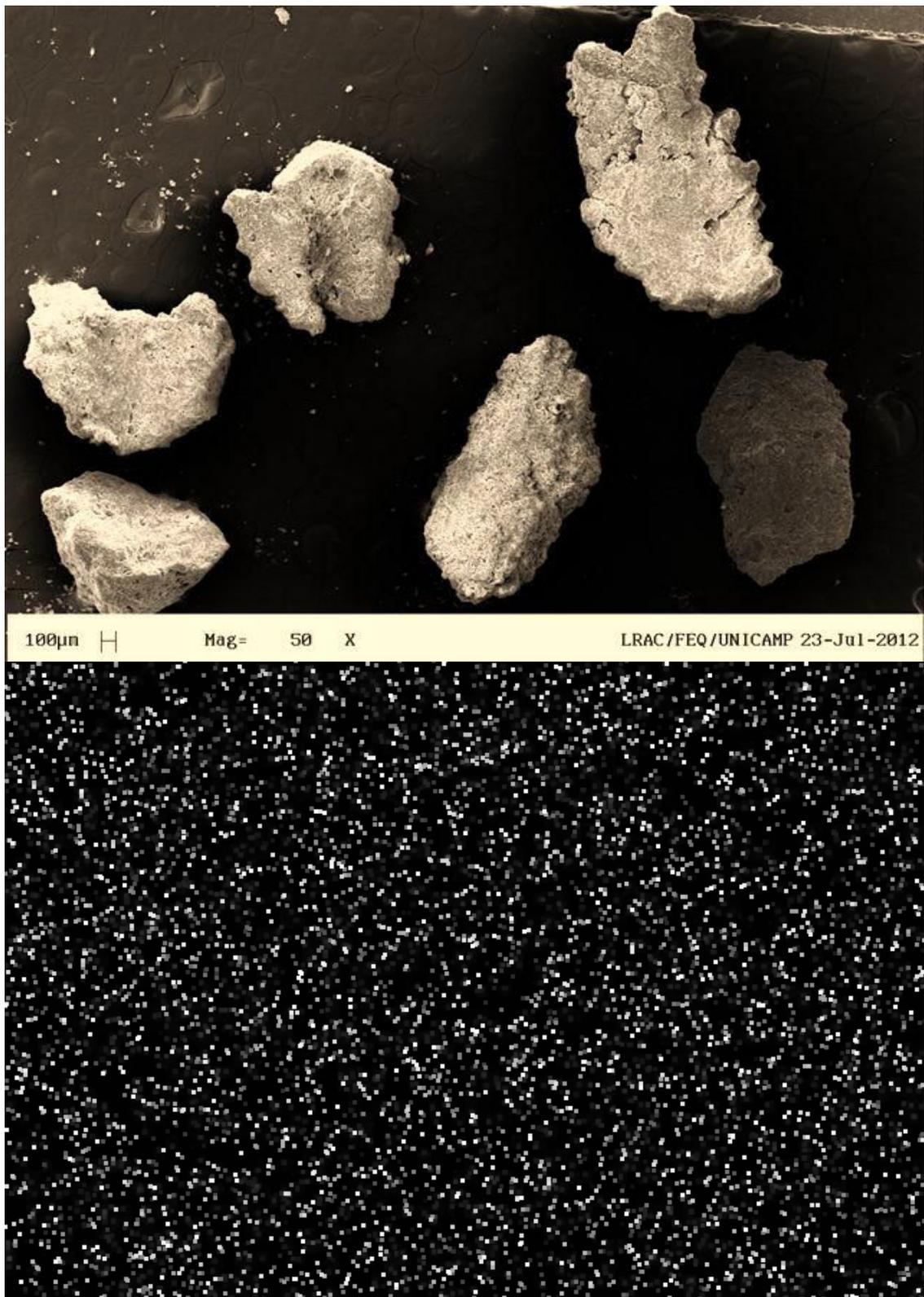


Figura 4- 41 Mapeamento por EDX do chumbo em argila *Fluidgel TACal* após o terceiro ciclo de adsorção/dessorção.

4.16.5 Análises de Termogravimetria das argilas contaminadas

As Figuras 4.42 e 4.43 apresentam os resultados das análises de termogravimetria e curvas DTG das argilas *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal*, antes e após a remoção do chumbo e cádmio.

Podem- se observar picos endotérmicos a 65 °C (*Fluidgel TA* sem a presença de metais) aumentando a 75 e 70 °C para a argila contendo chumbo e cádmio, respectivamente.

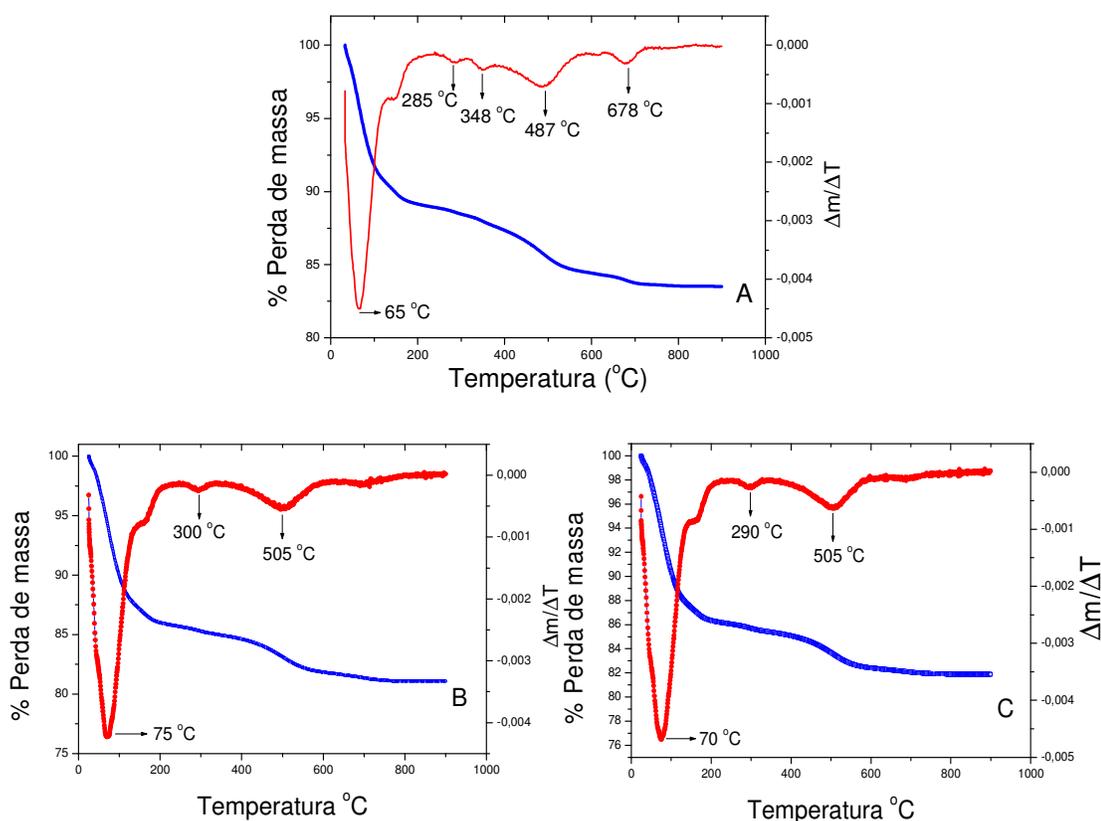


Figura 4- 42 Curvas TG e DTG da argila (A) *Fluidgel TA*; (B) *Fluidgel TA* contaminada com chumbo e (C) *Fluidgel TA* contaminada com cádmio.

Para a *Fluidgel TA* contendo chumbo e cádmio, as perdas de hidroxilas acontecem a uma temperatura mais alta (505 °C), do que na argila *Fluidgel TA* (487 °C), onde as desidroxilações do material com chumbo adsorvido sucede a uma temperatura mais baixa. Segundo Dind e Frot (2004), pode-se explicar uma menor temperatura na argila contendo metal devido a uma

interação mais forte entre os grupos OH e os íons metálicos. Similares resultados em argilas calcinadas bentoníticas foram reportados por Almeida Neto (2011).

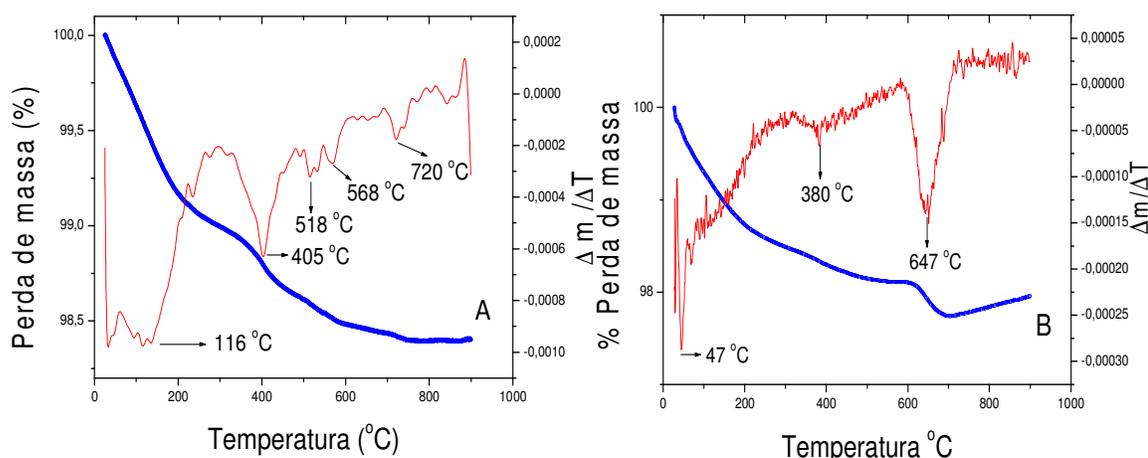


Figura 4- 43 Curvas TG e DTG da argila (A) *Fluidgel TACal*; (B) *Fluidgel TACal* contaminada com chumbo.

4.16.6 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das argilas contaminadas

Os espectros de FTIR das argilas *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal* contaminadas com o chumbo e cádmio (Figuras 4.44 e 4.45) não apresentaram picos adicionais em comparação com os espectros das argilas antes do processo de remoção.

Verifica-se que o processo de adsorção causa ligeiras alterações na intensidade das bandas. A intensidade da banda atribuída aos grupos (Si-O) na argila *Fluidgel TA* (1034 cm^{-1}) e *Fluidgel TACal* (1027 cm^{-1}), mudou-se para 1039 cm^{-1} (*Fluidgel TA*+ Cd), 1041 cm^{-1} (*Fluidgel TA* + Pb) e 1051 cm^{-1} (*Fluidgel TACal* + Pb), indicando alterações na estrutura (MADEJOVÁ et al., 1999).

Pode-se observar após o processo de adsorção, a diminuição na intensidade das bandas (796 cm^{-1}) atribuídas aos grupos Si-O-Al, similares resultados foram reportados por Eren et al. (2009), na remoção de chumbo utilizando argila bentonita tratada com ácido.

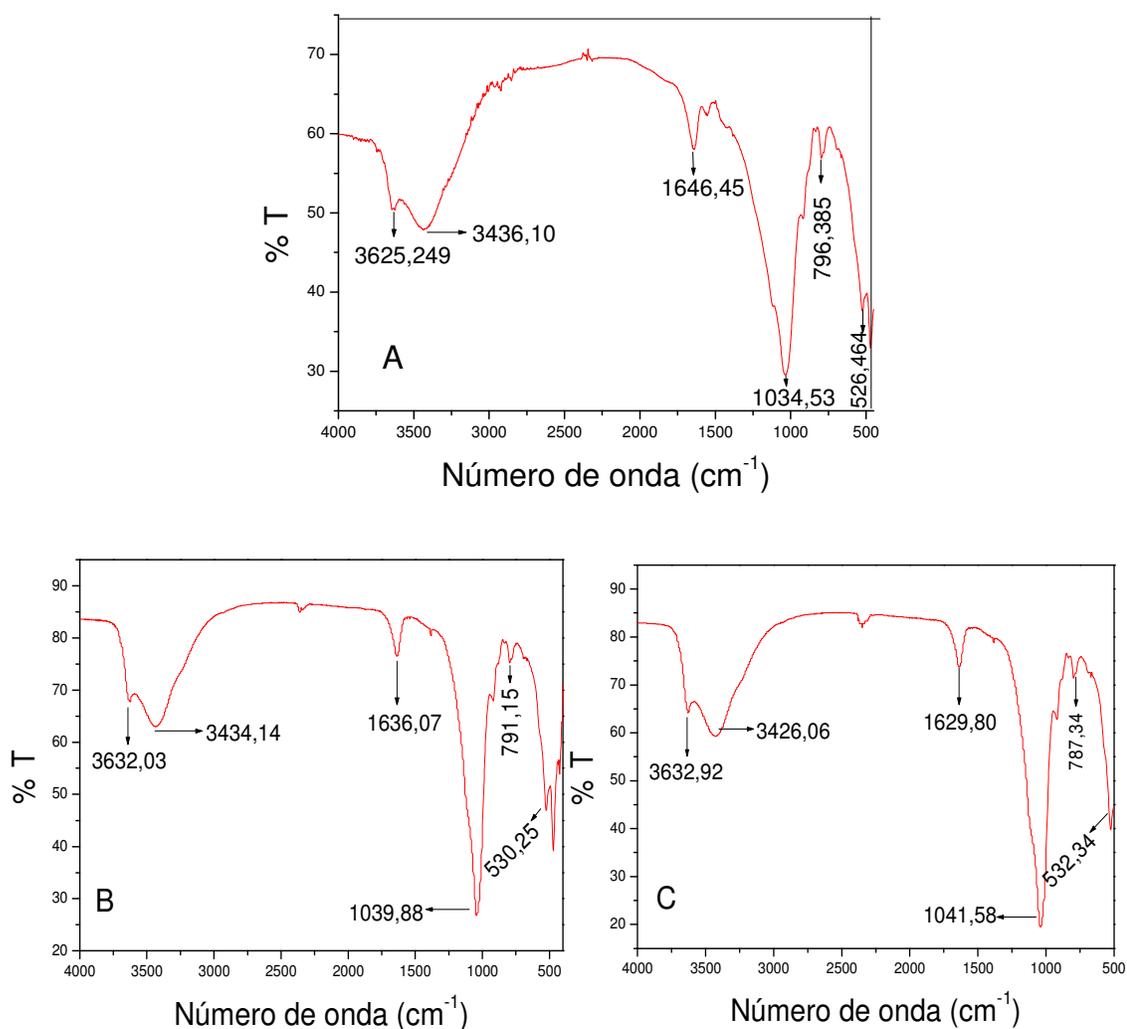


Figura 4- 44 Espectroscopia na região do infravermelho da argila antes (A) *Fluidgel TA* e após o processo de remoção de (B) cádmio e (C) chumbo.

Os espectros das argilas carregadas com os metais apresentam um aumento na intensidade da banda de água 3632 cm⁻¹ e 3458 cm⁻¹ para a *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal* contendo chumbo e cádmio, respectivamente, em comparação com as argilas antes do processo de adsorção, resultados similares foram reportadas por Lui et al. (2011).

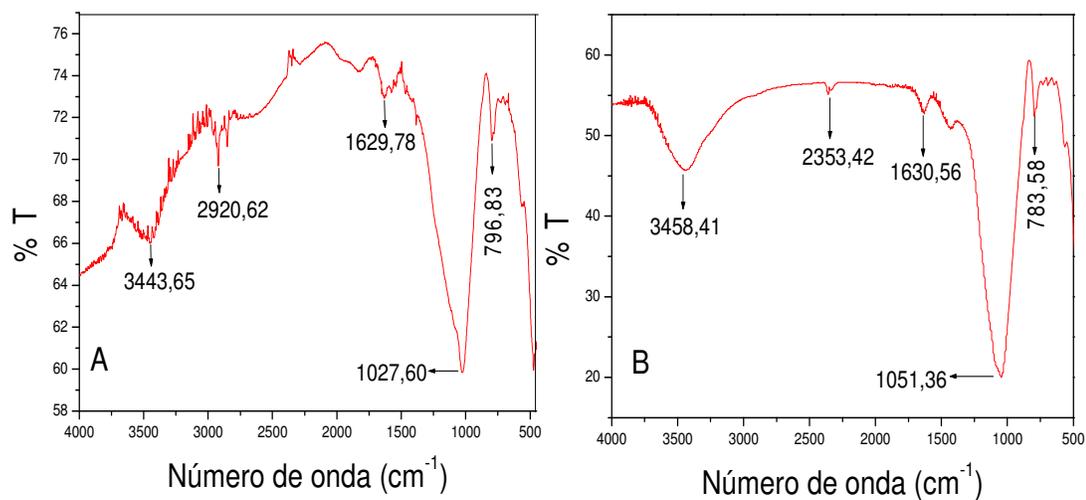


Figura 4- 45 Espectroscopia na região do infravermelho da argila antes (A) *Fluidigel TACal* e após o processo de remoção de (B) chumbo.

Verificam-se nas Figuras 4.45 e 4.45 algumas alterações na intensidade das bandas vibracionais, sem apresentar mudanças significativas nas posições das bandas. Isto sugere que o complexo metal/argila possui um ambiente estrutural microscópico que não é muito diferente da das argilas antes do processo de remoção (ZÜNBL, 2005). A validação destes resultados exige a aplicação de técnicas avançadas estruturais.

5. CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi avaliado o potencial de remoção dos íons de cádmio e chumbo de efluentes aquosos, utilizando como adsorvente alternativo a argila bentonita denominada Fluidigel (modificada química e termicamente) em banho finito e em coluna de leito fixo.

Os resultados obtidos por este trabalho mostram que:

- Com base no exposto, pode-se concluir que o tratamento químico empregado reduziu o pH da dispersão formada, conforme o esperado.
- A partir dos difratogramas de raios X observou-se que efetivamente se tem uma resposta ao tratamento ácido e térmico das esmectitas, ou seja, o espaçamento basal $d_{(001)}$ expande com o tratamento ácido e contrai após a calcinação a 750 °C, indicando que os tratamentos ocasionam mudanças nas camadas das argilas.
- A partir das análises térmicas foram verificadas perdas de massa nas faixas esperadas de temperatura para argilas que passaram por transformações sódicas, e determinou-se a temperatura de 750 °C como sendo a temperatura de calcinação das amostras.
- Por meio das micrografias, observou-se que as argilas apresentam tamanho, forma e características de argilas bentonitas, contendo macroporos em sua forma comercial.
- O valor da CTC obtido encontra-se na faixa apresentada por argilas deste tipo, reduzindo com o tratamento químico e térmico.
- Os resultados dos testes cinéticos indicaram que a sorção dos íons cádmio pelas argilas *Fluidigel TA* (tratada quimicamente) e *Fluidigel TACal* (tratada térmica e quimicamente) é rápida, sendo necessário um tempo mínimo 150 min e de 250 min para alcançar o equilíbrio, respectivamente. Enquanto que para o chumbo foi de 250 min na *Fluidigel TA* e de 300 min na *Fluidigel TACal*.
- Os resultados não são significativos ao nível de remoção do cádmio com a argila *Fluidigel TACal*.
- Os resultados mostram que a argila Fluidigel tratada com ácido e calcinada pode ser usada como adsorvente alternativo na remoção de íons Pb(II), devido a sua alta disponibilidade, baixo custo e boas propriedades de adsorção.

- O estudo termodinâmico indicou que a capacidade máxima adsorvida na remoção do cádmio pela argila *Fluidgel TA* não cresce com o aumento da temperatura de processo. No caso do chumbo o processo de adsorção é endotérmico e as interações entre as duas argilas estudadas e as soluções de chumbo ocorreram de forma espontânea.
- A partir do estudo de dessorção em sistema estático concluiu-se que os melhores eluentes empregados para a dessorção do cádmio na argila tratada com ácido foram NaCl e EDTA, sendo para o chumbo HCl e CaCl₂. No caso da argila *Fluidgel TACal* os eluentes para a dessorção do chumbo foram HCl e CaCl₂, sendo o HCl o de melhor resultado na argila *Fluidgel TACal* que o CaCl₂. Todavia, o HCl não foi utilizado no estudo de dessorção em sistema dinâmico devido ao ataque que este ácido provoca na estrutura das argilas.
- Testes preliminares foram realizados com a argila *Fluidgel TA* observando-se que esta argila não pode ser utilizada em sistema dinâmico, visto que em contato com as soluções de chumbo ou cádmio adsorvem grande quantidade de água, expandindo o volume do leito e desfolhando suas lâminas que se dissolvem e se dispersam com o fluxo e são arrastradas através da coluna.
- A partir das curvas de ruptura obtidas nas diferentes vazões, verificam-se os diferentes comportamentos, indicando a forte influência da vazão nas resistências difusionais.
- O estudo de parâmetros de transferência de massa, assim como as curvas de ruptura indicam que a vazão de operação mais adequadas foi 1 mL/min, apresentando um valor baixo de comprimento da ZTM (3,413), bem como uma baixa resistência à transferência de massa para a remoção de chumbo pela argila *Fluidgel TACal*.
- A remoção de cádmio pela argila *Fluidgel TACal* em sistema dinâmico é muito baixa, confirmando os resultados obtidos em sistema estático, concluindo-se que a remoção deste metal por esta forma desta argila não se mostra promissora.
- A partir dos resultados, verificam-se os diferentes comportamentos das curvas de rupturas para os três ciclos, onde se pode observar que a maior resistência à transferência de massa foi obtida no último ciclo, com uma baixa remoção. O tempo de ruptura (t_b) manteve-se em torno 800 min para os dois primeiros ciclos.
- Verifica-se a partir dos resultados dos difratogramas DRX das argilas *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal* contaminadas com cádmio e chumbo, que o processo de remoção destes metais causou diminuições na distância basal d_{001} .

- A partir da análise da composição química pode-se observar que com a adsorção de cádmio e chumbo, houve uma redução da quantidade de cátions Ca^{2+} e K^{+} e desaparecimento dos cátions Na^{+} causada pela troca catiônica do processo.
- As amostras das argilas *Fluidgel TA* e *Fluidgel TACal* contaminadas com chumbo e cádmio, caracterizadas usando a análise de EDS com mapeamento, indicam uma distribuição uniforme das espécies Pb e Cd na superfície das argilas, não apresentando seletividade de qualquer cátion para sítios específicos ou precipitados destes metais.

Dando continuidade ao estudo do processo de adsorção de metais pesados em argilas, tem-se as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- Avaliar o potencial de remoção de outras argilas bentonitas.
- Estudar a adsorção de outros metais, tais como os metais nobres.
- Desenvolvimento de um modelo de transferência de massa entre fases, orientados a obter uma correta representação da descontinuidade da superfície do sólido adsorvente.
- Projeto de equipamento em escala industrial para a remoção de metais pesados em efluentes industriais.

6. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABDA, M.; GAVRA, Z.; OREN, Y. Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrodes: column effects. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, p. 734-739, 1991.

ABREU, S. F. *Recursos Minerais do Brasil*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., 1973.

ABREU DE OLIVEIRA, F. *Estudo dos argilominerais da formação Piranema-RJ e seu possível significado paleoclimático*. Rio de Janeiro: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2008. 98 p.

ABO-FARHAA, S.A., ABDEL-AALA, A. Y. ASHOUB, I.A., GARAMONA, S. E. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 190-194, 2009.

ADEBOWALE, K.O., UNUABONAH, E.I., OLU-OWOLABIA, B.I. Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on tripolyphosphate-modified kaolinite clay. *Chemical Engineering Journal*, v. 136, p. 99-107, 2008.

AHMED, S., CHUGHTAI, S., KEANE, M.A. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na---Y zeolite. *Separation and Purification Technology*, v. 13, p. 57-64, 1998.

AHMEDNA, M., W.E. MARSHALL, A.A. HUSSEINY, R.M. RAO AND I. GOKTEPE, The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals, *Water Res*, v. 38, p. 1062-1068, 2004.

ALKIRE, P.; NG, P. K. Studies on flow-by electrodes having perpendicular directions of current and electrolyte flow. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, v. 124, p. 1220-1227, 1997.

ALLOWAY, B.J., AYRES, D.C. *Chemical principles of environmental pollution*. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1993, 191p.

ALMEIDA NETO, A.F. 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. Caracterização e Avaliação de Argilas Como Adsorventes Na Remoção e Eluição de Íons de Cobre e Mercúrio Em Diferentes Sistemas. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campina, 2011, 164p. Dissertação (Doutorado).

ALMEIDA NETO, A.F., VIEIRA, M.G.A., SILVA, SILVA, M.G.C. Cu(II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. *Mat. Res.*, v. 15, p. 114-124, 2012.

ALVAREZ, M.T., CRESPO, C., MATTIASSON, B. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere*, v.66, p. 1677-1683, 2007.

SDIRI, A., HIGASHI, T., HATTA, T., JAMOSSI, F., TASE, N. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*. v. 172, p. 37-46, 2011.

ARAÚJO, S.C.; KAWANO, Y.; WIEBECK, H.; BATISTA, M.S. Identificação de poliamida reciclada utilizando espectroscopia no infravermelho. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 5^o, Águas de Lindóia, 1999. São Paulo, AB Pol, p. 565-566, 1999.

ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada, *scientia Plena*, v. 5, n. 12, 2009.

APIRATIKUL, R., PAVASANT, P. Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash. *Chem. Eng. J.*, v. 144, p.245-258, 2008.

BABEL, S., KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials* v. 28, p.219-243, 2003.

BACCAN, N.; CADORE, S. *Introdução à espectrometria de adsorção atômica*. Apostila. Campinas: UNICAMP, 1993, 79 p.

BALSAMOA, M., NATALEA, F.D., ERTO, A., LANCIAA, A., MONTAGNAROB, F., SANTOROB, L. Cadmium adsorption by coal combustion ashes-based sorbents—Relationship between sorbent properties and adsorption capacity, *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, p. 371-378, 2011.

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.

BARROS, M.A.S.D., AROOYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F. Problemas ambientais con soluciones catalíticas, CYTED - Ciencia y Tecnología para el desarrollo, 1º Edición, Madrid, España, 2001. P. 185.

BAYHAN, Y.K., KESKINLER, B. , CAKICI, A. , LEVENT , M., AKAY,G. Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces cerevisiae* using cross-flow micro-filtration, *Water Res.*, v.35, p. 2191–2200, 2001.

BERTAGNOLLI C, KLEINÜBING SJ, SILVA MGC. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Applied Clay Science.*, v. 53, p. 73–79, 2011.

BLUE, L.Y., VAN AELSTYN, M.A., MATLOCK, M., ATWOOD, D.A. Low-level mercury removal from groundwater using a synthetic chelating ligand. *Water Research*, v. 42, p. 2025-2028, 2008.

BRADLEY, W. F., GRIM, R.E. *Am. Miner*, v. 36, p. 182, 1951.

BRESCIANI FILHO, E. *Emprego do chumbo e zinco e suas ligas*. São Pablo: ABM, 1974
CADMIUM CONFERENCE, Miami, Florida, 3-5 February, 1981, London, Cadmium Association, p 64-68.

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

CARDOSO, L.M.N., CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos. CRA, vol.6. Salvador: NEAMA, 2001.

CASQUEIRA, R.G., TOREM, M.L., KOHLER, H.M. The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. *Minerals Engineering*, v.19, p. 1388-1392, 2006.

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

CHARERNTANYARAK, L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, v. 39, p. 135-138, 1999.

CHAARI, I., FAKHFAKH, E., CHAKROUN, S., BOUZID, J., BOUJELBEN, N., FEKI, M., ROCHA, F., JAMOSSI, F. Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. *Journal of Hazardous Materials*. v. 156, p.545-551, 2008.

CHEN, R., McKEEVER, S. W. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. Singapore: World Scientific, 1997.

CHEN, Q., LUO, Z., HILLS, C., XUE, G., TYRER, M. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water research*, v. 43, p. 2605 – 2614, 2009.

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.

CHRISTIDIS, G.E., SCOTT, P.W., DUNHAM, A.C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science*. v.12, p. 329-347, 1997.

COSTA, C.A. 1998. Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativo. Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 64 p.

CÓTICA LF, FREITASA VF, SANTOSA IA, BARABACHB M, ANAISSIB FJ, MIYAHARAB RY, SARVEZUKC PWC. Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterization, and thermal stability. *Applied Clay Science*, v. 51, p. 187-191, 2011.

CSÉFALVAY, E., PAUER,V., P. MIZSEY, P. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, v.240, p. 132–142, 2009.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução n 357, Cap. IV, Art. 34, 2005. 23 p.

DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

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.

DENG, L.P., SU, Y.Y., SU, H., WANG, X.T., ZHU, X.B. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophorafascicularis*. *J. Hazard. Mater*, v. 143, p. 220-225, 2007.

DIDI, A.M., MAKHOUKHI, B., AZZOUZ, A., VILLEMIN, D. Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Applied Clay Science*. v.42, p. 336–344, 2009.

DING, X.Y., HE, Z.,H; FROST, R. L. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p. 116-120, 2004.

DIMITROVA, S. V. Metal sorption on blast-furnace slag. *Water Research*, v. 30, p. 228 -232, 1996.

EBNESAJJAD, S., EBNESAJJAD, C. *Surface treatment of Materials for Adhesion*. New York: William Andrew Publishing, 2006.

ECKENFELDER W. *Industrial water pollution control*.2 ed., 1989.

EISLER, R. *Handbook of chemical risk assessment: health hazards to humans, plants and animals*. New York: Lewis Publishers., v.1, 2000, p. 1-43.

EL-KAMASHA, A.M., ZAKIA, A.A., ABED, M. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. *Journal of Hazardous Material*, v. 127, p. 211-220, 2005.

ELOUSSAIEF, M., BENZINA, M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. v.178,p.753-757, 2010.

EREN, E., AFSIN, B., ONAL, Y. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 16, p. 677–685, 2009.

FARINELLA, A., N. V., MATOSA, G. D., LEHMANN, E. L., ARRUDA, M. A.Z., Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment.. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 1007-1012, 2008.

FELLENBERG, G. *Introdução aos problemas de poluição ambiental*. São paulo: Ed. Pedagógica e Universitaria Ltda,1980.

FERNÁNDEZA, Y., MARAÑÓN, E., CASTRILLÓN, L., VÁZQUEZA, I. Removal of Cd and Zn from inorganic industrial waste leachate by ion exchange. *Journal of Hazardous Materials*, v. 126, p. 1-3, 2005.

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

FU, F.L., ZENG, H.Y., CAI, Q.H., QIU, R.L., YU, J., XIONG, Y. Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant. *Chemosphere* v. 69, p. 1783-1789, 2007.

FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.

GABRIEL, J., VOSAHL, J., BALDRIAN, P. Biosorption of Cadmium to mycelial pellets of wood rotting fungi. *Biotechnology Techniques*, v.10, p. 345–348, 1996.

GHANI, A., ELCHAGHABY, N.T. Influence of operating conditions on the removal of Cu, Zn, Cd and Pb ion from wastewater by adsorption. *International journal of Environmental Science and Technology*. v.4, p.451-456, 2007.

GESAMP (1984) IMO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UM/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution: Report of the Fourteenth Session, Viena, 26-30 March, 1984, Vienna, International Atomic Energy Agency (Reports and Studies No 21).

GEANKOPLIS, C.J., Procesos de transporte y operaciones unitarias. Compañía Editorial continental, ed 2, 830p., México, 1995

GHOSHA, P., SAMANTAA, A.M., RAY., S. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*, v.266, p. 213-217, 2011.

GEANKOPLIS, C.J. 1993. Transport Processes and Unit Operations. 4^a ed., EUA, PTR Prentice Hall.

GOMEZ, J.G., GARCIA, A.M., DIEZ, M.A.D., GARCIA, C.G., REY, E.S. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl₂, Appl. Surf. Sci, v.252, p5976–5979, 2006.

GRIM, R.E. *Applied Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 1962, 422p.

GRIM, R.E. *Clay Mineralogy. 2nd Edition*. New York: McGraw-Hill, 1968, 596p.

GUO Z, XU Y, SHI K, TANG Y, WU W, TAO Z. Eu(III) adsorption/desorption on Na-bentonite: Experimental and modeling studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 339, p. 126-133, 2009.

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

GUPTA, S.S., BHATTACHARYYA K.G. Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly (oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *J Hazard Mater*, v.128, p. 247, 2005.

GUPTA, V.K., JAIN, C.K., ALI, I., SHARMA, M., SAINI, V.K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water Res*, v. 37, p. 4038, 2003.

HOLAN, Z.R., VOLESKY, B. Accumulation of cadmium, lead and nickel by fungal and wood biosorbents. *Applied Biochemistry Biotechnology*, v.53, p.133–146, 1995.

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, 23p. Dissertação (Mestrado).

HUANG R., WANG B, YANG B, ZHENG D, ZHANG Z. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto HACC–bentonite, *Desalination*, v. 280, p. 297-304, 2011.

IBANEZ, J., ESPARZA, M.H.,SERRANO, C., INFANTE, A.F., SINGH, M.M. *Environmental Chemistry*. Fundamentals. Springer Science, 2007.

INGLEZAKISA, V.J., STYLIANOU, M.A., GKANTZOUA, D., LOIZIDOUA, M.D. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination*, v.210, p. 248-256, 2007.

JÄRUP, L., BERGLUND, M., ELINDER, C. G., NORDBERG, G., VAHTER, M. Health Effects of Cadmium Exposure. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, v. 24, p.1-51, 1998.

JUSOH, A., SHIUNG, L.S., ALI, N., NOOR, M.J.M.M. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination*, v. 206, p. 9-16, 2007.

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., DONATB, R. Adsorption behavior of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite. *Desalination*, v.249, p. 123-129, 2009.

KHELIFA, A., MOULAY, S., NACEUR, A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electro flotation technique. *Desalination*, v. 181, p. 27-33, 2005.

KIM, Y.H., YOO, Y.J., LEE, H.Y. Characteristic of lead adsorption by Undariapinnatfida. *Biotechnology Letters*, v. 17, p. 345–350, 1995.

KIRSCH, H., PADBERG, W., SHOLZ, A., & SHOLZ, A., & ZIMMERMAYER, G. (1982) Cadmium emissions from coal-fired power plants. Proceedings of the 3rd International.

KOCAOBA, S. Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 488-496, 2007.

KOMADEL, P., SCHMIDT, D., MADEJOVA, J., CICEL, B. Alteration of smectites by treatments with acid and sodium carbonate solutions. *Appl. Clay Sci.* v. 5, p.113–122, 1990.

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

L DE PABLO., LOURDES, C. M., MOHAMED, A. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*., v. 171, p. 1276-1286, 2011.

LANDABURU-AGUIRRE, J., GARCÍA, V., PONGRÁCZ, E., KEISKI, R.L. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments. *Desalination*, v. 240, p. 262-269, 2009.

LEYVA-RAMOS, R., RANGEL-MENDEZA, J. R., MENDOZA-BARRONA, J., FUENTES-RUBIO, L., GUERRERO-CORONADO, R. M. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science and Technology*, v. 356, p. 205-211, 1997.

LIU, Z., AZHAR, UDDIN., SUN, Z.. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 79, p. 1013– 1016, 2011.

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.

LYNCH, J. *Physico-chemical analysis of Industrial Catalysts*. Paris: Editions Technip, 2003.

LOEHMAN, R. E. *Characterization of Ceramics*. Butterworth- Heineman, 1993, p. 121.

LOW, KS., LEE, CK. Cadmium uptake by the moss, *Calymperes delessertii*, Besch. *Bioresource Technology*, v.38, n 1, p. 1-6, 1991.

MCCABE, W. L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. *Unit operations of Chemical Engineering*. 5^a Edition, McGraw Hill, 1993, 1154p.

MADEJOVÁ J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 2003; 31 (1), 1-10.

MADEJOVA, J., ARVAIOVA, B., KOMADEL, P. FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu²⁺, Cd²⁺, and Li⁺ montmorillonites, *Spectrochim. Acta A*, v.55, p. 2467-2476, 1999.

MANNHEIMER, W.A. *Microscopia dos Materiais*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços editoriais, 2002.

MANOHAR, D.M., KRISHNAN, KA., ANIRUDHAN, T.S. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay. *Water Research*, v. 36, p.1609-1619, 2002.

MATLOCK, M.M., HOWERTON, B. S., HENKE, K. R., ATWOOD, D. A. A pyridine-thiol ligand with multiple bonding sites for heavy metal precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 8, p.55-63, 2001.

MADUABUCHIA, M.U., NZEGWUA, C.N., ADIGBAA, E.O., ALOKEA, R.U., EZOMIKEA, C.N., OKOCHAA, C.E., OBIA, E., ORISAKWE, O.E. Lead and cadmium exposures from canned and non-canned beverages in Nigeria: A public health concern. *Science of The Total Environment*, v. 366, p. 621-626, 2006.

MATA, Y.N., BLÁZQUEZ, M.L., BALLESTER, A.F. GONZÁLEZ, J.A. Studies on sorption, desorption, regeneration and reuse of sugar-beet pectin gels for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, v.178, p. 243–248, 2010.

MIRBAGHERI, S.A., HOSSEINI, S.N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination* v.171, p. 85- 93, 2005.

MONDAL, M. K. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p.3266-3271, 2009.

MORONTA, A. Catalytic and adsorption properties of modified clay surface. In: *Clay surface*, ed. F. Wypych., K.G. Satyanarayana., Elsevier B. V, The Netherlands, v. 1, 324p, 2004.

MURRAY, H. H., *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. USA: Elsevier B.V, 2006.

NADAROGLU, A. H., KALKANB, E., DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, v. 251, p. 90-95, 2010.

NEIKOV, O.D., NABOYCHENKO, S.S., DOWSON, G. *Handbook of non-ferrous metal powders*. Technologies and Applications. First Ed. Amsterdam: Elsevier., 2009.

NETZERA, A., HUGHES, D. E. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. *Water Research*, v. 18, p. 927-933, 1984.

NGUETNKAM, J.P., KAMGA, R., VILLIÉRAS, F., EKODECK. G.E., RAZAFITIANAMAHARAVO, A., YVON, J. Alteration of cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents. *Applied Clay Science*, v. 52, p. 122-132, 2011.

NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metal. *Nature*, v. 333, p.134-139, 1988.

NRIAGU, J.O. The rise and fall of leaded gasoline, *The Science of The Total Environment*, v. 92, p.13-28, 1990.

NOVAKOVIĆA T, ROŽIĆA L, PETROVIĆA S, ROSIĆB A. Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments. *Chemical Engineering Journal*, v 137, p. 436-442, 2008.

OLIVEIRA, L., FRANCA, A.S., ALVES, T.M., ROCHA, S.D.F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *J. Hazard. Mater*, v. 155, p. 507-512, 2008.

ÖLMEZ, T. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electro coagulation using response surface methodology. *J.Hazard.Mater*, v.162, p. 1371 -1378, 2009.

OUBAGARANADIN, J.U. K., MURTHY, Z.V.P. Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu (II) on a clay containing montmorillonite. *Applied Clay Science*, v.50, p. 409-413, 2010.

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

PARGA, J.R., COCKE, D.L., VALENZUELA, J.L., GOMES, J.A., KESMEZ, M., IRWIN, G., MORENO, H., WEIR, M. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *J. Hazard. Mater*, v. 124, p. 247-254, 2005.

PARKER, A., RAE, J.E. *Environmental Interactions of clays*. New York: Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 1998, 271p.

PAVASANT, P., APIRATIKUL, R., SUNGKHUM, V., SUTHIPARINYANONT, P., WATTANACHIRA, S., MARHABA, T.F. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpalentillifera*. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 2321 -2329, 2006.

PEREIRA, KEBLERSON RICARDO DE OLIVEIRA. *Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofé na obtenção de argilas organofílicas e ativadas*. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2008. p. 139, 2008.

PRAKASH, K., RAKSH, V.J., THIRUMALESHWARA, S.G.B. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.34, p.1140-1448, 1995.

PURANIK, P., PAKNIKAR, K.M. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptovercilliumcinnamoneun* waste biomass. *Journal of Biotechnology*, v.55, p. 113–124, 1997.

QUANYUAN, C., ZHOU, L., COLIN, H., GANG, X., MARK, T. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Research*, v. 43, p. 2605-2614, 2009.

QUESLATI, W., BEM RHAIEH, H., KARMOUS, M.S., NAAMAN, A.B. Study of the structural evolution and selectivity of Wyoming montmorillonite in relation with the concentration of Cu^{2+} and Ni^{2+} . *Z. Kristallogr.*, v. 23, p. 425-429, 2006.

REED, S. J. B.. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, New York, Cambridge University Press, 1996, 201 p.

ROBARDS, K., WORSFOLD, P. Cadmium: Toxicology and analysis, *Analyst*, v. 116, p. 549–570, 1991.

RHODES CN, BROWN DR. Structural characterisation and optimisation of acid-treated montmorillonite and high-porosity silica supports for ZnCl_2 alkylation catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. V.* 88, p. 2269-2274, 1992.

RUPP, M.T.C. *Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos*. Rio de Janeiro: COPPE/UFR, 1996. Dissertação (Doutorado).

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

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

SH Aidan, N.H., ElDemerdash, U., Awad, S. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using fixed-bed ion exchange column technique. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.43, p.40-45, 2012.

Salomons, W., Fostner, U., Mader, P. *Heavy Metals problems and solutions*. Springer-Verlag, Berlin-New York, 1995, 33-52p.

Santos, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, v.1-3, 1989.

Santos, C.P.F. Dos.; D.M.A. Melo.; M.A.F. Melo.; E.V. Sobrinho. "Caracterização e Usos de Argilas Bentonitas e Vermiculitas para Adsorção de Cobre (II) em Solução", *Cerâmica*, v. 48, 2002.

Sanchez, G.A., Ayuso, A. E., De Blas, J. O. Sorption of heavy metals from industrial wastewater by low-cost mineral silicates. *Mineralogical Society Electronic Journals*, v. 34, p. 469, 2002.

Sebok C.F. Avaliação de remoção mono e multicomponente de Cu, Zn e Ni em argila bentonita. Campinas: Universidade Federal de Campinas, UNICAMP, 2007. Dissertação (Mestrado)

Shafaei, A., Rezayee, M., Arami, M., Nikazar, M. Removal of Mn^{2+} ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process. *Desalination*, v.260, p. 23-28, 2010.

Sharma, Y.C. Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, p. 64-68, 2008.

Singh, A., Kumar, D., Gaur, J.P. Removal of Cu(II) and Pb(II) by *Pithophora oedogonia*: Sorption, desorption and repeated use of the biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, p. 1011-1019, 2008.

Silva, A. R. V., Ferreira, H. C., Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2, p. 26-35, 2008.

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

SOUZA, R. S.; el DIDI, H. S.; da SILVA, M. G. C. Removal of benzene from aqueous solution using raw red mud. *Chemical Engineering Transactions*, v.24, p. 1225-1230, 2011.

SUÁREZ, B.M., FLORES, G.L.V., RODRIGUEZ, M.A, POZAS, J.M. Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties. *Applied Clay Science*, v.10, p. 247-258, 1995.

SURAJ, G., LYER C.S.P., LALITHAMBIKA, M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science*, v. 13, p. 293-306, 1998.

SUD, D., MAHAJAN, G., KAUR, M. P. Bioresource Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Technology*, v. 99, p. 6017–6027, 2008

STOEPLER, M. *Hazardous metals in the environment*. Netherlands: Elsevier Science B. V., v. 12, 1992, p. 117-219.

SVAROVSKY, L. *Powder Testing Guide: Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders*. Amsterdam: Elsevier Applied Science, 1987.

TOMIĆ ZP, VESNA P.L, BABICC B.M, ROGAND JR, MAKRESKIE P. Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac Serbia. *Spectrochimica Acta Part A*. 2011; 82, 389-395.

TRAN, H.H., RODDICK, F. A., O'DONNELL, J.A. Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions—I. adsorption and kinetics. *Water Research*, v.33, p. 2992-3000, 1999.

TÜNAY, O., KABDASLI, N.I. Hydroxide precipitation of complexed metals, *Water Research*, v.28, p.2117–2124, 1994.

TUREKIAN, K.K. The fate of metals in the oceans. *Geochemical Cosm.*, v. 41, p. 1139-1144, 1977.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 14/02/2011.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. (1994), Preparação à nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. (Tese de Doutorado).

VALENZUELA-DÍAS, F. R.; SOUZA SANTOS, P; SOUZA SANTOS, H. A importância das argilas industriais brasileiras. *Química Industrial*, v. 44, p. 31-37, 1992

VELDE, B. *Composition and Mineralogy of Clays: Origin and Mineralogy of Clays, Clays and the Environment*, Ed. B. Velde, Springer, Berlin, 1995.

VIEIRA, M.G.A., ALMEIDA NETO, A.F., GIMENES, M.L., DA SILVA, M.G.C. 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., GIMENES, M. L., SILVA, M. G. C. 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.

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

WANGA, S., Donga, Y. , Heb, M., Chena, L., Yua, X. Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb (II) from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, v. 43, p. 164-171, 2009.

WENTWORTH, C.K. A scale of grade and class terms for classic sediments. *J. Geol.*, v. 30, p. 377–392, 1922.

YANAGISAWA, H., MATSUMOTO, Y., MACHIDA, M., 2010. Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* v.256, p.1619-1623, 2010.

YONG, R. N., Mohamed, A., Warkentin, B. Principles of contaminant *Transport in Soils*. 2 ed. Amsterdam –Netherlands: Elsevier Science B.V, 1996.