

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM**

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE BENTONITAS NACIONAIS:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE ADSORÇÃO**

por

Alexis Bionel Tejedor De León

Orientador: Prof. Jorge Rubio, DIC, Ph.D

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2002

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM**

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE BENTONITAS NACIONAIS:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE ADSORÇÃO**

por

**Alexis Bionel Tejedor De León
Engenheiro de Minas, Mestre em Engenharia**

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre, 2002

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa – Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Peres Bergman

Prof. Dr. Juan Antonio Altamirano Flores

Prof. Dr. Adão Benvindo da Luz

Profa. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

A Argelis, minha esposa,
a meus filhos:
Alexis, Alexi e Alejandra,

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas às pessoas e instituições que, na forma de orientação, auxílio e estímulo foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Especialmente a:

- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura e pela qualidade dos recursos humanos e físicos oferecidos, ao longo de toda a minha formação universitária;
- Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, apoio técnico e amizade surgida de longa data. Pela confiança depositada no trabalho, seu interesse e empenho em manter unida a equipe de pesquisadores e auxiliares do LTM;
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido;
- À Universidad Tecnológica de Panamá, Centro Regional de Veraguas pelo vínculo empregatício e pela confiança depositada;
- À Universidade de Nevada, Reno - EUA pela receptividade e infra-estrutura em termos da facilidade de utilização do equipamento de microscopia de força atômica;
- À Empresa Bentonite Union do Nordeste S.A, por intermédio da Empresa Kelcosul S.A., pelo fornecimento das amostras de bentonitas;
- Ao Doutor Professor Juan Antonio Altamirano Flores pela orientação na realização dos ensaios de caracterização por difração de Raios – X;
- À Dra Guelsa Englert pelo apoio e orientação na obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura e nos estudos de microscopia de força atômica;

- Às várias dependências acadêmicas da UFRGS, os Laboratórios de Materiais Cerâmicos, Polímeros, Metalurgia Física – PGEMM – , pela receptividade e infra-estrutura em termos da caracterização física e mineralógica das bentonitas;
- À Silvia Dos Santos Garcia do Laboratório de Geoquímica Ambiental da UFRGS, pelo auxílio nas análises de sulfetos;
- À Deise Calsing pela ajuda nas análises de metais pesados residuais no efluente tratado pelo REFA;
- Aos colegas, amigos e professores do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental pelas contribuições técnicas, companheirismo e ambiente de trabalho;
- À sempre colega Cristina Alfama Costa pelos esclarecimentos oferecidos e pelas atinadas contribuições dadas;
- Ao Adilson Klippel dos Santos pelas facilidades oferecidas na realização dos ensaios na empresa Metalúrgica Meteoro Ltda. de Gravataí;
- À Denise Gulart Nunes e ao Carlos Eduardo dos Santos, meu grato e eterno agradecimento e reconhecimento pelas atividades realizadas durante seus estágios de iniciação científica, que foram essenciais no desenvolvimento da fase experimental deste trabalho;
- Aos meus pais, Paulita (*in memoriam*) e Negro (*in memoriam*), meu profundo reconhecimento à compreensão, ao estímulo para os estudos e ao carinho que souberam demonstrar, aos quais é dedicado esta tese.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Objetivos gerais	3
1.2. Objetivos específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Metais pesados em efluentes industriais.....	5
2.2. Tratamento de efluentes via adsorção	6
2.3. Materiais adsorventes convencionais e alternativos	8
2.3.1. Resinas de Troca Iônica (RTI) e Carvão Ativado (CA)	8
2.3.2. Materiais adsorventes alternativos	9
2.4. Argilominerais 2:1 como materiais adsorventes	10
2.4.1. Capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais	11
2.5. Materiais argilosos: grupo da esmectita	13
2.6. Bentonitas	16
2.6.1. Bentonitas expansíveis e não expansíveis	16
2.6.2. Depósitos de bentonitas da Paraíba	17
2.6.2.1. Métodos de lavra e beneficiamento	19
2.7. Caracterização dos argilominerais	20
2.7.1. Área superficial e capacidade de troca catiônica	21
2.7.2. Análise térmica diferencial.....	22
2.7.3. Difração de Raios X	22

2.7.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
2.7.5. Microscopia de força atômica (MFA)	23
2.8. Modificação estrutural das bentonitas	23
2.9. Aspectos da adsorção de polímeros flocculantes em argilominerais	26
2.9.1. Polímeros anfóteros	27
2.9.2. Polímeros catiônicos.....	27
2.9.3. Polímeros aniônicos	28
2.10. Processos de adsorção e separação sólido/líquido.....	29
2.10.1. Flotação de partículas sorventes (FPS).....	30
2.10.2. Adsorção em leitos fluidizados	30
2.10.3. Reatores otimizados de adsorção e separação sólido/líquido.....	31
2.11. Disposição final dos adsorventes exaustos.....	31
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1. Materiais e métodos	33
3.1.1. Material argiloso.....	33
3.1.2. Reagentes.....	33
3.1.3. Equipamentos	34
3.2. Métodos	34
3.2.1. Caracterização das bentonitas	34
3.2.1.1. Difractometria de Raios X.....	34
3.2.1.2. Microscopia de força atômica.....	35
3.2.1.3. Análise térmica	36
3.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura	37
3.2.1.5. Determinação do potencial Zeta.....	37
3.2.1.6. Distribuição de tamanho de partículas.....	37
3.2.1.7. Caracterização mineralógica.....	37

3.2.1.8. Determinação da área superficial e capacidade de troca catiônica.....	37
3.2.2. Modificação estrutural das bentonitas	38
3.2.2.1. Homoionização	38
3.2.2.2. Intercalação.....	38
3.2.3. Estudos de adsorção e dessorção.....	39
3.2.3.1. Estudo da cinética da adsorção de íons cobre.....	42
3.2.3.2. Estudo de adsorção de íons cobre em flocos poliméricos	43
3.2.3.3. Estudos de adsorção – floculação contínua e separação sólido/líquido	44
3.2.3.4. Estudos de adsorção de ânions	49
4. RESULTADOS E DISCUSÃO	51
4.1. ESTUDOS DE INTERCALAÇÃO E DE CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS	51
4.1.1. Estudos de intercalação com fenantrolina	51
4.1.2. Estudos de caracterização.....	57
4.1.2.1. Difração de Raios X.....	57
4.1.2.2. Área superficial.....	58
4.1.2.3. Microscopia de força atômica (MFA)	59
4.1.2.4. Análise termogravimétrica (ATG).....	67
4.1.2.5. Análise termodiferencial (ATD).....	73
4.1.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	75
4.1.2.7. Potencial Zeta	79
4.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO	81
4.2.1. Efeito do pH do meio na adsorção de íons cobre	81
4.2.2. Cinética da adsorção de íons cobre	83
4.2.3. Isotermas de adsorção de íons cobre	86
4.2.3.1. Adsorção e espaçamento basal	88

4.2.3.2. Mecanismos de adsorção	89
4.2.4. Estudos de dessorção	90
4.2.5. Estudos de adsorção de íons cobre em flocos poliméricos.....	92
4.2.6. Estudos de adsorção de íons zinco e níquel.....	97
4.3. ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DE SEPARAÇÃO SÓLIDO/LÍQUIDO CONTÍNUA SEMIPILOTO	100
4.4. EFLUENTE INDUSTRIAL	104
4.5. CONSIDERAÇÕES SOBRE A DISPOSIÇÃO FINAL DO ADSORVENTE EXAUSTO	107
4.6. AVALIAÇÃO TÉCNICO - ECONÔMICA PRELIMINAR.....	111
5. CONCLUSÕES	115
6. TRABALHOS FUTUROS.....	117
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
8. ANEXOS	129

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – Especificação de metais em solução aquosa	7
FIGURA 2 - Esquemática da reação elementar no processo de troca iônica	8
FIGURA 3 – Localização das jazidas de bentonita no Estado da Paraíba.....	18
FIGURA 4 - Fluxograma de obtenção de bentonita comercial.	20
FIGURA 5 – Dessorção de numerosas moléculas de água da superfície da argila durante a adsorção de polímeros flocculantes (Theng, 1982)	29
FIGURA 6 – Desenho e dimensões do REFA, em destaque o desenho do difusor.	44
FIGURA 7 - Fotografia do REFA detalhando a camada filtrante de argila expandida na parte superior do reator.	46
FIGURA 8 – Fotografia do esquema de montagem do REFA, tratando 200 e 800 L de efluente	47
FIGURA 9 – Quantidade de OF intercalada nas bentonitas em função do pH e esquematização da estrutura da argila intercalada	52
FIGURA 10 - Modelo de estruturação espacial proposto para a bentonita pilarizada - FENAN.	56
FIGURA 11 - Difratoograma da bentonita obtido por Difração de Raios – X.....	57
FIGURA 12 - Difratoograma de caracterização mineralógica	58
FIGURA 13 - Imagem (3D) de Microscopia de Força Atômica, no modo contato, da bentonita sódica comercial (BRASGEL)	60
FIGURA 14 - Micrografia MFA de arestas de lamelas da BENTOCAL.....	61
FIGURA 15 - 3D MFA micrografia da BENTOCAL.	62
FIGURA 16 - Micrografia MFA da seção transversal da BENTOCAL.....	63
FIGURA 17 - Imagem microtopográfica tridimensional da FENAN obtida por Microscopia de Força Atômica (MFA)	63
FIGURA 18 - Curva de calibração de forças atômicas superficiais da BRASGEL obtidas por MFA.	64
FIGURA 19 - Variação da força atômica superficial resultante em função do tipo de bentonita: (1) Bentonita sódica. (2) Bentonita homoiônica. (3) Bentonita intercalada. (4) Bentonita intercalada contendo íons cobre adsorvidos. (5) Bentonitas após ensaios de dessorção	65

FIGURA 20 - Termograma da BRASGEL.	68
FIGURA 21 - Termograma da BENTOCAL.	69
FIGURA 22 - Termograma da FENAN.	70
FIGURA 23 - Termograma da FENAN + 6,3 mg.g ⁻¹ de Cu adsorvido.	71
FIGURA 24 - Termograma da FENAN + 63,0 mg.g ⁻¹ de Cu adsorvido.	72
FIGURA 25 - Termograma da FENAN + 5,7 mg.g ⁻¹ ; 5,3 mg.g ⁻¹ e 5,8 mg.g ⁻¹ de Cu, Ni e Zn adsorvidos respectivamente..	72
FIGURA 26 - Curva ATD da BRASGEL	74
FIGURA 27 - Curva ATD da BENTOCAL	74
FIGURA 28 - Curva ATD da FENAN + 5,7 mg.g ⁻¹ ; 5,3 mg.g ⁻¹ e 5,8 mg.g ⁻¹ de Cu, Ni e Zn adsorvidos respectivamente	75
FIGURA 29 - Microfotografia da BRASGEL obtida por MEV.	76
FIGURA 30 - Microfotografia da BENTOCAL obtida por MEV.....	77
FIGURA 31 - Micrografia MEV da FENAN.	78
FIGURA 32 - Espectro de composição química obtida por sonda eletrônica para a FENAN + 5,7 mg.g ⁻¹ ; 5,3 mg.g ⁻¹ e 5,8 mg.g ⁻¹ de Cu, Ni e Zn adsorvidos respectivamente.....	79
FIGURA 33 - Potencial Zeta das bentonitas não tratadas e das modificadas contendo diferentes quantidades de cobre adsorvido.	80
FIGURA 34 - Adsorção de cobre em bentonitas não modificadas e pilarizadas em função do pH.....	82
FIGURA 35 - Cinética de adsorção dos íons cobre em bentonitas não modificadas e pilarizadas.	83
FIGURA 36 - Cinética da adsorção do cobre nas bentonitas pilarizadas e não modificadas ..	84
FIGURA 37 - Curva de acumulação da adsorção de cobre.	86
FIGURA 38 - Adsorção de cobre em FENAN floculada – FENANFLOC, segundo o tipo e concentração de floculante utilizado.....	92
FIGURA 39 - Fotografias dos flocos formados, na floculação com acréscimo gradual de sólidos e floculante. (A) Concentração de sólidos de 4%, (B) Concentração de sólidos de 14%	94
FIGURA 40 - Curva de acumulação da adsorção de cobre na FENAN e na FENANFLOC ..	95

FIGURA 41 - Efeito da concentração de floculante MAFLOC [®] 440-C na adsorção de íons cobre utilizando carvão ativado pulverizado como “ <i>carrier</i> ”.....	96
FIGURA 42 - Adsorção de íons cobre, zinco e níquel adsorvidos separadamente.	97
FIGURA 43 - Adsorção de íons cobre, zinco e níquel adsorvidos simultaneamente.	98
FIGURA 44 – Efeito do tipo de dosagem do floculante MAFLOC [®] 440-C na turbidez residual do efluente tratado... ..	100
FIGURA 45 – REFA: fotografia da zona central (esférica) e esquematização das zonas de adsorção e separação sólido / líquido.....	101
FIGURA 46 – Curvas de “ <i>breakthrough</i> ” obtidas nos ensaios de tratamento do efluente sintético de cobre	102
FIGURA 47 - Unidade REFA instalada na estação de tratamento de efluentes de uma galvanoplastia.....	104
FIGURA 48 – Desenho esquemático da estação de tratamento de efluentes de uma galvanoplastia.....	105
FIGURA 49 – Adsorção de íons níquel de um efluente real pelo REFA	106
FIGURA 50 - Microfotografia da BENTOCAL após calcinação, obtida por MEV.	108
FIGURA 51 - Microfotografias MEV da FENAN com Cu, Ni e Zn adsorvidos, após calcinação	108
FIGURA 52 – Esquematização geral do sistema proposto.	111

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Exemplos de efluentes industriais contendo íons metálicos dissolvidos.	1
TABELA 2 - Processos físico-químicos aplicados ao tratamento de efluentes (Reed <i>et al.</i> , 1997; Clarisse <i>et al.</i> , 1999).	6
TABELA 3 - Estudos recentes referentes à utilização de materiais adsorventes alternativos para o tratamento de efluentes.	10
TABELA 4 - Estudos publicados sobre a remoção de metais e compostos orgânicos em argilominerais.	12
TABELA 5 - Classificação dos argilominerais segundo a sua estruturação (Tebar, 1951; van Vlack, 1973; Bailey, 1971; Kloprogge <i>et al.</i> , 1999)	14
TABELA 6 – Principais tipos de compostos orgânicos que podem ser utilizados na intercalação de argilominerais do tipo 2:1. (Appleton <i>et al.</i> , 1999; Greene-Kelly, 1955; Mercier e Detellier, 1995; Jackson, 1986; Vansant e Uytterhoeven, 1973)	25
TABELA 7 - Compostos orgânicos e concentrações utilizadas nos ensaios de intercalação das bentonitas.	39
TABELA 8 – Critérios de construção do Reator Expandido de Flocos Adsorventes - REFA.	45
TABELA 9 - Variáveis operacionais do REFA.....	49
TABELA 10 - Quantidade – Ac - de OF (mg.g^{-1}) intercalada em função do pH e espaçamento basal $d(001)$	51
TABELA 11 - Disposição lamelar das bentonitas não modificadas e pilarizadas suspensas em meio aquoso.	53
TABELA 12 - Parâmetros indicativos da orientação perpendicular das moléculas de OF entre as lamelas da bentonita.	55
TABELA 13 – Valores dos diâmetros médios das partículas e área superficial das bentonitas.	59
TABELA 14 - Força atômica superficial resultante em bentonitas não modificadas e modificadas.	65
TABELA 15 - Efeito do pH na adsorção de íons cobre em bentonitas modificadas com diferentes compostos orgânicos	81
TABELA 16 - Coeficientes de difusão – D - das bentonitas após adsorção de íons cobre	85
TABELA 17 – Constantes de Langmuir para a adsorção de cobre em bentonitas não modificadas e pilarizadas.	87

TABELA 18 - Valores de acumulação de íons cobre (mg.g^{-1}) em adsorventes alternativos propostos.	88
TABELA 19 - Capacidade de acumulação e espaçamento basal das bentonitas não modificadas e pilarizadas.	89
TABELA 20 - Mecanismos de adsorção envolvidos na adsorção de íons cobre nas bentonitas não modificadas e pilarizadas, em função do pH do meio	90
TABELA 21 - Resultados dos estudos de adsorção/dessorção das bentonitas modificadas..	91
TABELA 22 - Efeito da concentração de sólidos na floculação e no tamanho dos flocos obtidos. Concentração de floculante MAFLOC [®] 440-C, 1 mg.g^{-1}	93
TABELA 23 - Constantes de Langmuir da FENAN e da FENANFLOC em função da concentração de floculante catiônico MAFLOC [®] 440-C	95
TABELA 24 – Constantes de formação de quelatos metálicos (Sillén e Martell, 1971; Aguilar e Cortina, 2000; James e Williams, 1961)	99
TABELA 25 – Adsorção de íons cobre em flocos de bentonitas no REFA. Relação de volumes de efluente sintético, teórico (V_t) e real (V_r) e tempo de saturação do adsorvente (TSA) para diferentes tipos de bentonitas floculadas.	103
TABELA 26 - Remoção de sulfetos em função do tipo de material adsorvente	109
TABELA 27 - Planilha básica de custos para o tratamento de efluentes industriais utilizando o REFA.	112

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

BRASGEL	Bentonita comercializada após tratamento industrial com barilha.
BENOTAL	Bentonita BRASGEL após homoionização com cloreto de cálcio.
FENAN	BENTOCAL após intercalação com ortofenantrolina.
FENANFLOC	Bentonita FENAN na forma floculada.
OF	Ortofenantrolina, composto orgânico utilizado na intercalação da BENTOCAL.
ETIL	BENTOCAL após intercalação com etilenoendiamina.
RTI	Resina de Troca Iônica.
CA	Carvão Ativado.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
MFA	Microscopia de Força Atômica.
ATG	Análise Termo Gravimétrico.
ATD	Análise Termo Diferencial.
FPS	Flotação de Partículas Adsorventes.
REFA	Reator Expandido de Flocos Adsorventes.
3D	Imagem tridimensional.
T-O-T	Tetraedro – Octaedro – Tetraedro
E_{xp}	Grau de expansão no espaçamento basal.
d_{gl}	Espaçamento basal após glicolagem, Å.
d_{nat}	Espaçamento basal natural, Å.
F	Força de interação entre a ponteira do microscópio e a superfície, nN
k	Constante da mola do cantilever, 0,6 Nm ⁻¹
Δz	Deslocamento da deflexão do cantilever, nm
A	Número de divisões de retração da ponteira do microscópio
D	Diferença de potencial aplicado, V/divisões.

P	Constante de sensibilidade piezelétrica da ponteira, 2 nmV^{-1} .
CTC	Capacidade de Troca Catiônica, mEq por 100 gramas de argila.
A_s	Área superficial específica da argila, m^2g^{-1}
A_m	Área projetada de uma molécula de azul de metileno, 130 \AA^2 .
R	Metal adsorvido, %
C_i	Concentração inicial de metal, mg.L^{-1}
C_f	Concentração final de metal, mg.L^{-1}
Ac	Acumulação de metal, mg.g^{-1}
M	Concentração de material adsorvente em suspensão, mgL^{-1}
C_e	Concentração no equilíbrio, mg.L^{-1}
a e b	Constantes da equação, mg.g^{-1} e L.mg^{-1} respectivamente.
F_s	Fator de separação adimensional na Equação de Langmuir.
K_{SD}	Coefficiente de adsorção / dessorção.
M_{ads}	Quantidade de metal adsorvido, mg.g^{-1} de adsorvente.
M_{des}	Quantidade de metal na solução de lixiviação, mg.g^{-1} de adsorvente.
U_t	Fração de adsorção no tempo t .
R_t	Adsorção no tempo t , %.
R_e	Adsorção no tempo de equilíbrio, %.
A_a	Quantidade de cobre adsorvido, mg.g^{-1}
D_i	Coefficiente de difusão, $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-0.5}$
t	Tempo, min.
c	Constante.
M_f	Massa floculada, %
T_i	Turbidez inicial da suspensão, NTU

T_f	Turbidez final da suspensão, NTU.
G	Gradiente de velocidade temporal, s ⁻¹
V	Velocidade superficial da água, cm.s ⁻¹
ρ	Densidade do fluido, g.cm ⁻³
ν	Viscosidade dinâmica da água, g.cm ⁻¹ s ⁻¹
g	Aceleração da gravidade, 981 cm.s ⁻² .
Q	Taxa volumétrica do efluente, L.min ⁻¹
K	Constante de adsorção.
d(001)	Espaçamento basal

RESUMO

São apresentados os aspectos teóricos, práticos e bibliográficos envolvidos no desenvolvimento da tese de doutorado intitulada *Modificação estrutural de bentonitas nacionais: caracterização e estudos de adsorção*.

O trabalho consistiu no desenvolvimento de um material adsorvente a partir de bentonitas, do tipo montmorilonitas, modificadas estruturalmente com o objetivo de aumentar sua capacidade de adsorção de poluentes, orgânicos e inorgânicos. O estudo visa incrementar o valor agregado deste recurso mineral e insere-se na área de tratamento de efluentes líquidos usando adsorventes não tradicionais, eficientes e de baixo custo em substituição ao carvão ativado ou às resinas de troca iônica.

Foram estudadas as propriedades físicas e químicas; distribuição de tamanho de partículas, área superficial, potenciais eletrocinéticos, capacidade de troca catiônica, composição mineralógica, morfologia superficial e espaçamento basal, bem como as propriedades adsorptivas dos argilominerais não tratados e modificados, não modificados e pilarizadas respectivamente. Também são discutidos os mecanismos de adsorção envolvidos e o desenvolvimento de um reator contínuo (adsorção em flocos) e de separação sólido/líquido.

As modificações estruturais dos argilominerais foram realizadas via homoionização com cloreto de cálcio e posterior intercalação com compostos orgânicos com ação quelante de metais. A FENAN, bentonita obtida pela intercalação com Orto Fenantrolina (OF), foi a que apresentou melhor viabilidade técnica em termos de adsorção, adsorção/dessorção, floculação e de acumulação de poluentes na forma floculada e não floculada. Adicionalmente os estudos de reversibilidade da intercalação revelaram a alta estabilidade da OF na FENAN, em soluções fortemente ácidas, onde aproximadamente 90% da OF permanece ligada à superfície da argila. A quantidade de OF adsorvida na forma de unidades micelares foi de 112 mg por grama de bentonita a pH $8,5 \pm 0,5$.

A caracterização das bentonitas, via difração de Raios X, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e por microscopia de força atômica, revelou que as FENAN possuem um comportamento estrutural muito estável ao longo da seqüência de

adsorção/dessorção e que após a adsorção de poluentes inorgânicos, o quelato metálico formado apresenta alta estabilidade dentro da estrutura da organobentonita.

A capacidade de acumulação alcançada nas FENAN foi de 110 mg de Cu/g de bentonita, valor superior à de diversos materiais adsorventes alternativos propostos em outros trabalhos similares. Os estudos de acumulação das FENAN floculadas – FENANFLOC, indicaram que a presença de floculante, na quantidade utilizada, não afeta significativamente a capacidade de remoção das bentonitas modificadas. Este comportamento apresentado, permitiu o desenvolvimento do Reator Expandido de Flocos Adsorventes (REFA), cujas características e parâmetros operacionais são discutidos em detalhe.

Finalmente, os resultados são discutidos em termos dos fenômenos interfaciais envolvidos e dos potenciais práticos deste novo adsorvente e da nova técnica de adsorção em flocos no REFA.

Abstract

This work deals with the structural modification of Brazilian bentonites (montmorillonites) to be used as adsorbent materials for organic or inorganic pollutants present in aqueous solutions. The purpose of this work was to improve the adsorptive capacities to remove pollutants from wastewater and increase the economic value of raw clays. The present work can be included in the wastewater treatment using alternative and cost-effective sorbent media in substitution of activated carbon or ion exchange resins.

The chemical and physical properties were studied, as well as particle size distribution; specific surface area, cation exchange capacity, electrokinetic potential, mineralogical composition, morphological surface and basal spacing. The adsorptive capacities of treated and untreated clay were also studied. Furthermore, the adsorption mechanisms involved, and the development of a continuous reactor for adsorption in flocs and liquid / solid separation are discussed.

The structural modification of Brazilian bentonites was carried out by homoionization with calcium chloride, followed by intercalation studies with organic compounds. The FENAN, a clay obtained by the intercalation with Ortophenanthroline (OP), showed the best technical viability in terms of adsorption, adsorption/desorption and flocculation works, and it also showed a significant increase in the pollutant adsorbed in the flocculated and not flocculated way. In addition, the desorption experiments revealed high uptake irreversibility and high stability in strongly acid solutions, when about 90% of the OP remains bounded to the bentonite surface. The amount of OP absorbed as a micellar unit was 112 mg per gram of bentonite at about $\text{pH } 8.5 \pm 0.5$.

The adsorbent phase which was studied by X-Ray Diffraction (XRD), thermal analysis, scanning electron microscopy and atomic force microscopy techniques, showed that the FENAN clays have high structural behaviour during the adsorption/desorption sequence, and after the inorganic pollutant adsorption, the metallic complex formed showed high stability inside the organo-bentonite structure.

The adsorptive capacity reached by FENAN was 110 mg of Cu per gram of bentonite. This value is very high compared to some of the values reported by other researchers with other types of adsorbents. The accumulation studies by the flocculated

FENAN – FENANFLOC, indicated that flocculation does not alter significantly the adsorption capacity of the modified bentonites. This behaviour allowed the development of the Expanded Floc Adsorber Reactor (EFAR) whose characteristics and operational conditions are also discussed in detail.

Finally, the results obtained are discussed in terms of interfacial phenomena associated to the “new” adsorbent and the potential of the new adsorption techniques in flocs in the EFAR.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Diversas indústrias, principalmente do setor mineiro-metalúrgico e metal mecânico, geram efluentes normalmente contaminados com metais pesados sob forma dissolvida em quantidades variáveis. A presença desses íons nos efluentes tem se tornado um problema tecnológico e/ou econômico, pois devem ser removidos dos efluentes antes de serem descarregados no meio ambiente. Na Tabela 1, são apresentados alguns exemplos típicos de efluentes líquidos que contém íons metálicos e sua relação com determinados processos industriais.

TABELA 1 - Exemplos de efluentes industriais contendo íons metálicos dissolvidos.

Metal	Íon	Processo industrial
Al	Al^{3+}	Águas da anodização de peças.
Cd	Cd^{2+}	Indústria do automóvel.
		Produção de ligas metálicas.
		Metais não ferrosos.
Cu	Cu^{2+}	Produtos eletrólitos.
		Produção de compostos de cobre.
Cr	$Cr_2O_7^{2-}$; CrO_4^{2-} ; Cr^{3+}	Indústria do couro.
		Produção de $K_2Cr_2O_7(s)$.
Fé	Fe^{2+} ; Fe^{3+}	Águas das aciarias.
		Tratamento de superfícies.
Hg	Hg^{2+}	Pilha cloro – álcali.
		Mineração de ouro.
Pb	Pb^{2+}	Fabricação de acumuladores.
Zn	Zn^{2+}	Processos de galvanoplastia.
Ni	Ni^{2+}	Processos de galvanoplastia.

Os efluentes industriais não podem e não devem ser descarregados diretamente nos corpos de águas receptoras, pelo fato de que a presença de espécies e compostos inorgânicos no meio (rios, lagos, solos) em determinadas concentrações, podem alterar significativamente a qualidade dos cursos de águas naturais e, conseqüentemente, dificultar o desenvolvimento das atividades biológicas (Larson e Weincek, 1994). Por tanto, tais efluentes exigem o emprego de tecnologias eficientes e de baixo custo para o seu tratamento.

No Rio Grande do Sul, as tecnologias para o tratamento de efluentes líquidos industriais contendo resíduos inorgânicos baseiam-se em métodos físicos, químicos e físico-químicos convencionais, como a utilização de diversas etapas de precipitação de íons de metais pesados, seguidos por uma etapa de floculação e sedimentação e/ou de filtração e posterior disposição dos lodos gerados.

Os resultados mostram, muitas vezes, que com a aplicação destes processos combinados ou não, as concentrações residuais de metais dissolvidos no efluente tratado, são superiores às exigidas pela legislação do meio ambiente.

Neste contexto, o processo geral de adsorção e, em especial, o estudo de adsorventes não tradicionais e baratos, tem sido objeto de recentes pesquisas e/ou de aplicação em processos de remoção de contaminantes e poluentes. O objetivo, combinar custo acessível com alta eficiência no tratamento de efluentes e incluir a substituição dos adsorventes tradicionais – carvão ativado e resinas de troca iônica - por serem considerados, ainda muito onerosos.

Os fatores relevantes à seleção desses materiais adsorventes alternativos incluem, pelo menos, os seguintes: grau de processamento requerido; disponibilidade desses recursos; alta capacidade de adsorção; abundância; baixo custo, sua reutilização e/ou seu descarte definitivo (Dos Santos *et al.*, 2001; Tapia *et al.*, 2001; Costa *et al.*, 1999; Bailey *et al.*, 1999; Reed *et al.*, 1997; Schneider e Rubio, 1999; Al-Haj Ali e El-Bishtaw1, 1997; Griffin *et al.*, 1997).

Neste sentido, a partir dos últimos anos, estudos mais aprofundados das características químicas e das propriedades estruturais das bentonitas, vêm despertando

interesse crescente para sua utilização como materiais sorventes alternativos. Um dos principais fatores é a particularidade de poderem ser modificadas estruturalmente pela intercalação, entre as lamelas da argila, de compostos orgânicos e/ou inorgânicos específicos (Srinivasan e Fogler, 1990; Zielke e Pinnavaia, 1988). Esta modificação estrutural tem como objetivo fundamental aumentar a capacidade para remover poluentes tanto orgânicos, quanto inorgânicos contidos em efluentes líquidos.

Por exemplo, as esmectitas minerais constituintes das bentonitas, caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalina, o alumínio substituído parcial ou totalmente por outros cátions, fenômeno que origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, além de apresentarem ligações quebradas nas extremidades; que também deverão ser compensadas por cátions (Lagaly, 1981). Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica, semelhante às zeolitas naturais (Betejtin, 1977; Slabagn, 1958).

Sendo assim, as bentonitas têm sido empregadas no tratamento de efluentes devido a esta particularidade, mas, por sua pouca capacidade de acumulação de íons metálicos, têm limitado sua maior aplicabilidade.

Neste sentido, foi observado por vários autores (Coelho e De Sousa Santos, 1988; Appleton *et al.*, 1999), que a baixa capacidade de acumulação das bentonitas poderá ser superada via homoionização - homogeneização dos cátions superficiais - e pela intercalação com compostos orgânicos ou inorgânicos específicos, tornando-as materiais adsorventes com altas capacidades de adsorção e de acumulação de poluentes.

Em função dos antecedentes expostos, o estudo experimental da presente tese está orientado à modificação de bentonitas brasileiras para serem utilizadas na adsorção de poluentes contidos em efluentes líquidos, e apresenta os seguintes objetivos:

1.1. Objetivos gerais

a) Desenvolver um material adsorvente através da modificação estrutural de bentonitas brasileiras - via homoionização e posterior intercalação de compostos orgânicos

apropriados - para serem utilizadas como adsorventes de íons de metais pesados contidos em efluentes sintéticos e industriais.

b) Projetar, construir e desenvolver um reator contínuo de adsorção em flocos e de separação conjunta sólido adsorvente / líquido.

1.2. Objetivos específicos

a) Selecionar compostos orgânicos complexantes ou quelantes de metais pesados e estabelecer parâmetros operacionais de homoionização e de intercalação dos compostos orgânicos.

b) Estudar os parâmetros operacionais na adsorção de metais pesados contidos em efluentes sintéticos, utilizando as bentonitas modificadas e determinar a capacidade de adsorção de poluentes das bentonitas modificadas e estudar os mecanismos envolvidos.

c) Selecionar polímeros floculantes e determinar os parâmetros operacionais do processo de adsorção em flocos poliméricos e de separação sólido / líquido em sistemas contínuos de tratamento.

d) Estudar o destino final do material adsorvente carregado com os poluentes.

e) Pre-avaliar economicamente a utilização das bentonitas modificadas para o tratamento de efluentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais pesados em efluentes industriais

Efluentes das indústrias do setor mineiro metalúrgico e metal mecânico contém altas concentrações de metais dissolvidos, sendo de preocupação mundial a presença de metais do tipo alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e o chumbo.

Em função dos crescentes níveis de contaminação do meio ambiente, processos e medidas de tratamento para o despejo de águas residuárias contendo metais pesados estão sendo desenvolvidos, para reduzir suas concentrações a níveis ambientalmente aceitos.

Um grande número de processos especializados foram desenvolvidos para a remoção de metais dissolvidos em efluentes industriais; entre eles estão a precipitação química, troca iônica, separação por membranas, processo de adsorção em resinas sintéticas e extração por solvente.

Entretanto, esses métodos são relativamente caros, envolvem a utilização de equipamentos elaborados e dispendiosos e, às vezes operam com baixa eficiência, pois normalmente são selecionados sem considerar-se as formas como os metais são encontrados no meio aquoso. Exemplos de processos utilizados no tratamento de efluentes industriais são apresentados na Tabela 2.

Dos processos mencionados, o mais empregado é a precipitação química, embora não seja o suficientemente eficiente quando aplicada ao tratamento de efluentes com baixas concentrações de íons metálicos dissolvidos; isto principalmente devido à baixa cinética de sedimentação. Adicionalmente, este método muitas vezes não permite atingir os padrões exigidos pela legislação, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

Como foi mencionado, no tratamento de águas industriais residuárias, a escolha de um determinado processo em particular é complexa, principalmente, quando um mesmo metal poderá estar presente em solução sob mais de uma espécie química, tal como é apresentado no organograma da Figura 1.

TABELA 2 - Processos físico-químicos aplicados ao tratamento de efluentes (Reed *et al.*, 1997; Clarisse *et al.*, 1999).

Técnica	Processo
Tratamento com membranas	Nanofiltração e osmose reversa. Ultrafiltração, microfiltração e filtração.
Coagulação/floculação	Remoção de orgânicos pela coagulação com sais de ferro e de alumínio. Precipitação de metais por eletrodialise.
Precipitação	Precipitação de hidróxidos de metais pesados.
Adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos	Carvão ativado. Adsorventes não convencionais: organo-argilas, hidro TiO_2 ; óxidos metálicos, hidrogéis ácidos, serragem; quitosana, algas marinhas, hidroxiapatita, zeolitas, casca de sementes. Resinas de intercâmbio. Óxidos metálicos: $Fe(OH)_3/SiO_2$.
Separação sólido /líquido.	Filtração, floculação, flotação e sedimentação.

2.2. Tratamento de efluentes via adsorção

A adsorção é um processo no qual as moléculas de um soluto são “atraídas” para sítios ativos na superfície de um adsorvente microcristalino ou resinoso, mantendo-se nestes sítios devido à ação de forças físicas – adsorção física, ou de ligações químicas – adsorção química.

A adsorção em sólidos adsorventes tem despertado enorme interesse na área ambiental, pelo fato que este processo permite remover eficientemente poluentes, orgânicos e inorgânicos, dissolvidos em concentrações baixas em fluxos gasosos e líquidos; sendo que a capacidade de remoção do poluente está vinculada, basicamente, com a área superficial disponível no sólido adsorvente (Féris, 2001).

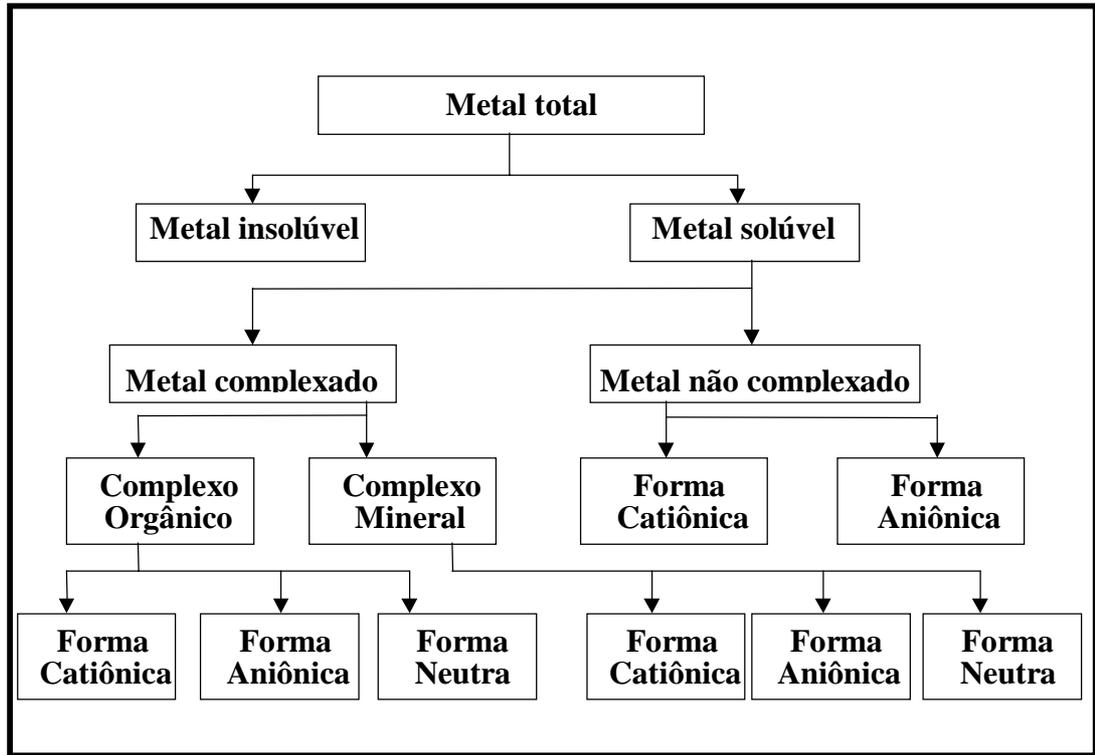


FIGURA 1 - Especificação de metais em solução aquosa.

Dada a alta eficiência atingida na adsorção de elementos traços, por exemplo, este processo de remoção é muito utilizado no final da seqüência do tratamento de efluentes. O carvão ativado, na forma granular ou em pó, tem sido o material adsorvente que, tradicionalmente vem sendo aplicado para o tratamento de efluentes na remoção do odor, sabor e coloração causados pela presença de poluentes (Weber, 1963; Walker e Weatherley, 1999).

Paralelamente, um grande número de aplicações industriais requerem adsorventes que possam reduzir a concentração de impurezas a níveis mínimos em curto tempo; portanto, existe a necessidade de desenvolver materiais adsorventes mais eficientes e de custos menores de modo que tenham, como mínimo, três requisitos (Clarisse *et al.*, 1999): (i) processo de adsorção com ótima cinética, (ii) material de baixo custo, (iii) material com potencialidades de reutilização.

2.3. Materiais adsorventes convencionais e alternativos

A troca iônica é um fenômeno natural que ocorre continuamente em substâncias inorgânicas ou em biomassas (Schneider, 1999).

Sendo assim, um material de troca iônica pode ser definido como uma matriz, na maioria no estado sólido, a qual contém íons ligados a grupos superficiais, capazes de serem trocados com íons da fase líquida circundante. Na Figura 2, se esquematiza um processo básico de troca iônica.

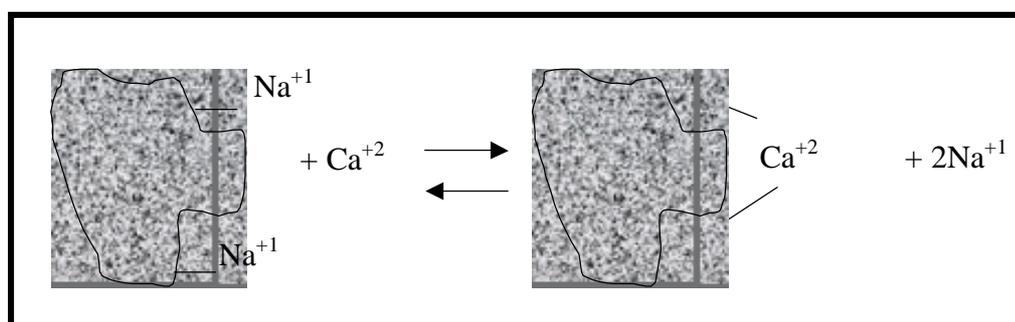


FIGURA 2 – Esquematização da reação elementar no processo de troca iônica.

Este fenômeno de intercâmbio consiste na troca de íons de mesma carga entre uma solução e um corpo sólido insolúvel em contato com ela. O sólido deve possuir uma estrutura porosa e permeável, para permitir o fluxo dos íons presentes na fase líquida para dentro do sólido. As principais aplicações dos processos de troca iônica são: recirculação da água de processo, recuperação de materiais valiosos, remoção de elementos tóxicos de resíduos líquidos e outras (Dally *et al.*, 2001; McGarvey e Siber, 2001).

2.3.1. Resinas de Troca Iônica (RTI) e Carvão Ativado (CA)

As resinas sintéticas e o carvão ativado representam uma importante categoria de materiais adsorventes utilizados no tratamento de efluentes e são normalmente empregados em colunas de percolação de leito fixo nas plantas de adsorção. A viabilidade econômica de implantação deste processo depende fundamentalmente do custo do adsorvente, da dimensão da planta industrial, custo da regeneração e pré-tratamento das resinas e da disposição dos resíduos gerados (Reed *et al.*, 1997).

As indústrias das RTI nos Estados Unidos, iniciaram no começo do Século XIX com a produção de resinas destinadas ao abrandamento da água. No entanto, a partir de 1935 a produção e utilização das RTI tiveram um grande impulso, como resultado dos trabalhos desenvolvidos por Adams e Holmes (Ziarkowski, 1991).

Adams e Holmes desenvolveram uma RTI granular, baseada em compostos fenol-formaldeído, a qual era capaz de trocar cátions ou ânions, devido à presença de grupos sulfônicos e de aminas, respectivamente.

Posteriormente, foram desenvolvidos pela Sybron Chemicals Inc, géis de zeolitas sintéticas e carvões sulfonados (McGarvey, 2001); os carvões apresentavam alta estabilidade a pH baixos o que permitia a sua regeneração.

As RTI podem apresentar dois tipos de estruturação: gelatinosa ou macroporosa e são manufaturadas sinteticamente a partir da polimerização de estireno-divinil-benzeno. As RTI assim obtidas podem ser sulfonadas ou aminadas, tornando-as catiônicas fortemente ácidas ou aniônicas fortemente básicas, respectivamente (Ziarkowski, 1991, McGarvey, 2001).

O CA, que é uma forma amorfa de carbono sinteticamente tratado, pode ser obtido a partir de um grande número de matérias-primas, com o objetivo de aumentar significativamente as suas propriedades para adsorver espécies iônicas ou particuladas, por adsorção hidrofóbica. O CA caracteriza-se por apresentar uma estrutura altamente porosa e com grande área superficial específica; industrialmente é fornecido na forma pulverizada ou granular (Abuzaid e Nakhala, 1996).

A utilização do CA, nas suas mais variadas formas de ativação, apesar de apresentar sérios problemas de disposição final e/ou regeneração (Walker e Weatherley, 1999; Abuzaid e Nakhla, 1996), tem sido amplamente empregada para remover compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos em efluentes aquosos (Chen e Wu, 2000).

2.3.2. Materiais adsorventes alternativos

Uma crescente investigação tem sido feita na preparação e no desenvolvimento de materiais adsorventes para o tratamento de águas e efluentes industriais (Bailey, 1999). A

Tabela 3 mostra, resumidamente, estudos publicados que utilizam materiais alternativos no tratamento de água e efluentes industriais.

TABELA 3 - Estudos recentes referentes à utilização de materiais adsorventes alternativos para o tratamento de efluentes.

Origem	Material	Poluente removido	Autores
Animal	Quitosana	Cu, Cr, Ni e Pb	Chui <i>et al.</i> , 1996. Lee <i>et al.</i> , 1997. Schmuhl <i>et al.</i> , 2001.
Vegetal	Macrófitos aquáticos	Pb, Cd, Cu, Zn, Ni e Cr	Schneider e Rubio, 1999.
	<i>Saccharomocetes cerevisiae</i>	Pb	Suh e Kim, 2000.
	Cascas e sementes	Cu	Tapia <i>et al.</i> , 2001.
Mineral	Turfa	Cu, Fe, Zn e Mn	Dos Santos <i>et al.</i> , 2001.
	Zeolitas	Ni, Cu e Ni	Rubio e Tessele, 1997..
		Pb e Ni	Ali e El-Bishtawi, 1997.
	Pirita	Cu, As	Zouboulis <i>et al.</i> , 1993.
	Dolomitas	Pb	Zouboulis <i>et al.</i> , 1993.
	Argilominerais	Cd, Ni e Zn	Plus e Bohn, 1988.
Ni; Pb e As		Sharma <i>et al.</i> , 1990. Ladeira <i>et al.</i> , 2001.	
Subprodutos industriais	Do beneficiamento do carvão.	Cu, Zn e Ni	Féris <i>et al.</i> , 2001.
	Cinzas volantes	Cr (VI)	Panday <i>et al.</i> , 1984.

Adicionalmente, um grande número de materiais adsorventes a base de produtos naturais tem sido proposto. Por exemplo, células de leveduras e algas adsorvem fortemente metais pesados e quando tratadas com polímeros orgânicos, sob condições apropriadas, produzem grânulos, os quais são estáveis em água, e posteriormente, podem ser utilizados como efetivos adsorventes em processos de coluna (Clarisse *et al.*, 1999).

2.4. Argilominerais 2:1 como materiais adsorventes

Os resultados advindos dos estudos das propriedades e das características das bentonitas, vêm despertando interesse crescente para sua utilização como materiais adsorventes no tratamento de efluentes industriais. Estes argilominerais têm sido empregados no tratamento de efluentes (Anderson *et al.*, 1999) devido à sua capacidade de troca catiônica (CTC), mas, por sua pequena capacidade de acumulação de íons metálicos, têm limitado sua maior aplicabilidade.

As bentonitas, constituídas fundamentalmente por argilominerais do grupo das esmectitas, caracterizam-se por apresentar dentro de sua estrutura cristalina o alumínio substituído parcial ou totalmente por Mg^{+2} ou Fe^{+2} , principalmente. A substituição isomórfica dentro do reticulado cristalino, origina um excesso de cargas negativas nas superfícies das unidades estruturais, além de apresentarem ligações quebradas nas extremidades; que deverão ser compensadas por cátions (Lagaly, 1981).

Vários autores (Coelho e Sousa Santos, 1988; Appleton *et al.*, 1999; Cox *et al.*, 2001), tem reportado que a baixa capacidade de acumulação das bentonitas pode ser superada via homoionização - homogeneização dos cátions superficiais - e posterior intercalação com compostos orgânicos ou inorgânicos específicos (Mortland *et al.*, 1986; Srinivasah e Fogler, 1990) tornando-as materiais adsorventes com altas capacidades de adsorção e de acumulação de poluentes (Mickelson, 1988; González Prada *et al.*, 1994; Johnson, 1999; Alther, 2000).

Assim, diversos estudos (Clementz e Mortland, 1974; Mortland e Berkheiser, 1976) têm demonstrado que as aminas reagem quimicamente com as bentonitas para formar os complexos organo-argilas, ou esmectitas pilarizadas organicamente. A Tabela 4 mostra alguns estudos publicados onde se utilizam diferentes tipos de argilominerais - naturais ou modificados - na adsorção de metais e compostos orgânicos contidos em soluções aquosas.

2.4.1. Capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais

Os argilominerais têm capacidade de troca de íons, isto é, apresentam íons fixados na superfície, entre as camadas e nas arestas que podem ser trocados por outros íons

dissolvidos em solução aquosa (Slabaugh, 1958), sem que isso provoque qualquer tipo de modificação na sua estruturação cristalina (Bergaya e Labaly, 2001).

TABELA 4 - Estudos publicados sobre a adsorção de metais e compostos orgânicos em argilominerais.

Argilomineral	Capacidade de adsorção: mMolg⁻¹	Autores
MS + COE	Cu ²⁺ : 0,90 – Ni ²⁺ : 0,64	Appleton, <i>et al.</i> , 1999.
E+Al ₂ (OH) ₅ Cl e E+Cr(NO ₃) ₃	Clorofenóis : 20*10 ⁻³	Zielke e Pinnaraia, 1988.
E magnésianas	Co ²⁺ : 27,5*10 ⁻³	Schlegel, <i>et al.</i> , 1999.
E policatiônica	Zn ²⁺ : 0,739 - Pb ²⁺ : 0,738	Brigatti <i>et al.</i> , 1995.
MS + COE	Clorofenóis : 0,08	Srinivasan e Fogler, 1990.
C+ ácido + Na.	Cu ²⁺ : 4,6*10 ⁻³	McBride, 1978.
MS	Hg ²⁺ : 2*10 ⁻⁴	Viraraghavan e Kapoor,1994.
MS + ácido.	Cd ²⁺ : 0,044 - Zn ²⁺ : 0,044	González - Pradas <i>et al.</i> , 1994.
MS + TT	Cd ²⁺ : 0,147 - Zn ²⁺ : 0,069	González - Pradas <i>et al.</i> , 1994.
MS + COE	Pb ²⁺ : 0,34 – Hg ²⁺ : 0,32	Mercier e Detellier, 1995.
C	Pb ²⁺ : 2,29	Orumwense, 1996.

MS = Montmorilonita Sódica; E = Esmeclitas; C = Caulinita; TT = Tratamento Térmico; COE = Composto Orgânico Específico intercalado.

Segundo Grim (citados por Zandonadi *et al.*, 1970, p. 277) há três causas que influem na capacidade de troca de cátions dos argilominerais:

- (i) As ligações quebradas nas extremidades das unidades sílica-alumina, aumentando o número de cargas não saturadas que podem ser balanceadas

por cátions adsorvidos. O número de ligações quebradas aumenta com a diminuição do tamanho das partículas.

- (ii) As substituições no próprio reticulado cristalino do silício trivalente na camada tetraédrica e do alumínio trivalente na camada octaédrica por íons de menor valência, particularmente o magnésio, que dão origem a cargas elétricas negativas não balanceadas.
- (iii) O hidrogênio de hidroxilas expostas pode ser substituído por um cátion que pode ser trocável.

Assim, a capacidade de troca de cátions dos argilominerais, resulta do desequilíbrio de cargas, produto da substituição isomórfica na própria estrutura cristalina, das ligações químicas quebradas nas arestas das lamelas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas. No caso das esmectitas, a CTC é devida, principalmente, a substituições isomórficas da camada tetraédrica e é a responsável pela grande atividade físico-química superficial neste tipo de argilomineral.

2.5. Materiais argilosos: grupo da esmectita

O termo argila ou argilomineral, no conceito de Bates e Kackson (citados por Queiroz, 1997, p. 93), é usado para definir um material natural terroso de alta plasticidade, que apresenta permuta catiônica e que integra um grupo complexo de hidrosilicatos, finamente cristalinos, metacoloídais ou amorfos, essencialmente constituídos por alumínio e, às vezes, magnésio e ferro, além de outras impurezas.

Sendo assim, os argilominerais compreendem uma grande família de minerais, que podem ser classificados em diversos grupos, conforme a sua estrutura cristalina e suas propriedades semelhantes.

Na Tabela 5 se apresenta uma classificação geral dos principais argilominerais conhecidos. Vale salientar que não existe ainda uma única classificação devido ao fato de os especialistas no campo utilizarem critérios diferentes na subdivisão dos diversos grupos.

De um modo geral, os tipos mais comuns de argilas pertencem aos grupos da caolinita, da esmectita e das micas, e normalmente são produtos de alteração hidrotermal

ou intemperismo de silicatos minerais primários (feldespatos, piroxênios, anfibólios) largamente distribuídos em depósitos de argilas, solos, folhelhos, zonas de alteração de depósitos minerais e em outras rochas (Betejtin, 1977).

TABELA 5 - Classificação dos argilominerais segundo a sua estruturação (Tebar, 1951; van Vlack, 1973; Bailey, 1971; Klopogge *et al.*, 1999).

Estrutura	Família	Grupo	Espécie (*)
Lamelar ou em camadas	1:1	Caolinita	Caulinita, dickita, nacrita, e haloisita.
		Serpentina	Antigorita, crisotila, lizardita, amesita, cronstedtita, chamosita.
	2:1	Esmectita	Montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoita, saponita, sauconita, hectorita.
		Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica e trioctaédrica.
		Micas	Moscovita, paragonita, biotita, flogopita, lepidolita, margarita, clintonita, anandita.
		Cloritas	Donbassita, cookeíta, sudoíta, clinocloro, chamossita, nimita.
		Talco	Pirofilita, talco.
Acicular ou fibrosa	2:1	Hornitas	Paligorsquita ou atapulgita.
			Sepiolita.

* São apresentados alguns exemplos de espécies.

Grupo da esmectita: A estrutura dos argilominerais é constituída, em sua essência, de camadas tetraédricas de sílica e camadas octaédricas de gibsita (hidróxido de alumínio). A unidade cristalina da sílica é um tetraedro, cujos vértices são ocupados por oxigênio e em cujo centro há um silício. A camada de sílica é formada pelos tetraedros de sílica,

ligados de modo a constituírem uma rede de malha hexagonal. Os nós desta rede são ocupados pelo silício dos tetraedros de sílica. As bases dos tetraedros estão em um mesmo plano e os vértices, apontados para a mesma direção (van Vlack, 1973).

Por outro lado, na unidade octaédrica também presente na estruturação cristalina destes argilominerais, os vértices são ocupados por hidroxilas; e o centro, pelo alumínio. Por exemplo, a unidade 1:1 ou T-O (Tetraedro – Octaedro) básica das caulinitas e das serpentinas, é constituída de uma camada de tetraedros de sílica e de uma camada de octaedros de gibsite, onde as hidroxilas desta, são parcialmente substituídas pelos oxigênios dos vértices dos tetraedros da camada de sílica. Logo, o plano comum das duas camadas é constituído por átomos de oxigênio e hidroxilas, sendo a ligação entre elas iônica. Por esta razão as caulinitas apresentam uma distância interplanar pequena, em torno de 7 a 10 Å (Sousa Santos, 1975; Tebar, 1951), difícil dispersão na água e baixa plasticidade. Adicionalmente, pelo fato de que as valências livres estão apenas nas extremidades, produto de ligações quebradas, a capacidade de adsorção e de troca catiônica é pequena, de 3 a 15 mEq por 100 gramas de argila (Sousa Santos, 1975).

No grupo das esmectitas, a sua unidade estrutural básica é formada de uma camada de octaedros de gibsite entre duas camadas de tetraedros de sílica; originando a estruturação do tipo 2:1 ou T-O-T. As lamelas estão dispostas de forma paralelas e ligadas por forças do tipo van der Waals (Tebar, 1951), e se caracterizam por apresentarem, normalmente, o alumínio das camadas de octaedros substituído parcialmente ou totalmente por magnésio e ferro, principalmente. Esta substituição origina um excesso de valências negativas na camada interna, que não podem ser satisfeitas por cátions, devido às camadas de tetraedros limítrofes. No entanto, a carga é balanceada por cátions hidratados na posição intercamada, desse fenômeno resultam as diferentes propriedades físicas e químicas destes argilominerais.

Por exemplo, como a água penetra com grande facilidade entre as camadas estruturais, as esmectitas são de fácil dispersão na água, apresentando grande expansão basal com distância interplanar da ordem de 14 Å (Tebar, 1951), alta plasticidade e elevada capacidade de troca catiônica, entre 80 a 150 mEq por 100 gramas de argila (Sousa Santos, 1975). Nestas argilas isto acontece, porque além de apresentarem ligações quebradas nas

extremidades, possuem cargas negativas nas superfícies das unidades estruturais (Betejin, 1977).

2.6. Bentonitas

O termo bentonita foi primeiramente aplicado a um tipo particular de argila altamente plástica e coloidal, descoberta perto de Fort Benton em camadas cretácicas do Wyoming, Estados Unidos (Souza Santos, 1975). Esta argila tem a propriedade de expandir várias vezes o seu volume original quando colocada na água, e forma géis tixotrópicos, quando pequenas quantidades são adicionadas à água. A sua origem é atribuída à alteração de cinzas vulcânicas no próprio local de deposição.

O termo bentonita tem sido limitado para indicar aquelas argilas altamente plásticas e coloidais, compostas principalmente de minerais de argila do grupo da esmectita (quase sempre montmorilonita). Comercialmente o termo tem sido usado para qualquer argila plástica, coloidal e expansiva sem qualquer referência a um particular modo de origem.

As propriedades peculiares da bentonita de Wyoming e regiões vizinhas da mesma formação geológicas, são devidas ao fato de o argilomineral constituinte ser montmorilonita sódica como consequência da deposição de cinzas ácidas, em um ambiente úmido e rico em cloreto de sódio (Souza Santos, 1975).

Em países em que não existe a montmorilonita sódica natural, de grande emprego industrial, é prática usual tratar uma montmorilonita cálcica ou magnésiana por carbonato de sódio e assim obter uma montmorilonita sódica de propriedades tecnológicas iguais ou próximas às da bentonita sódica de Wyoming. Por isso, argilas montmoriloníticas de qualquer origem geológica, devidamente tratadas podem adquirir propriedades tecnológicas iguais ou superiores às especificadas para as bentonitas naturais e, para uso industrial, podem perfeitamente ser chamadas de bentonitas.

2.6.1. Bentonitas expansíveis e não expansíveis

Para uso industrial, há dois tipos de bentonitas. Um tipo de bentonita sódica que tem como padrão a bentonita de Wyoming e de Dakota do Sul (Estados Unidos), e cujas aplicações industriais estão diretamente ligadas à formação de géis tixotrópicos (Hauser e

Reed, 1937). O outro tipo é a bentonita cálcica, cujo padrão é a bentonita da região do Mississippi, também nos Estados Unidos (Zandonadi *et al.*, 1970).

As bentonitas que incham, ou expansíveis, estão constituídas pelo argilomineral montmorilonita propriamente dito e cujo cátion adsorvido predominante é o sódio (Sousa Santos, 1975). Quando expostas à umidade atmosférica, as bentonitas sódicas adsorvem água, apenas o correspondente a uma monocamada em torno de cada partícula.

No entanto, em um meio aquoso, este tipo de bentonita adsorve continuamente água, inchando a menos que fique confinada em um espaço limitado ou a quantidade de água disponível seja insuficiente. A adsorção contínua de água provoca um desfolhamento individualizado das partículas até a completa dispersão na água (Foster, 1953).

Por outro lado, as bentonitas que não incham ou não expansíveis são constituídas também, por argilominerais montmoriloníticos, mas cujo cátion adsorvido é o cálcio, podendo ter também, isolada ou conjuntamente o magnésio, hidroxônio, o potássio, o ferro, o alumínio e outros (Low, 1980; 1981). Quando expostas à umidade atmosférica, estas bentonitas adsorvem até uma quantidade correspondente a três monocamadas; no entanto em um meio aquoso, a adsorção de maior quantidade de água é reduzida, o inchamento é pequeno e as partículas se depositam rapidamente, quando em dispersões aquosas (Zandonadi *et al.*, 1970).

2.6.2. Depósitos de bentonitas da Paraíba

As argilas são matérias-primas de grande importância na economia de qualquer país, e de largo uso em vários segmentos da indústria. Os depósitos de argila comum, de uso consagrado no setor de cerâmica vermelha, constituem, de fato, as maiores reservas conhecidas no território brasileiro e de distribuição ampla em todo o país.

Depois desse, vem, em seguida, os jazimentos de argila refratária e de caulim que, do mesmo modo, ocorrem por todo o território nacional, com concentração maior, sobretudo, nas regiões norte e sul-sudeste do país (De Queiroz, 1997).

De distribuição mais restrita, no Brasil, e bem mais modestos, em termos de reservas, são outros depósitos de argilominerais como a bentonita, a argila *ball clay* e a

atapulgita. As principais jazidas e minas de argilas bentoníticas nacionais estão localizadas nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Paraíba, Paraná, Piauí, São Paulo e Pernambuco, com reservas medidas de 42,3 milhões de toneladas (De Queiroz, 1997). No Brasil, não se tem conhecimento da existência de verdadeiras bentonitas naturalmente sódicas; o que existe são numerosas ocorrências na maioria dos Estados, de argilas montmoriloníticas policatiônicas, contendo teores variados de argilominerais de camadas mistas ilita-montmorilonita.

No que diz ao respeito às jazidas de bentonita no Estado da Paraíba, estão localizadas ao SE do Município de Boa Vista, Município de Campina Grande (vide Figura 3).



FIGURA 3- Localização das jazidas de bentonita no Estado da Paraíba.

Segundo Zannonadi *et al.* (1970), essas jazidas são de argilas constituídas por misturas de nontronita ou nontronita – beidelita, por ilita, por caulinita e por pequeno teor de quartzo. O teor ponderal de argilomineral montmorilonítico nas argilas, varia entre 55 a 70%, são policatiônicas - estão presentes cálcio, sódio e hidroxônio – (Caillaux e Cunha, 1969).

De um modo geral, esses depósitos estão associados a derrames basálticos olivínicos que juntamente com os sedimentos areno-argilosos da Formação Campos Novos, constituem uma seqüência vulcano-sedimentar que se inicia com um arenito conglomerático basal que grada rapidamente para arenitos finos, siltitos e argilitos, contendo intercalações de finas camadas de basalto no topo (Dantas *et al.*, 1997).

Os principais depósitos de bentonita acham-se associados a pequenas bacias de forma aproximadamente circulares, distribuídas nas localidades de Lages, Bravo e Juá (Gopinath *et al.*, 1981).

A gênese dos depósitos de bentonita da Paraíba, apesar das proposições apresentadas por diversos autores, é um assunto bastante discutido, não se tendo chegado ainda a um consenso. No entanto, Caldasso (citados por Gopinath *et al.*, 1981, p. 185), atribuiu a gênese desta argila à decomposição do mineral plagioclásio e dos minerais ferromagnesianos, em ambiente lacustre, de água alcalina; baseando sua teoria no teor acentuado de ferro e magnésio observado nas argilas. Adicionalmente Caillaux e da Cunha (1969) informam que os depósitos bentoníticos de Boa Vista resultam de uma mistura de montmorilonitas sódicas e cálcicas.

2.6.2.1. Métodos de lavra e beneficiamento

Dadas as características apresentadas pelos depósitos bentoníticos de Boa Vista, o desmonte é feito a céu aberto, sendo desenvolvido em bancadas com altura variável entre 2 e 3 m e patamares com 10 m de largura.

Na preparação das frentes de lavra é feito inicialmente o desmatamento da área, se processando em seguida a escarificação e remoção do capeamento estéril por meio de pás carregadeiras. Todo o material explotado é transportado em caminhões até as fábricas de beneficiamento, onde é procedida a obtenção de bentonita comercial, conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.

Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral, o Estado da Paraíba responde por 69% de toda a produção brasileira de bentonita.

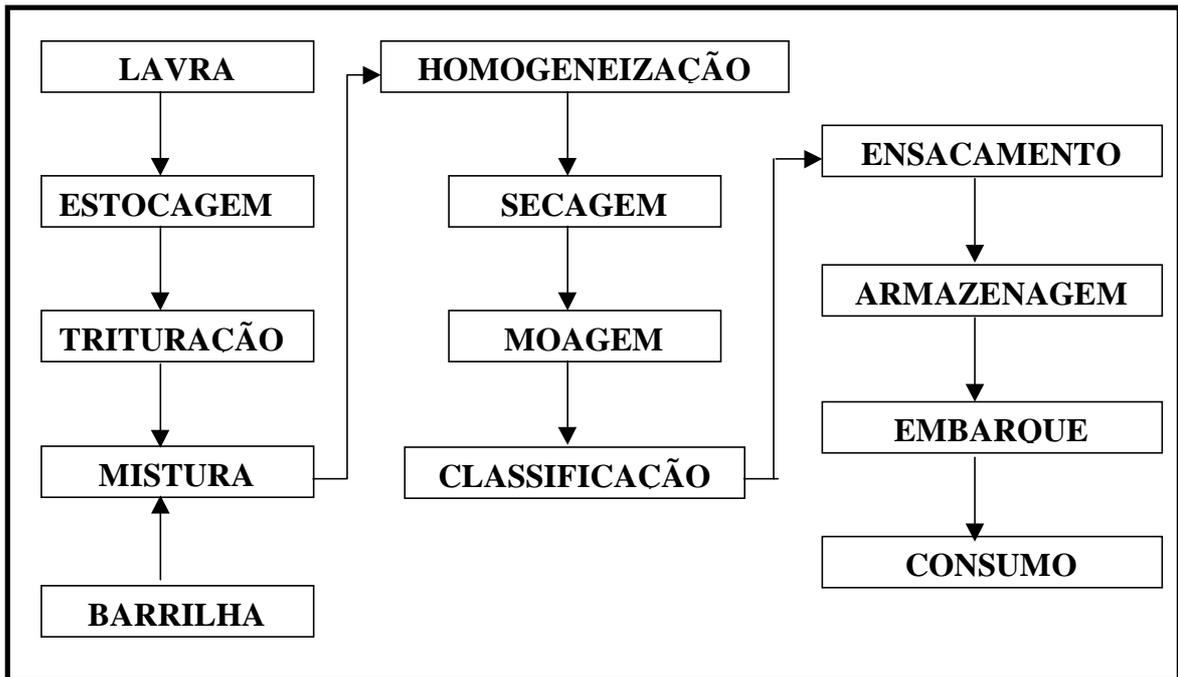


FIGURA 4: Fluxograma de obtenção de bentonita comercial.

2.7. Caracterização dos argilominerais

A identificação e análises dos argilominerais presentes numa argila são relativamente simples quando a argila é pura; no entanto, misturas de argilominerais de vários grupos presentes numa mesma amostra, normalmente, apresentam dificuldades quase sempre atribuídas à interferência nos diversos métodos de identificação.

Embora as bentonitas modificadas, sejam elas pela intercalação de compostos orgânicos ou inorgânicos, tenham sido reconhecidas como excelentes materiais adsorventes alternativos no tratamento de efluentes industriais (Appleton *et al.*, 1999; Cox *et al.*, 2001; De León, *et al.*, 2001; Krishna *et al.*, 2001; Mortland e Berkheiser, 1976), muito pouca informação se tem, no que diz respeito à sua estrutura morfológica. A principal razão pela falta de informação neste sentido, provavelmente, seja o resultado da combinação das dificuldades existentes entre a própria intercalação desejada, as propriedades dos argilominerais, sua gênese e também às técnicas de análise existentes (Olphen, 1977).

Além do tamanho e da distribuição granulométrica das partículas nas argilas do tipo 2:1; a forma e a associação estrutural das partículas influem significativamente no que diz respeito à intercalação de compostos entre as lamelas do mineral.

Por exemplo, a presença de partículas de menor tamanho, ligadas às bordas das lamelas cristalinas – características de fases mineralógicas desordenadas e de uma fraca cristalização (Frost *et al.*, 2002) - podem perfeitamente bloquear o espaçamento basal, impedindo a entrada do composto a ser intercalado.

No seu lugar, a intercalação de compostos orgânicos requer uma expansão no espaçamento basal (Bergaya e Lagaly, 2001), para que o composto penetre sem dificuldades e adquira uma orientação específica dentro do espaçamento basal (Aragon *et al.* 1959; Greene-Kelly, 1955). Daí a importância de uma completa caracterização do argilomineral a ser modificado estruturalmente.

Na caracterização dos argilominerais geralmente são utilizados os seguintes métodos de estudo: a análise química e mineralógica, a análise térmica diferencial, a microscopia eletrônica de varredura e a difração de Raios de X (Olphen, 1977; Zbik e Smart, 1998; Thompson *et al.*, 1981).

No entanto, a partir da década dos 80, tem-se incorporado a microscopia de força atômica como ferramenta complementar para a caracterização deste tipo de material sólido (Binnig e Quate, 1986).

2.7.1. Área superficial e capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca de cátions - CTC - dos argilominerais é geralmente expressa em mEq (miliequivalentes) por 100 gramas de argila e para a sua determinação, bem como da sua área superficial, tem-se vários métodos químicos de análises (Polemio e Rhoades, 1977; Senkayi *et al.*, 1985; Ruehlicke e Kohler, 1981; Hang e Brindley, 1970; van den Hul e Lyklema, 1968).

Uns destes métodos químicos, consiste em tratar a argila diversas vezes com soluções de acetato de amônio (3M); permitindo, com isso, que todos os cátions trocáveis sejam substituídos pelo amônio (Zandonadi e Lourenco, 1970).

2.7.2. Análise térmica diferencial

O método de análise térmica diferencial tem ampla aplicabilidade como método de identificação de argilominerais e suas misturas, naturais ou artificiais (Souza Santos, 1988). Este método consiste no aquecimento, em velocidade constante, da amostra juntamente com um material inerte, geralmente óxido de alumínio alfa (coríndo) e no registro das diferenças de temperatura entre a argila e o material inerte, em função da elevação da temperatura.

Os termogramas obtidos são representados graficamente, colocando-se nas abcissas as temperaturas, nas ordenadas positivas as transformações exotérmicas e nas ordenadas negativas, as transformações endotérmicas (Zandonadi e Lourenço, 1970).

2.7.3. Difração de Raios X

O método mais simples, satisfatório e rápido para a identificação dos argilominerais e constituintes das argilas é a análise por difração de Raios – X. A caracterização das argilas, somente pode ser obtida como um conjunto de pequenos cristais orientados ao acaso; nesses casos, o diagrama de difração de Raios X é chamado de método de pó ou de Debye-Scherrer (Souza Santos, 1988).

Nos trabalhos normais de identificação de argilas, usa-se para o comprimento de onda da radiação *K*-alfa do cobre um valor médio de 1,5418 Å. A determinação do espaçamento basal, necessária em muitas ocasiões para a classificação e identificação dos constituintes da argila, é feita com base nas reflexões basais e pela aplicação da Lei de Bragg (Whittig e Allardice, 1986).

Para isso, as argilas são tratadas de três formas diferentes (Holtzapffel, 1985):

a-) Dispersas em água (com hidróxido de amônio), de modo a formar uma suspensão que é espalhada em uma lâmina de vidro, secada ao ar, para orientação preferencial das partículas;

b-) Pela saturação com etileno glicol, o qual pode ser adicionado à lâmina orientada, ou então a lâmina orientada é exposta durante pelo menos uma hora a uma atmosfera saturada de vapores do composto.

c-) Pelo tratamento térmico, até 600 °C, em forno mufla durante duas horas e a lâmina é resfriada em dessecador para evitar re-hidratação.

O difratograma obtido é registrado para posterior análise e estudo.

2.7.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV é um instrumento muito versátil utilizado para o exame e análise das características microestruturais de objetos sólidos.

No que diz a respeito às argilas, a morfologia superficial das lamelas constituintes de alguns argilominerais, tem sido amplamente estudada via microscopia eletrônica (Zbik e Smart, 1998; Thompson *et al.*, 1981) a partir da introdução desta técnica nos modos de transmissão e de varredura, e esses estudos tem revelado uma multiplicidade de micro-feições na superfície das argilas. Adicionalmente esta técnica permite mapear de forma semiquantitativa a distribuição de elementos na amostra do argilomineral analisado.

2.7.5. Microscopia de força atômica (MFA)

Embora a MFA tenha sido uma técnica de recente utilização (Binnig *et al.*, 1986), o seu emprego nos mais diversos estudos de caracterização superficial, tem-se generalizado significativamente (Senna *et al.*, 2001; Oréface e Brennan, 1998; Ikai *et al.*, 2002; Zbik e Smart, 1998); isto principalmente, devido a sua alta versatilidade nos seus diversos modos de aplicação.

A MFA permite, além da obtenção de imagens tridimensionais, a caracterização dos argilominerais, no que diz respeito à determinação da força resultante, seja ela de atração ou de repulsão - produto da ordenação ou distribuição atômica superficial - da sua rugosidade superficial, bem como a obtenção de imagens de superfícies nanométricas que revelam a sua nanomorfologia e a sua nanotopografia (Zbik e Smart, 1998).

2.8. Modificação estrutural das bentonitas

A modificação estrutural, via homoionização e posterior intercalação de compostos específicos dos argilominerais, se dão principalmente nas argilas que possuem morfologia lamelar, em camadas ou fibrosa. Assim, os argilominerais do tipo 2:1 constituem um

conjunto de matéria-prima natural com relativa facilidade de intercalação e bastantes adequados para a preparação de outros compostos semelhantes, graças à troca de cátions presentes nos espaços interlamelares.

Segundo Thomas (citados por Coelho e Souza Santos, 1988, p. 144) os argilominerais do tipo 2:1 apresentam cinco características inerentes que facilitam a sua modificação estrutural:

- (i) podem incorporar diferentes teores de água, dependendo do cátion intercalado e da força motriz do processo químico envolvido;
- (ii) podem ser convertidas de hidrofílicas para organofílicas e vice-versa;
- (iii) podem acomodar, além da água e dos cátions hidratados, diversos compostos intercalados em seus espaços interlamelares: compostos orgânicos (tanto neutros como ionizados), cátions complexos (inorgânicos ou organo-metálicos) e hidroxicátions (monoméricos ou oligoméricos), vide Tabela 6;
- (iv) podem apresentar forte acidez de Bronsted ou de Lewis;
- (v) podem ser preparados compostos com características de peneiras moleculares, como as argilas intercaladas com polioxicátions e posterior calcinação.

Por outro lado, Bergaya e Lagaly (2001), estabelecem onze (11) formas diferentes pelas quais os argilominerais 2:1 podem ser modificados, sendo elas: (1) adsorção, (2) troca iônica com cátions e complexos inorgânicos, (3) troca iônica com cátions orgânicos, (4) ligação de ânions orgânicos e inorgânicos, principalmente nas bordas das lamelas, (5) “grafting” (enxerto) de compostos orgânicos, (6) reações com ácidos, (7) pilarização com diferentes tipos de polications, (8) polimerização interlamelar ou intraparticular e interparticular, (9) dehidroxilação e calcinação, (10) delaminação e reagregação e (11) tratamentos físicos tais como liofilização, ultra-som e plasma. Obviamente que a escolha de um tipo pretendido de modificação estrutural dependerá das características de formação da argila e de sua futura aplicação industrial.

TABELA 6 – Principais tipos de compostos orgânicos que podem ser utilizados na intercalação de argilominerais do tipo 2:1 (Appleton *et al.*, 1999; Greene-Kelly, 1955; Mercier e Detellier, 1995; Jackson, 1986; Vansant e Uytterhoeven, 1973).

Tipo de composto	Mecanismo envolvido	Exemplos
Extratantes (*) catiônicos ou ácidos.	Extração por formação de compostos : os metais reagem com o composto orgânico, tipicamente um ácido orgânico, para formar complexos orgânicos.	Ácidos orgânicos: carboxílicos, fosfóricos, fosforoso, fosfônico, fosfínicos, tio-fosforoso, sulfônicos.
Extratantes quelantes ácidos.	Formação de complexos orgânicos.	α - hidroxioximas, β - hidroxiariloximas, quinolinas, β - diketonas.
Extratantes básicos.	São formas protonadas de aminas; formação de complexos e quelatos.	Aminas primárias, secundárias e terciárias de elevado peso molecular e aminas quaternárias.
Intercambiadores aniônicos.	Formação de par – íon.	Polifenilmetaloides, polialquisulfônico, polialquiamônio, aminas alifáticas de alto peso molecular.
Agentes de solvatação.	Extração por solvatação e por meio de extratantes ácidos de complexos metálicos.	Extratantes carbono – oxigênio (amidos, éteres, quetonas), extratantes fosfuros – oxigênio, extratantes nitrogenados.

(*) Termo empregado na hidrometalurgia para designar ao reagente ativo na fase orgânica responsável pela extração do soluto.

Vale salientar que diversos fatores, por exemplo, no que diz respeito ao grau de cristalinidade do argilomineral, interferem na intercalação de compostos orgânicos no espaçamento interlamelar; pois tem-se que argilominerais com alto grau de cristalização são intercalados sem nenhum tipo de dificuldade (Frost *et al.*, 2002). Adicionalmente a presença de pequenos cristais desorientados e ligados às bordas de lamelas maiores, bloqueiam o espaço interlamelar e dificultam grandemente a intercalação de compostos orgânicos.

Por outro lado, o tipo de ligação desenvolvida entre o composto intercalado e a superfície do argilomineral influenciará grandemente na estabilidade físico-química do

produto desenvolvido (Lagaly, 1981). Por exemplo, no caso da intercalação de argilas do tipo 2:1 com compostos orgânicos do grupo das aminas, estas formam pontes de hidrogênio extremamente fortes com os sítios superficiais siloxano da gibsite resultando numa organoargila altamente estável (Frost *et al.*, 2002).

Outro fator a ser considerado e de vital importância, está diretamente relacionado com a forma de orientação das moléculas orgânicas entre as lamelas cristalinas do argilomineral. Dependendo da orientação alcançada pelo composto intercalado, seja vertical ou horizontal no espaçamento basal, o arcabouço estrutural da organoargila disponibilizará maior ou menor volume de contato e conseqüentemente, maior ou menor área de reação durante a adsorção de poluentes (Coelho e Santos, 1988; Mortland e Berkheiser, 1976). No entanto, a orientação interlamelar dependerá fundamentalmente de três fatores: do tipo e do composto orgânico intercalado (Greene-Kelly, 1955), bem como da sua espécie química adsorvida (Aragón *et al.*, 1959).

Para determinar a provável orientação dos compostos orgânicos dentro das lamelas de argilas após a sua intercalação, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos. Neste sentido, a grande maioria desses trabalhos esteve direcionado à determinação de áreas superficiais de solos e argilas (Lawrie, 1961; Bower, 1963; Bussetti *et al.*, 1980) ou em conhecer o tipo de mecanismo de interação entre os complexos organo-metálicos e a superfície da argila (Berkheiser e Mortland, 1977), mas nenhum deles esteve direcionado à sua aplicabilidade para o tratamento de efluentes industriais destinados a remover traços de metais pesados.

2.9. Aspectos da adsorção de polímeros floculantes em argilominerais

Na adsorção de polímeros floculantes e de surfactantes na superfície de particulados sólidos, via adsorção, se tem diferentes tipos de mecanismos básicos a serem considerados (Kislenko *et al.*, 1993; Moudgil e Prakash, 1998; Yu e Chen, 1999).

Basicamente os mecanismos de interação floculante – superfície, são derivados fundamentalmente do peso, do tamanho molecular do polímero, mas também de sua carga superficial, a qual poderá ser positiva, negativa ou neutra (Theng, 1982).

2.9.1. Polímeros anfóteros

Sendo assim, a adsorção de polímeros flocculantes lineares, flexíveis e sem carga sobre uma superfície de argila, geralmente conduz à dessorção de numerosas moléculas solventes (no caso água) da superfície. Neste processo a entropia envolvida é a principal responsável pela adsorção, principalmente em polímeros de alto peso molecular, pelo fato de que as mudanças de entalpia são muito pequenas e quase sempre positiva como foi observado por Parfitt e Grenland citados por Theng (1982, p.2), na flocculação de montmorilonita cálcica com polietileno glicol.

Embora a energia total de interação segmento – superfície, seja unitária, ela poderá variar em função da quantidade dos segmentos adsorvidos. Sendo assim, a fração dos segmentos de trens adsorvidos, constituem-se em um importante parâmetro, que no caso dos polímeros anfóteros representam entre 0,3 e 0,5 do total do peso, isto é, praticamente 40 % peso total do polímero pode se ligar à superfície do argilomineral (Theng, 1982).

2.9.2. Polímeros catiônicos

A adsorção de polímeros carregados positivamente ou policatiônicos, normalmente se dá por efeito da atração eletrostática (forças coulombianas) entre os grupos catiônicos do polímero e os sítios negativos ao longo da superfície da argila, o que sob condições pode provocar uma reversão da sua carga superficial.

Diversos autores (Theng, 1982; Shen, 2002; Srinivasan e Fogler, 1990; Gao *et al.*, 1998), tem observado que a quantidade de polímero adsorvido, é função direta do seu peso e/ou tamanho molecular; sempre e quando os sítios ativos na superfície da argila estejam completamente acessíveis. No entanto, adsorções de menores proporções poderão acontecer nas arestas das lamelas para formar complexos periféricos (Theng 1970). O decréscimo na adsorção do polímero com o aumento do seu peso molecular, embora pouco comum, é ilustrado em argilas contendo água condensada adsorvida. Esses sistemas são essencialmente porosos e as moléculas além de um certo tamanho, são fisicamente excluídas de penetrarem dentro da estrutura.

2.9.3. Polímeros aniônicos

Por outro lado, a adsorção de polímeros aniônicos se vê prejudicada por efeito da repulsão eletrostática com os sítios negativos na superfície da argila, e pouca adsorção tem lugar. No entanto, uma apreciável adsorção poderá acontecer sob condições de extrema acidez e/ou sob altas forças iônicas no meio, quando as cargas negativas do polímero são neutralizadas pela protonação e/ou “ajudadas” pelo próprio eletrólito (Theng 1982).

A adsorção de polímeros flocculantes aniônicos, também se vê favorecida pela presença de cátions polivalentes na superfície da argila, os quais podem atuar como “pontes” entre os grupos aniônicos do polímero e os sítios negativos na superfície da argila.

À pH ácido, os poliânios também são adsorvidos nas arestas das lamelas cristalinas da argila, por atração eletrostática (troca aniônica), pelo fato de que o alumínio exposto nestes lugares apresenta carga positiva.

Outro modelo de ligação do polímero flocculante aniônico na superfície das argilas é o denominado “*ligand exchange*” (Theng, 1982). Neste tipo de modelo proposto, os grupos aniônicos do polímero entram em coordenação dentro das camadas internas do alumínio, para formarem um complexo.

Finalmente, as interações entre os polímeros carregados e as superfícies das argilas, são quase sempre complexas, quando comparadas com espécies não iônicas. Além das variáveis anteriormente mencionadas, os polieletrólitos podem provocar mudanças superficiais e de conformação morfológica no próprio polímero em repostas às mudanças de pH e da força iônica no ambiente da solução.

Por exemplo, no processo de adsorção se dão mudanças da conformação morfológica do próprio polímero, pois inicialmente ele está em solução na forma de uma espiral aleatória; e na forma adsorvida ele se desenrola e se expande ao longo da interface sólido / solução e para o meio da solução, como é ilustrado na Figura 5.

Com esta nova conformação superficial, os segmentos ou “trens” adsorvidos do polímero se alternam continuamente com seqüências de laços tridimensionais estendidos

ao longo da superfície da argila e, conseqüentemente, o polímero adsorvido termina em duas caudas livres oscilantes as quais Theng (1982) denominou “*two-free-dangling tails*” os quais podem intervir em outros mecanismos físico-químicos a nível superficial do argilomineral.

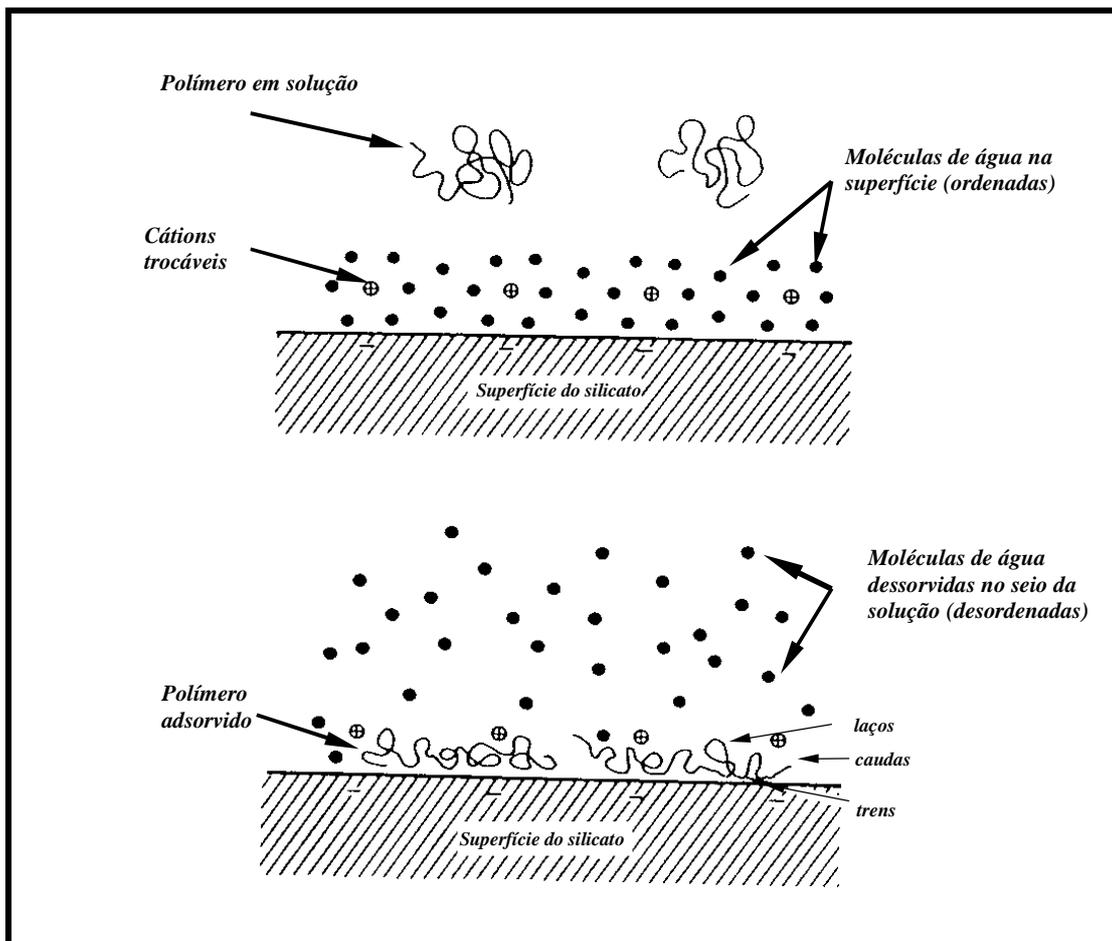


FIGURA 5 - Dessorção de numerosas moléculas de água da superfície da argila durante a adsorção de polímeros flocculantes (Theng, 1982).

2.10. Processos de adsorção e separação sólido / líquido

Os processos de adsorção e separação sólido / líquido objetivam à remoção dos poluentes carregados nos adsorventes e concomitantemente à retirada do sólido do efluente tratado. Os diversos processos existentes diferenciam-se pela forma como o adsorvente é tratado, seja antes da remoção dos poluentes ou durante a adsorção propriamente dita.

2.10.1. Flotação de partículas sorventes (FPS)

A FPS, amplamente estudado por Féris (2001), envolve basicamente a remoção dos sólidos adsorventes carregados de poluentes via flotação, seja esta por ar induzido ou por ar dissolvido. Este processo inclui quatro etapas fundamentais:

- (i) adsorção dos poluentes pelo sólido adsorvente, quando ocorre a absorção e/ou adsorção;
- (ii) flotação das partículas sólidas carregadas de poluentes. Em certas aplicações se faz necessário uma prévia floculação dos sólidos e a posterior hidrofobização dos mesmos (adição de floculantes e agentes coletores);
- (iii) colisão e adesão bolha - partícula, propiciando a ascensão do sólido à superfície do líquido;
- (iv) flotação, operação unitária responsável pela separação sólido/líquido.

Diferentes autores têm estudado a aplicação da FPS no tratamento de efluentes; sendo que o processo tem demonstrado alta eficiência na sorção de metais pesados (Cu, Ni e Zn) com o uso de rejeitos de subproduto do beneficiamento de carvão (Féris e Rubio, 2001).

2.10.2. Adsorção em leitos fluidizados

A fluidização é um fenômeno no qual particulados finos são mantidos em suspensão através do contato com um fluido ascendente de velocidade determinada. À medida em que a vazão do fluido aumenta, o leito se expande e uma queda de pressão essencialmente constante é mantida durante o processo (Serpa, 2000).

Na adsorção em leitos fluidizados, o efluente a ser tratado flui no processo de maneira ascendente e entra em contato com o sólido adsorvente, que se mantém em contínua movimentação devido ao fluxo utilizado; isto permite um máximo de aproveitamento da área superficial do sólido. Os leitos fluidizados permitem a utilização de sólidos com uma ampla faixa de granulometria, permitindo inclusive a presença de ultrafinos (Li *et al.*, 1999; Nielsen *et al.*, 1997).

Entretanto, tem-se observado que os leitos fluidizados podem apresentar uma desvantagem considerável no que diz respeito à existência de linhas preferenciais de fluxo, principalmente ao longo das paredes do equipamento, no que se traduz na passagem “*by-pass*” do efluente quando a taxa líquido / sólido é mantida alta. (McConnachie, 1984).

2.10.3. Reatores otimizados de adsorção e separação sólido/líquido

Para resolver o problema da existência de linhas preferências de fluxos no sistema de leitos fluidizados, diferentes modificações tem sido propostas.

Por exemplo, Nakamura *et al.* (1990) sugerem a utilização de leitos fluidizados com a inovação da recirculação do material adsorvente, por meio do efeito cascata conseguido na parte superior de reator. Com o CDBA (“*Circulating Fluidized Bed Adsorber*”) se elimina o efeito “*by-pass*” e são conseguidas velocidades ascendentes no fluxo, segundo os referidos pesquisadores, de até três vezes que as conseguidas nos leitos fluidizados tradicionais. Por outro lado, Rice e Littlefield (1987) e Xi *et al.* (1998) propõem a utilização de defletores internos ao longo do reator e de sistemas airados, respectivamente, com o objetivo de aumentar a turbulência e agitação. Também sugerem a possibilidade de se utilizar sistemas pneumáticos para se conseguir melhores taxas de transferência de massa.

As modificações anteriormente sugeridas não implicam, necessariamente em mudanças da seção transversal do reator. Neste sentido os reatores com formato ovóide, em lugar do formato cilíndrico, com ou sem defletores – característicos dos leitos fluidizados convencionais – vêm criando enorme interesse do ponto de vista industrial, pelas vantagens operacionais que ele oferece, tais como: melhores condições de agitação do leito, menores consumo de energia e menores custos de instalação (Bode e Klauwer, 1999). Normalmente os sistemas anteriormente apresentados, operam distribuídos em unidades em série, o qual facilita a substituição das unidades iniciais que ficarem saturadas durante o seu funcionamento.

2.11. Disposição final dos adsorventes exaustos

A partição e a provável migração de traços de metais pesados adsorvidos numa fase sólida, para uma fase líquida, constitui um fenômeno essencial para verificar o seu

comportamento geoquímico quando da disposição final do adsorvente exausto. Neste sentido, a adsorção e dessorção são processos muito importantes e determinantes na reversibilidade do processo, embora a dessorção tenha recebido muito pouca atenção em termos de pesquisas.

Quando da disposição final do adsorvente carregado de contaminantes ou de seu futuro reaproveitamento, a dessorção é de extrema importância, pelo fato da eventual liberação dos poluentes adsorvidos para o entorno durante mudanças químicas do meio, por exemplo.

Por outro lado, quando da adsorção de contaminantes inorgânicos em organobentonitas, que apresentem estabilidade dos complexos metálicos formados dentro da estrutura da argila, as viabilizam para serem aplicadas como agentes catalisadores (Mortland e Berkheiser, 1976) ou incluso para serem utilizadas como imobilizadores de pesticidas catiônicos (Undebeytia *et al*, 1996) ou de herbicidas (Morrillo *et al*, 1997).

Recentemente, a utilização de argilominerais e de subprodutos sólidos carregados de íons metálicos tem despertado interesse para serem utilizados na remoção de ânions, como por exemplo, sulfetos dissolvidos em efluentes líquidos. (Poulton *et al*, 2002; Bagreev *et al.*, 2001). Sendo assim, as bentonitas modificadas exaustas com poluentes inorgânicos, poderão ser utilizadas como materiais adsorventes de poluentes aniônicos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e métodos

3.1.1. Material argiloso

Bentonita: A BRASGEL é uma bentonita originalmente policatiônica, com predominância de cálcio, que é tratada industrialmente com barrilha (carbonato de sódio), proveniente de Campina Grande, Paraíba e fornecida pela Bentonit União Nordeste S.A., São Paulo, através de sua representante no Rio Grande do Sul, Kelcosul S.A. As amostras comercializadas foram utilizadas na granulometria conforme recebida ($91,6\% < 74\mu\text{m}$).

3.1.2. Reagentes

Os reagentes utilizados nos estudos de intercalação das bentonitas são enumerados no item 3.2.2.2. (Tabela 7). No preparo das soluções sintéticas dos íons metálicos foram utilizados os seguintes: sulfato de cobre pentahidratado (Reagan), sulfato de zinco pentahidratado (Vetec) e sulfato de níquel hexahidratado (Synth); o cloreto de cálcio di-hidratado (Reagan) foi utilizado nos estudos de homoionização.

Nos estudos de floculação, foram empregados floculantes catiônicos de baixo, médio e alto peso molecular da MAFLOC[®], codificados como 440-C, 460-C e 490-C (Masterquímica) respectivamente.

Na remoção de sulfetos, uma solução estoque foi preparada pela dissolução de sulfeto de sódio monohidratado (Synth) em água deionizada deaerada, sendo que foi utilizada uma solução tampão antioxidante, preparada pela dissolução de ácido ascórbico (Merck) e EDTA (Ecibra) em solução 10 M de hidróxido de sódio (Vetec).

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e empregados conforme recebidos. Nos estudos, para o ajuste de pH, foram utilizadas soluções de NaOH e HNO₃.

As soluções sintéticas foram preparadas com água deionizada ou com água de abastecimento público de Porto Alegre.

3.1.3. Equipamentos

A seguir são apresentados os equipamentos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho: balança analítica BP 2105 da Sartorius, turbidímetro 2100N da Hach, centrífuga 2K 15 da Sigma, agitadores magnéticos da Velp Científica, medidor de pH modelo PM 608 da Analion, fotômetro de absorção molecular modelo SQ 118 da Merck, agitador múltiplo modelo JT 101 da Milan Equipamentos Científicos Ltda, agitador orbital da Marconi, estufa da Biomatic, forno de Mufla da Aldo Karnas, espectrofotômetro de absorção atômica modelo SpectrAA 110 da Varian, bombas peristálticas FAMAC modelo F5C e MARTERFLEX da Cole-Palmer Instruments Company modelo 7518-12 e câmara digital da SONY modelo Cyber-Shot DSC-S75.

Nos estudos de caracterização das bentonitas foram utilizados os seguintes equipamentos: Difrátômetros de Raios X modelo Siemens Kristaloflex D5000 e Philips X Pert Modelo MPD, Microscópio de Força Atômica modelo Nanoscope IIIa série SPM 3000 da Instruments Digital e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo PHILIPS XL20.

Nas análises térmicas foram utilizados o Thermogravimetric Analyzer modelo GA 2050 e o Differential Scanning Calorimeter modelo DSC 2010 ambos da TA Instruments. As medidas do potencial eletroforético foram realizados no Zeta Plus – Zeta Potential Analyzer da Brookhaven Instruments Corporation e a distribuição do tamanho de partículas no Cilas 1064.

3.2. Métodos

A continuação são descritos os métodos de análises e os procedimentos utilizados no desenvolvimento da parte experimental.

3.2.1. Caracterização das bentonitas

3.2.1.1. Difratomia de Raios X

A distância interlamelar das bentonitas foi determinada por difratometria de Raios X no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As amostras não modificadas e as modificadas com ou sem poluentes adsorvidos e as amostras após

lixiviação, foram analisados na sua forma natural, na forma glicolada e na forma calcinada para determinar além do espaçamento interlamelar, o grau de inchamento e o seu colapso a altas temperaturas ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) respectivamente. As determinações foram feitas utilizando-se uma radiação de $\text{CuK}_{\alpha 1}$ no comprimento de onda $\lambda = 1,542\text{ \AA}$, prévia calibração com amostras padrões.

O grau de inchamento ou expansão no espaçamento basal da amostra após glicolagem foi determinado segundo a equação:

$$E_{\text{xp}} = (d_{\text{gl}} - d_{\text{nat}})/d_{\text{nat}} \quad (1)$$

onde:

E_{xp} = Grau de expansão

d_{gl} = Espaçamento basal após glicolagem, \AA

d_{nat} = Espaçamento basal natural, \AA .

3.2.1.2. Microscopia de força atômica

A morfologia estrutural e a força atômica superficial das bentonitas tratadas e das não modificadas foram determinadas via Microscópio de Força Atômica (MFA) no seu modo contato. O MFA utilizado foi da Instruments Digital modelo Nanoscope IIIa, 3000 (da Universidade de Nevada, Reno, Nevada, Estados Unidos) munido de microcantilever de Si_3N_4 . A ponteira de nitrato de silício é sensível tanto às forças de atração como às forças de repulsão.

A magnitude da força de interação resultante entre os átomos da superfície da amostra de argila e a ponteira do instrumento no momento da varredura, foi determinada a partir das curvas obtidas para cada amostra analisada e calculadas pela utilização das seguintes equações:

$$F = k\Delta z \quad (2)$$

$$\Delta z = \text{ADP} \quad (3)$$

onde:

F = Força de interação, nN

k = Constante da mola do cantilever, $0,6 \text{ Nm}^{-1}$

Δz = Deslocamento da deflexão do cantilever, nm

A = Número de divisões de retração da ponteira

D = Diferença de potencial aplicado, V/divisões

P = Constante de sensibilidade piezelétrica da ponteira, 2 nmV^{-1} .

O tempo gasto em cada ciclo de aproximação – retração foi de aproximadamente 2 s e o tempo de contato da ponteira do microcantilever foi pelo menos de 10%, resultando no tempo final de contato de 500 ms. As imagens de MFA e as medições da força atômica foram realizadas à temperatura ambiente (20°C). A magnitude das forças atômicas foram menores do que 100 nN e a taxa de varredura foi da ordem de 0,49 – 1,8 Hz.

3.2.1.3. Análise térmica

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Análises Poliméricas da UFRGS. Na Análise Termogravimétrica (ATG) foi utilizada uma balança termal (Thermogravimetric Analyzer TGA 2050, TA Instruments) de decomposição térmica contínua e registro automático. As amostras de bentonitas foram aquecidas a velocidade constante (20°Cmin^{-1}) numa atmosfera de N_2 e as variações de massa em função da temperatura foram registradas.

A Análise Térmica Diferencial (ATD) consistiu no aquecimento das amostras, em velocidade constante (10°Cmin^{-1}), numa atmosfera de N_2 (Differential Scanning Calorimeter DSC 2010, TA Instruments). As diferenças de temperatura entre um padrão inerte e as amostras em estudo, foram registradas e aparecem na curva termodiferencial ou termograma, como deflexões de sentidos opostos, que representam transformações endo ou exotérmicas.

3.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

A análise elementar das amostras, foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS, pela utilização da sonda eletrônica do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo PHILIPS XL20. Previamente à análise, as amostras foram metalizadas pela cobertura com filmes de ouro de aproximadamente 20 nm de espessura no equipamento Balzers Union SCD 040 sob vácuo de argônio. Adicionalmente, foram monitoradas superficialmente 13 amostras entre as bentonitas não modificadas e as modificadas. Os estudos permitiram a obtenção de espectros de composição elementar e de imagens digitais das superfícies dos argilominerais para vários graus de magnificências.

3.2.1.5 Determinação do potencial Zeta

O potencial interfacial zeta das bentonitas não modificadas, das modificadas e das carregadas com metais adsorvidos foi determinado no equipamento Zeta Plus – Zeta Potential Analyzer da Brookhaven Instruments Corporation do LTM. A força iônica foi mantida constante em 10^{-3} M de KNO_3 a 25 °C e o pH do meio foi ajustado com HNO_3 e/ou KOH de pureza analítica.

3.2.1.6. Distribuição de tamanho de partículas

Na determinação do diâmetro médio das bentonitas, foi utilizado o analisador de tamanho de partículas por difração a laser CILAS (Modelo 1064) do LTM.

3.2.1.7. Caracterização mineralógica

Na identificação dos constituintes mineralógicos da bentonita, foi utilizado o sistema de caracterização Philips X Pert Modelo MPD; sem orientação preferencial dos grãos do Laboratório de Cerâmicos.

3.2.1.8. Determinação da área superficial e capacidade de troca catiônica

A área superficial específica e a capacidade de troca catiônica (CTC) das bentonitas, foram determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno descritos por Hang e Brindley (1970) e Nevins e Weintritt (1967). A concentração de azul de metileno na saturação das argilas não modificadas, foi determinada a partir da isoterma de adsorção

linearizada segundo o modelo de Langmuir. A CTC foi determinada pelo emprego da seguinte equação:

$$CTC = A_s / (A_m * 6,02 \text{ E-}2) \quad (4)$$

onde:

CTC = capacidade de troca catiônica, mEq por 100 gramas de argila

A_s = área superficial específica da argila, m^2g^{-1}

A_m = área projetada de uma molécula de azul de metileno, 130 \AA^2 .

3.2.2. Modificação estrutural das bentonitas

3.2.2.1. Homoionização

Nos estudos de homoionização foram utilizadas soluções de 3 mEq de cloreto de cálcio por grama de bentonita BRASGEL. A suspensão na proporção argila - solução de 1:60 foi agitada vigorosamente durante 48 horas, ao final do período de agitação a suspensão foi deixada repousar até a completa sedimentação. Posteriormente o material sólido foi lavado com água, até não serem detectados íons cloreto, por meio de solução de nitrato de prata (Degussa), na água de lavagem. O material seco - BENTOCAL - foi estocado e guardado à temperatura ambiente.

3.2.2.2. Intercalação

Os estudos de intercalação da BENTOCAL foram realizados com diversos reagentes dissolvidos em solução 1:1 de água deionizada-álcool etílico (Synth), variando-se as concentrações entre 0,05 a 0,25 g de composto orgânico/grama de bentonita em função da CTC da bentonita.

Os compostos orgânicos utilizados na intercalação e as concentrações utilizadas são apresentadas na Tabela 7.

A suspensão de intercalação, na proporção argila-solução de 1:40, foi agitada vigorosamente durante uma hora e após, foi centrifugada a 5500 rpm (3382 g) durante 10

minutos. O material sólido foi seco a 60 °C durante 12 horas, desagregado, seco por mais 24 horas e estocado à temperatura ambiente.

TABELA 7 - Compostos orgânicos * concentrações utilizadas nos ensaios de intercalação das bentonitas.

Produto	Composição química	Concentração (gg⁻¹)
8 – Hidroxiquinolina	C ₉ H ₇ NO – Vetec	0,25
Etilenoendiamina	C ₂ H ₈ N ₂ – Reagan	0,25
CTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN – Reagan	0,10
EDTA	C ₁₀ H ₁₄ Na ₂ O ₈ N ₂ .2H ₂ O – Ecibra	0,07
1,10 Fenantrolina	C ₁₂ H ₈ N ₂ .H ₂ O - Synth	0,15
LIX 64 N	C ₂₃ H ₂₃ N - Henkel	0,25

* As fórmulas estruturais são apresentadas em anexo

Nos estudos detalhados da intercalação com fenantrolina (OF), a concentração de OF foi determinada segundo o método colorimétrico sugerido por Lawrie, 1961. A coloração foi desenvolvida com a utilização de íons ferro, na presença de cloreto de hidroxilamina, como agente redutor, e as leituras óticas foram feitas em células de 16 mm em um comprimento de onda de 510 µm (Fotômetro MERCK SQ 118). A quantidade de OF intercalada foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e final, após intercalação.

3.2.3. Estudos de adsorção e dessorção

Os estudos de adsorção em batelada foram realizados em frascos de 100 mL de capacidade com adição à suspensão, em pH ácido para evitar a precipitação do metal, de uma alíquota da solução estoque de íons metálicos, para a concentração desejada e posterior ajuste do pH às condições de trabalho. O sistema adsorvente / soluto foi continuamente agitado (Agitador de rotação orbital Tipo Wagner–MA 160 MARCONI)

por um período de tempo determinado a 55 rpm. Após este período, a suspensão foi centrifugada durante 20 minutos a 7500 rpm (6289 g) (Centrífuga Sigma 2k15) e as soluções sobrenadantes foram analisadas, via absorção atômica (SpectrAA 110 - Varian), em relação à concentração de metal remanescente.

A quantidade de íons metálicos e a acumulação dos íons cobre adsorvidos nas bentonitas foram determinadas empregando-se as seguintes equações:

$$R = (C_i - C_f) * 100 / C_i \quad (5)$$

$$Ac = (C_i - C_f) / M \quad (6)$$

onde:

R = Metal adsorvido, %

C_i = Concentração inicial de metal, mg.L^{-1}

C_f = Concentração final de metal, mg.L^{-1}

Ac = Acumulação de metal, mg.g^{-1}

M = Concentração de material adsorvente em suspensão, mg.L^{-1}

Os estudos de acumulação dos íons cobre, foram realizados mantendo-se fixa a massa de adsorvente e variando a concentração do metal no efluente sintético. Com o objetivo de evitar a eventual precipitação dos íons cobre – antes da adsorção propriamente dita – em função do aumento de sua concentração e do pH, alíquotas de 0,25 mL de solução de 1000 mgL^{-1} de cobre foram adicionadas gradualmente, no intervalo de tempo preestabelecido para o experimento.

As curvas de acumulação foram construídas em termos da quantidade de metal adsorvido expresso em mEq por grama de bentonita, em função da concentração do íon metálico no equilíbrio. A isoterma obtida foi analisada em termos do modelo de adsorção de Langmuir e representado pela seguinte equação:

$$1/A_c = 1/a + 1/a * b * C_e \quad (7)$$

onde:

A_c = Acumulação, mg.g^{-1}

C_e = Concentração no equilíbrio, mg.L^{-1}

a e **b** são constantes da equação, mg.g^{-1} e L.mg^{-1} respectivamente.

Quando é graficada C_e/A_c versus C_e , obtêm-se a linearização da isoterma a partir da qual são obtidas as constantes: a constante **b** é obtida pela divisão da inclinação da reta pela sua intercepção no eixo vertical e a constante **a** corresponde ao recíproco da inclinação da reta.

Adicionalmente a tendência da isoterma foi estudada considerando-se o fator de separação adimensional F_s (Viraraghavan e Kappor 1994) o qual indica o comportamento gráfico da isoterma em termos de se ter uma adsorção favorável, desfavorável ou indefinida. Este parâmetro foi determinado pela seguinte equação:

$$F_s = 1/(1 + b \cdot C_i) \quad (8)$$

onde:

F_s = Fator de separação adimensional

b = Constante de Langmuir, L.mg^{-1}

C_i = Concentração inicial, mg.L^{-1} .

Os estudos de dessorção foram realizados com o adsorvente seco carregado com o metal adsorvido, adicionado numa solução de ácido clorídrico (VETEC) a 2% (em volume) e pH em torno de 1,5. A suspensão foi agitada vigorosamente durante 2 horas; findo o período de lixiviação foram retiradas amostras para a determinação da concentração de metal liberado. Para cada ciclo completo de adsorção / dessorção, repetido “**n**” número de vezes (Srinivasan e Fogler, 1990; Comas 1987), foi determinado o coeficiente de adsorção/dessorção (Rybicka *et al.*, 1995) utilizando a seguinte equação:

$$K_{SD} = M_{ads} / M_{des} \quad (9)$$

onde:

K_{SD} = Coeficiente de adsorção / dessorção

M_{ads} = Quantidade de metal adsorvido, $mg.g^{-1}$ de adsorvente

M_{des} = Quantidade de metal na solução de lixiviação, $mg.g^{-1}$ de adsorvente.

3.2.3.1. Estudo da cinética da adsorção de íons cobre

A cinética da adsorção foi estudada tomando em consideração o parâmetro empírico $t_{1/2}$; parâmetro que expressa o tempo necessário para que a fração entre a adsorção dos íons metálicos após um período de tempo t de reação e a adsorção do mesmo íon no tempo final de equilíbrio atinja 0,5 (Liberti e Pasino; 1983 citado por Schneider, 1995; p. 54). Essa relação é representada pela seguinte equação:

$$U_t = R_t/R_e \quad (10)$$

onde:

U_t = Fração de adsorção no tempo t

R_t = Adsorção no tempo t , %

R_e = Adsorção no tempo de equilíbrio, %.

Quando U_t é igual a 0,5 obtêm-se graficamente o valor de $t_{1/2}$, valor utilizado no cálculo da velocidade de acumulação do soluto no material adsorvente.

De modo geral, durante o processo de adsorção, o adsorbato pode-se difundir no interior do arranjo estrutural do adsorvente e nesta situação a taxa de adsorção normalmente depende de $t^{1/2}$ em lugar do t - **tempo** - (Krishna *et al.*, 2001).

Na determinação da constante de difusão na adsorção dos íons cobre nas bentonitas foi utilizada a seguinte equação (Johnson & Lenhoff, 1996):

$$A_a = \sqrt{(2D_it) + c} \quad (11)$$

onde:

A_a = Quantidade de cobre adsorvido, mg.g^{-1}

D_i = Coeficiente de difusão, $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-0.5}$

t = Tempo, min

c = Constante.

A relação anterior foi verificada experimentalmente, ao se graficar a quantidade de cobre adsorvido versus a raiz quadrada do tempo (\sqrt{t})

3.2.3.2. Estudos de adsorção de íons cobre em flocos poliméricos

O teste de jarros foi utilizado nos estudos de floculação da suspensão de bentonita. Em cada ensaio, mantiveram-se fixos a concentração do adsorvente, o pH da suspensão e o tempo de adsorção e se variou a concentração e tipo do agente flocculante; a suspensão foi continuamente agitada. Para avaliar a influência da floculação na capacidade de adsorção das bentonitas modificadas, foi realizado o ensaio de adsorção dos íons cobre dissolvido conforme metodologia estabelecida, após o processo de formação dos flocos. Findo o período de agitação e sedimentação, uma amostra sobrenadante da suspensão foi retirada para a determinação da turbidez residual. (Turbidímetro Hach – 2100 N) e da concentração residual de cobre. A fração flocculada foi determinada em termos dos valores de turbidez remanescente das suspensões para diferentes condições de floculação, utilizando-se a seguinte equação:

$$M_f = (T_i - T_f) * 100 / T_i \quad (12)$$

onde:

M_f = Massa flocculada, %

T_i = Turbidez inicial da suspensão, NTU*

T_f = Turbidez final da suspensão, NTU.

* NTU = Unidades nefelométricas de turbidez, (siglas em inglês).

3.2.3.3. Estudos de adsorção – floculação contínua e separação sólido / líquido

Desenho do reator: O reator experimental utilizado, denominado *REFA – Reator Expandido de Flocos Adsorventes* - foi construído de acrílico transparente e consta de três estruturas de seções geométricas diferentes. Uma estrutura esférica de 20 cm de diâmetro – vide Figura 6 - , seguida de um tronco de pirâmide circular de 70 ° e 13 cm de altura e finalmente uma estrutura cilíndrica de 31 cm de altura. O “*overflow*” do efluente tratado escoo pela parte superior da seção cilíndrica e sai do reator por uma abertura especialmente desenhada para tal propósito. Na parte inferior da seção esférica foi acoplado um difusor de fluxo de formato cônico (40°) contendo 64 furos de 1 mm de diâmetro distribuídos simetricamente e em zig-zag.

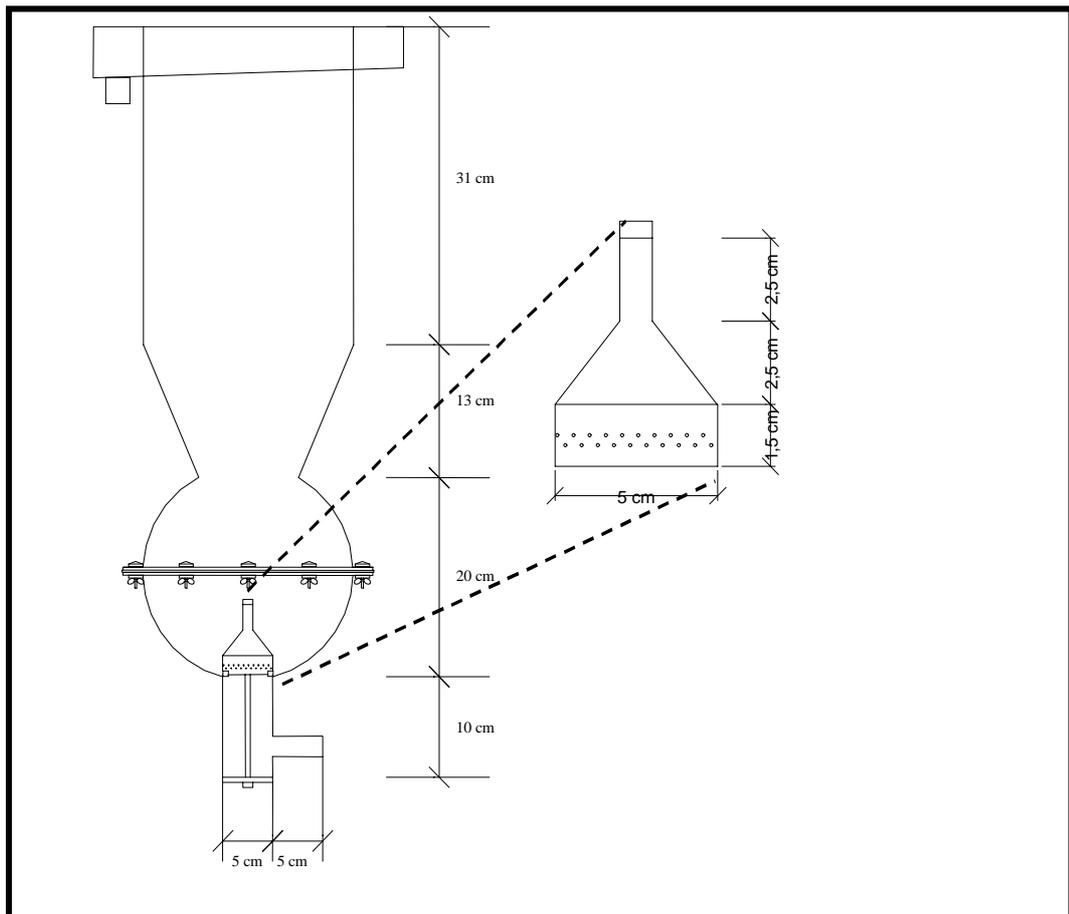


FIGURA 6 – Desenho e dimensões do REFA, em destaque o desenho do difusor.

A Figura 6 apresenta o desenho esquemático do REFA, cujos critérios de construção são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 – Critérios de construção do Reator Expandido de Flocos Adsorventes - REFA.

Critério	Observações
Material adsorvente	Sólidos particulados flocculados. Leito expandido.
Autoagitação	Fluxo do efluente de forma ascendente. Dispensar agitação externa mecânica. Formato esférico: efeito cascata.
Dimensões	Capacidade de acumulação. Cinética: tempo de residência. Concentração de sólidos. Velocidade de sedimentação.

O efluente foi introduzido no REFA através de um cano de PCV de 5 cm de diâmetro por meio de uma bomba peristáltica FAMAC, modelo F5C . O difusor cônico de plástico de 5 cm de diâmetro foi colocado a 90° em relação à direção do fluxo do efluente e montado sobre um anel de plástico.

Os objetivos do difusor são evitar a entrada direta do efluente no reator e proporcionar uma agitação dos flocos dentro do equipamento por meio da injeção radial e tangencial do fluxo às paredes do reator. Adicionalmente, a forma cônica do difusor impede a acumulação de material sólido na sua superfície.

A injeção ascendente do fluxo, produz uma agitação vigorosa na região central do reator e provoca uma movimentação permanente dos flocos e a constante formação de um

vórtice, conseguido pelo efeito cascata, nesta parte do equipamento. O efeito causado foi fundamental na adsorção e primordial na formação dos flocos.

As perdas de material adsorvente na forma de microflocos, que eram arrastados pelo fluxo ascendente, foram minimizadas pela colocação de um leito filtrante de 10 cm de espessura, na parte superior do reator, como poder ser observado na Figura 7. Este leito filtrante foi constituído por partículas sólidas de argila expandida * de formato esférico de aproximadamente 3 cm de diâmetro.

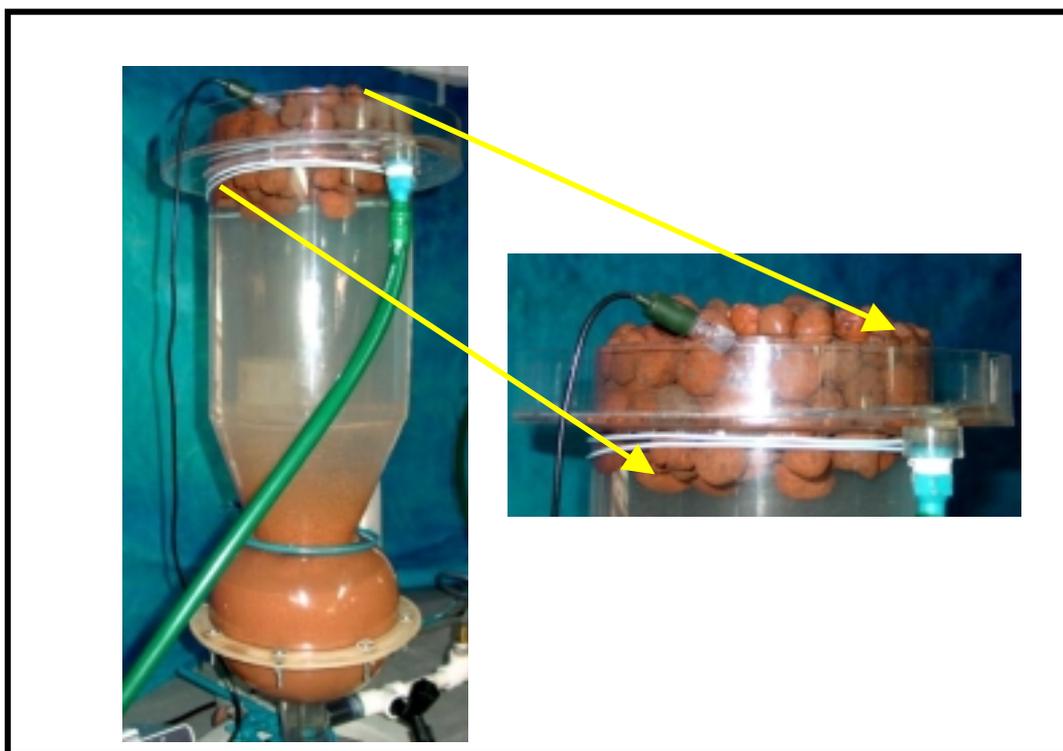


FIGURA 7 - Fotografia do REFA detalhando a camada filtrante de argila expandida na parte superior do reator.

A Figura 8 apresenta o esquema de montagem de operação do REFA tratando continuamente 200 e 800 L de efluente sintético.

* Material produzido pela SABESP a partir da calcinação de lodo gerado no tratamento de esgotos e comercializado sob o nome de zinacita para fins paisagísticos.



FIGURA 8 – Fotografia do esquema de montagem do REFA, tratando 200 e 800 L de efluente.

A resistência dos flocos é um fator importante que deve ser considerado ao se desenhar processos contínuos de separação sólido / líquido. Pelo fato dos flocos serem formados por uma estrutura porosa, as diferenças entre densidades, a deformabilidade e a sua resistência, são os fatores principais que originam o rompimento dos flocos formados, como foi observado na zona de maior turbulência do REFA (região de adsorção).

Para minimizar este problema, optou-se pela dosagem do floculante de forma contínua em vez de sua forma intermitente (30 mL de floculante MAFLOC[®] 440-C de 1000 mgL⁻¹ de concentração a cada 45 minutos de operação).

A taxa do fluxo injetada no REFA foi medida por meio de um fluxômetro e o movimento dos flocos na região de adsorção foi registrado via câmara fotográfica digital SONY modelo Cyber-Shot DSC-S7 e também observado visualmente.

O gradiente de velocidade no REFA – reator contendo fluido com constante movimentação – foi determinada por meio da seguinte equação: (Ityokumbul *et al.*, 1999):

$$G = (V \cdot \rho \cdot g / \nu)^{1/2} \quad (13)$$

onde:

G = Gradiente de velocidade temporal, s^{-1}

V = Velocidade superficial da água, $cm.s^{-1}$

ρ = Densidade do fluido, $g.cm^{-3}$

ν = Viscosidade dinâmica da água, $g.cm^{-1}s^{-1}$

g = Aceleração da gravidade, $981 cm.s^{-2}$.

A adição de floculante MAFLOC[®] 440-C ($1,25 mg.g^{-1}$) e da solução de soda ($0,025 M$), foi aplicada diretamente na linha de entrada do efluente por meio de uma bomba MASTERFLEX da Cole-Palmer modelo 7518-12 numa taxa de alimentação de $3m.Lmin^{-1}$.

No REFA foi determinado o Tempo de Saturação do Adsorvente (TSA) por meio da equação modificada de Poots *et al.*, (1976) dada a seguir:

$$t = (A*M)/(C_i*Q) + k \quad (14)$$

onde:

t = Tempo de serviço no “*breakthrough*”, min

A = Acumulação, $mg.g^{-1}$

M = Massa do floculante, g

C_i = Concentração inicial do poluente, $mg.L^{-1}$

Q = Taxa volumétrica do efluente, $L.min^{-1}$

k = Constante de adsorção.

Ao longo dos ensaios preliminares as variáveis operacionais foram constantemente ajustadas e os valores finais são sumarizadas na Tabela 9.

TABELA 9 - Variáveis operacionais do REFA

Parâmetro	Características
Fluxo	Ascendente e tangencial à parede do reator.
Volume do reator	15 L
Volume na região de reação	4,5 L
Capacidade do REFA	90 L.h ⁻¹
Tempo de residência	3 min
Fluxo volumétrico	1,5 L.min ⁻¹
Velocidade superficial do fluxo (na região de adsorção)	6,5x10 ⁻⁴ m.s ⁻¹
Gradiente de velocidade	75 s ⁻¹
Taxa de aplicação do fluxo por unidade de área planar do REFA	2,5 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹
Velocidade “jet” localizada	50 cm.s ⁻¹
Adsorvente	Flocos de organo bentonitas . Concentração de sólidos: 5% Concentração de floculante: 1 mg/g
Poluente removido	Íons cobre e níquel. pH básico. Concentração: 6.3 mg.g ⁻¹ - cobre e entre 0,5 e 36 mg.g ⁻¹ para o níquel.

3.2.3.4. Estudos de adsorção de ânions

A bentonita modificada com OF, denominada FENAN, carregada com diferentes quantidades de cobre adsorvido, foi utilizada na remoção de íons sulfeto dissolvidos em

um efluente sintético a partir de uma solução estoque de 1500 mgL^{-1} de concentração, preparada pela dissolução de $\text{Na}_2\text{S}_9\text{H}_2\text{O}$ (da Synth) em água deionizada e deaerada.

Nos ensaios de remoção, foi utilizada uma solução tampão antioxidante de sulfetos, a qual foi preparada pela dissolução de 35g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido ascórbico da Merck) e 67 g $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$ (EDTA da Ecibra) em 100 mL de solução 10 M de NaOH (da Vetec) e levados a volume de 1000 mL.

Os estudos foram realizados em frascos de 100 mL de capacidade contendo 50 mL de solução antioxidante e 50 mL de água deionizada deaerada. Após verificar o pH, foi adicionada alíquota da solução estoque de sulfetos, com o objetivo de se obter uma concentração determinada. A suspensão foi continuamente agitada em um agitador orbital (Wagner-MA 160 Marconi) durante uma hora a 55 rpm.

Após o tempo de sedimentação (2 horas), a solução sobrenadante foi analisada em termos da concentração de sulfeto remanescente. A determinação da concentração de sulfeto foi determinada segundo o método potenciométrico descrita no Standard Method (1985). Foram utilizados eletrodos de referência de dupla junção modelo 90-02 da Orion. A quantidade de sulfeto removida foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração final.

Neste trabalho todos os ensaios foram realizados em duplicata, à temperatura ambiente e os valores médios obtidos são apresentados nos gráficos e tabelas. O erro global nos ensaios realizados foi de $\pm 2,2\%$.

4. RESULTADOS E DISCUSÃO

4.1. ESTUDOS DE INTERCALAÇÃO E DE CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS

4.1.1. Intercalação com fenantrolina

Foi estudado o efeito do pH na intercalação da fenantrolina – OF – nas bentonitas homoiônicas cálcicas, BENTOCAL. A Tabela 10 mostra a dimensão do espaçamento basal da bentonita intercalada em função do pH, a qual foi monitorada por difratometria de Raios – X e a quantidade de OF adsorvida e o espaçamento basal após intercalação, são apresentados na Tabela 10 a seguir.

TABELA 10 - Quantidade – Ac - de OF (mg.g^{-1}) intercalada em função do pH e espaçamento basal $d(001)$.

Amostra	pH de intercalação	Ac	$d(001)$ Å
FENAN	3.5	104.2	17,7
	5.5	121.0	18,4
	8.5	112.0	18,2

Como pode ser observado, a maior intercalação ocorre no pH $5,5 \pm 0,5$ sendo que nesse valor de pH mais de 90% da OF está presente na forma molecular (Bussetti *et al.*, 1980). Conseqüentemente, a máxima intercalação da OF ocorre de maneira preferencial na sua forma molecular ao invés de sua forma catiônica.

O decréscimo na quantidade de OF intercalada a partir do pH 6 também foi reportado por Bussetti *et al.*, (1980), e explicado por estes autores em termos da diferença entre o potencial químico das unidades micelares agregadas das moléculas de OF adsorvidas na superfície da argila e as unidades remanescentes no seio da solução.

Adicionalmente Velde (1992) reporta que para valores de pH abaixo de 2 e maiores do que 5 ocorre um decréscimo na quantidade do composto intercalado atribuído à

competição entre os íons hidrogênio e a molécula orgânica por ocuparem os mesmos sítios ativos entre as camadas da argila durante o processo de intercalação.

No que se refere ao espaçamento basal, este varia significativamente entre as bentonitas não modificadas e as pilarizadas – vide Tabela 11. Foi observada uma expansão no espaço interlamelar da ordem de até 5,3 Å. Este aumento permite às moléculas de OF penetrarem facilmente dentro da estrutura da bentonita e se orientarem, talvez de forma paralela à superfície das lamelas ou de forma inclinada, como pode ser observado na Figura 9.

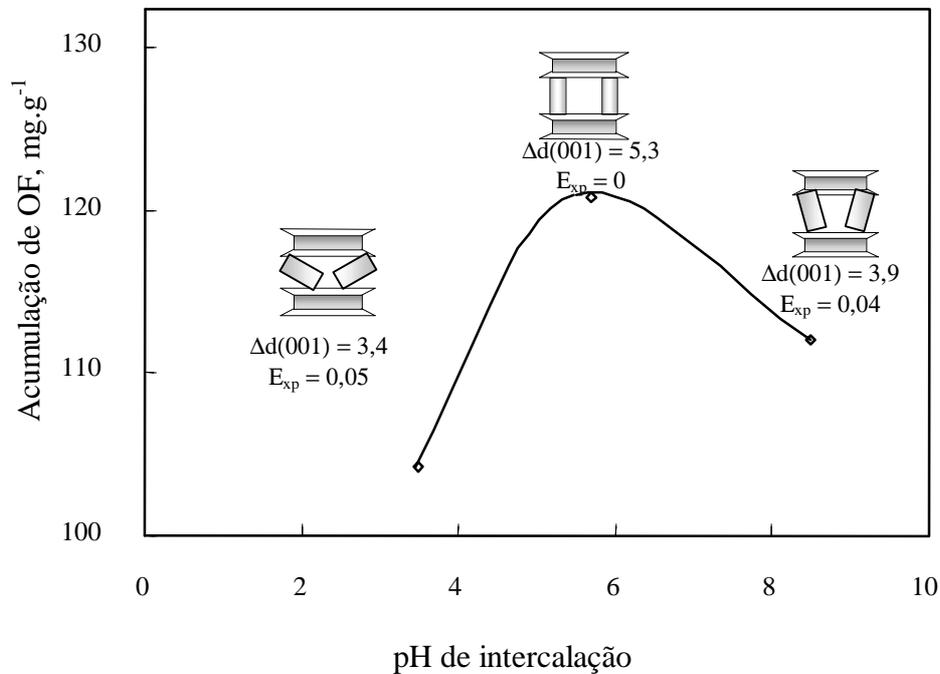
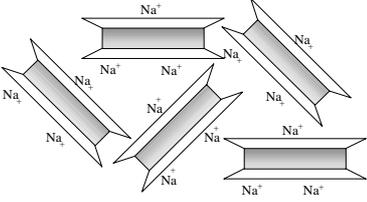
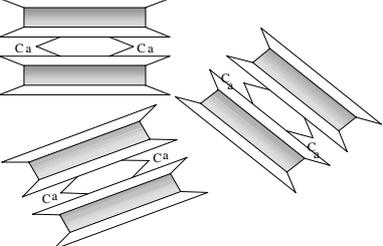
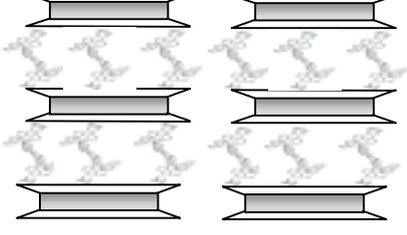
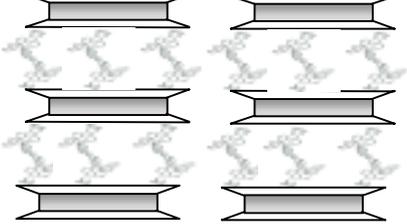


FIGURA 9 – Quantidade de OF intercalada nas bentonitas em função do pH e esquematização da estrutura da argila intercalada

Os ensaios posteriores de intercalação foram realizados em pH 8, por não se encontrarem variações significativas nos valores de adsorção de cobre, quando da utilização das bentonitas intercaladas tanto no pH 5 como no pH 8.

Na Tabela 11 são apresentados os modelos estruturais prováveis das bentonitas BRASGEL e BENTOCAL e das pilarizadas, antes e após adsorção dos íons cobre.

TABELA 11 - Disposição lamelar das bentonitas não modificadas e pilarizadas suspensas em meio aquoso.

Bentonita	Modelo estrutural	
	Disposição das lamelas	Característica da estrutura
BRASGEL		<p>Lâminas completamente dispersas quando em suspensão. $d_{100} = 12,9 \text{ \AA}$ $E_{xp} = 0,86$</p>
BENTOCAL		<p>Unidades lamelares empilhadas de forma individual quando em suspensão. $d_{100} = 15,0 \text{ \AA}$ $E_{xp} = 0,13$</p>
FENAN		<p>Unidades estruturais completamente pilarizadas pela intercalação da OF. $d_{100} = 18,2 \text{ \AA}$ $E_{xp} = 0,04$</p>
FENAN + Cu		<p>Unidades estruturais completamente pilarizadas após adsorção do Cu. $d_{100} = 18,2 \text{ \AA}$ $E_{xp} = 0$</p>

E_{xp} = refere-se à expansão da estrutura após tratamento com glicol

Observa-se nesta tabela que a expansibilidade ou grau de inchamento no espaçamento basal, determinado pelo tratamento das amostras com soluções de glicol, foi bem menor na bentonita pilarizada do que nas bentonitas não modificadas, o que evidencia

que as moléculas de OF praticamente impedem a entrada na estrutura de argila de outro composto orgânico, no caso o glicol.

Adicionalmente, observa-se que o arranjo estrutural do sistema FENAN + Cu é completamente coeso, indicando a estabilidade da estrutura, pelo fato de não se ter observado nenhum tipo de aumento no espaçamento basal após a adsorção de cobre e, mesmo com o cobre dentro da estrutura, as moléculas do glicol não conseguiram provocar nenhum tipo de expansão estrutural no sistema.

Como foi observado anteriormente, uma expansão no espaçamento basal das bentonitas em torno a 5,5 Å indica a possibilidade da intercalação de um complexo interlamelar do tipo β (Aragón *et al.* 1959). Neste tipo de complexo, as moléculas de OF passam a se orientar de forma paralela ou inclinada em relação ao eixo *c* do reticulado cristalino elementar (Barshad, 1952). Com este tipo de orientação, as moléculas intercaladas entram em contato em dois pontos entre superfícies interlamelares diferentes.

Com base na quantidade em miliequivalentes (mEq) por grama de argila, passíveis de serem trocados durante a adsorção por substituição catiônica na bentonita (0,8 mEq.g⁻¹) e da quantidade de mEq ocupados pela intercalação da OF (0,6 mEq.g⁻¹), observa-se que aproximadamente 20% da CTC da bentonita permanece na argila após intercalação.

Por outro lado, considerando a área projetada da molécula de OF de 60 Å (Lawrie, 1961) e que a quantidade de OF intercalada foi de 121,0 mgg⁻¹, obtém-se que somente 32% da área superficial total da argila é ocupada pelas moléculas intercaladas. Sendo assim, a estrutura da bentonita modificada, apresenta sua área superficial parcialmente ocupada pelas moléculas de OF intercaladas e, adicionalmente estão distribuídos sítios ativos trocáveis remanescentes. Por tanto, a estruturação espacial da FENAN, possibilita a existência de dois tipos de adsorção neste adsorvente: os sítios ativos trocáveis remanescentes na estrutura e às reações químicas pelas moléculas de OF intercaladas.

Esses resultados, e as considerações descritas na Tabela 12 permitem concluir que as moléculas de OF se orientam inclinadas ou perpendiculares entre as lamelas da bentonita.

TABELA 12 - Parâmetros indicativos da orientação perpendicular das moléculas de OF entre as lamelas da bentonita.

Parâmetro	Características
Adsorção molecular da OF	A Quantidade de OF adsorvida ($1,22 \text{ mEq.g}^{-1}$) excede a CTC da bentonita ($0,8 \text{ mEq.g}^{-1}$). No pH de intercalação da OF, mais do que 95% da espécie química da OF está na forma molecular.
Formação de complexos orgânicos do tipo β	A quantidade de átomos de carbono da OF (12) está compreendida entre 4 e 16; quantidade requerida na formação destes tipos de complexos orgânicos (Aragón et al., 1959).
Mudanças no espaçamento basal d (001) das argilas	BRASGEL d (001) = $12,9 \text{ \AA}$ FENAN d (001) = $18,2 \text{ \AA}$ Δd (001) = $5,3 \text{ \AA}$
Resultante da força atômica superficial em função do número de átomos de carbono do composto orgânico intercalado	FENAN (12 átomos) = $2,5 \text{ nN}$ ETIL (2 átomos) = $16,9 \text{ nN}$

Na Figura 10 se apresenta o modelo esquemático proposto da estruturação de bentonita intercalada com OF.

Este modelo de orientação é similar aos obtidos por Srinivasan e Fogler (1990) na intercalação de íons cetil piridínio. Esses autores observaram que esse composto se orientava verticalmente entre as camadas de montmorilonitas. Modelos estruturais similares foram obtidos por Ferreira *et al.* (1988) e Helmy *et al.* (1983) na intercalação de moléculas de quinolina e OF em argilas e óxidos. Esses modelos são contraditórios com o modelo proposto por Lawrie (1961), onde as moléculas de OF se orientariam de forma paralela às camadas interlamelares.

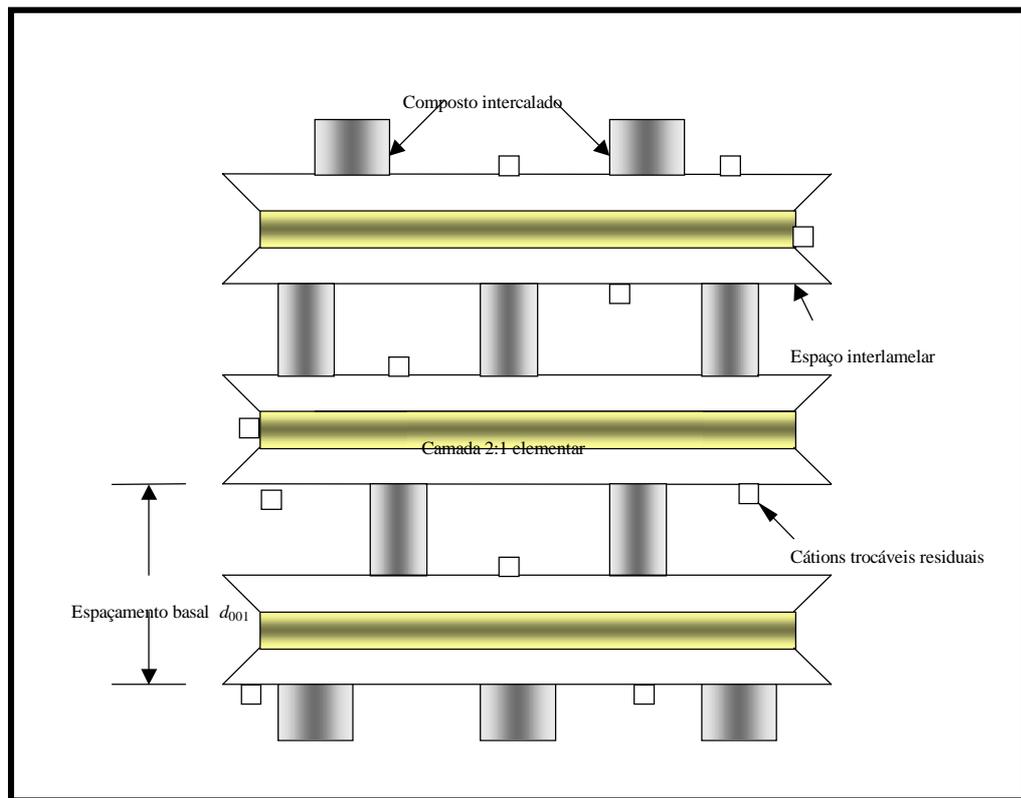


FIGURA 10 - Modelo de estruturação espacial proposto para a bentonita pilarizada - FENAN.

Em 1961, Lawrie estabeleceu um método bastante aproximado, mas não reprodutivo, na determinação da área superficial de solos e argilas baseado na adsorção de monocamadas de moléculas de OF assumindo que essas moléculas se orientavam de forma paralela entre as camadas.

Segundo Bower (1963) e Bussetti *et al.*, (1980), o fato de que a quantidade de OF adsorvida corresponda a uma monocamada não é estritamente válido, porque as condições experimentais foram totalmente arbitrárias.

Por outro lado, devido à expansão ou “inchamento”, com o conseqüente aumento do espaçamento interlamelar, próprio das bentonitas (González-Prada *et al.*, 1982), as moléculas de OF podem penetrar sem dificuldade na estrutura.

4.1.2. Estudos de caracterização

4.1.2.1. Difração de Raios X

A bentonita BRASGEL foi caracterizada por difração de Raios-X e os picos, com ligeira assimetria, aparecem no difratograma apresentado na Figura 11. Nesta Figura, observa-se que o pico principal corresponde a uma montmorilonita com espaçamento basal $d(001)$ de 12,9 Å.

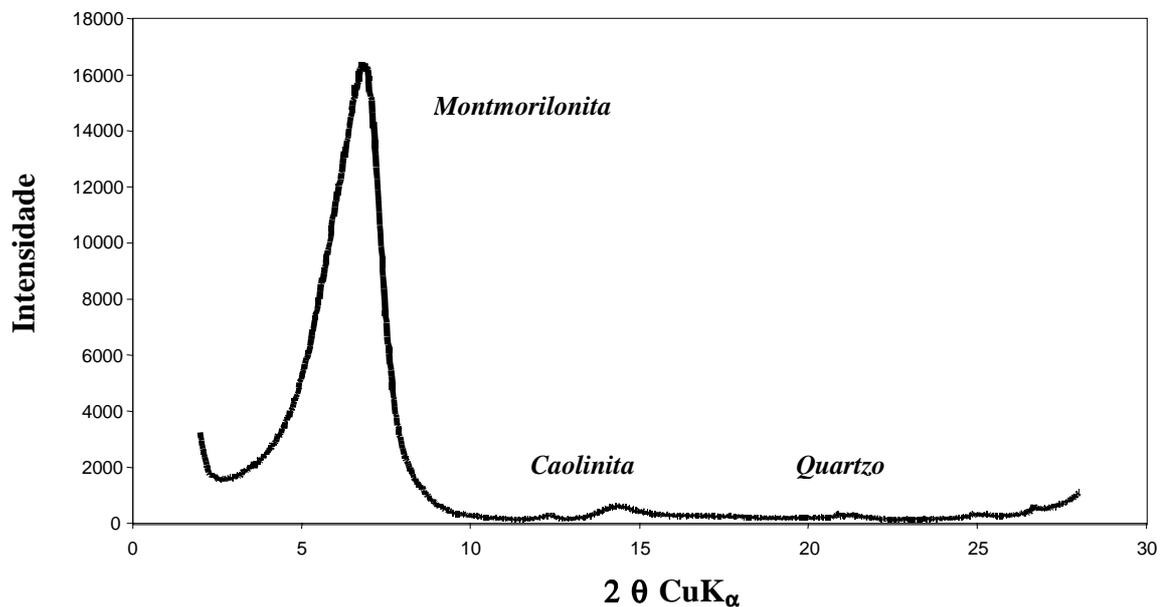


FIGURA 11 - Difratograma da bentonita obtido por Difração de Raios – X.

Em termos da composição mineralógica da BRASGEL, o difratograma de caracterização é apresentado na Figura 12. A Figura mostra que a bentonita analisada apresenta composição heterogênea, constituída fundamentalmente por montmorilonita sódica de composição química semelhante ao do tipo $\text{Na}_{0,3}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{XH}_2\text{O}$; mas também estão presentes minerais associados de calcita (CaCO_3) e de quartzo (SiO_2).

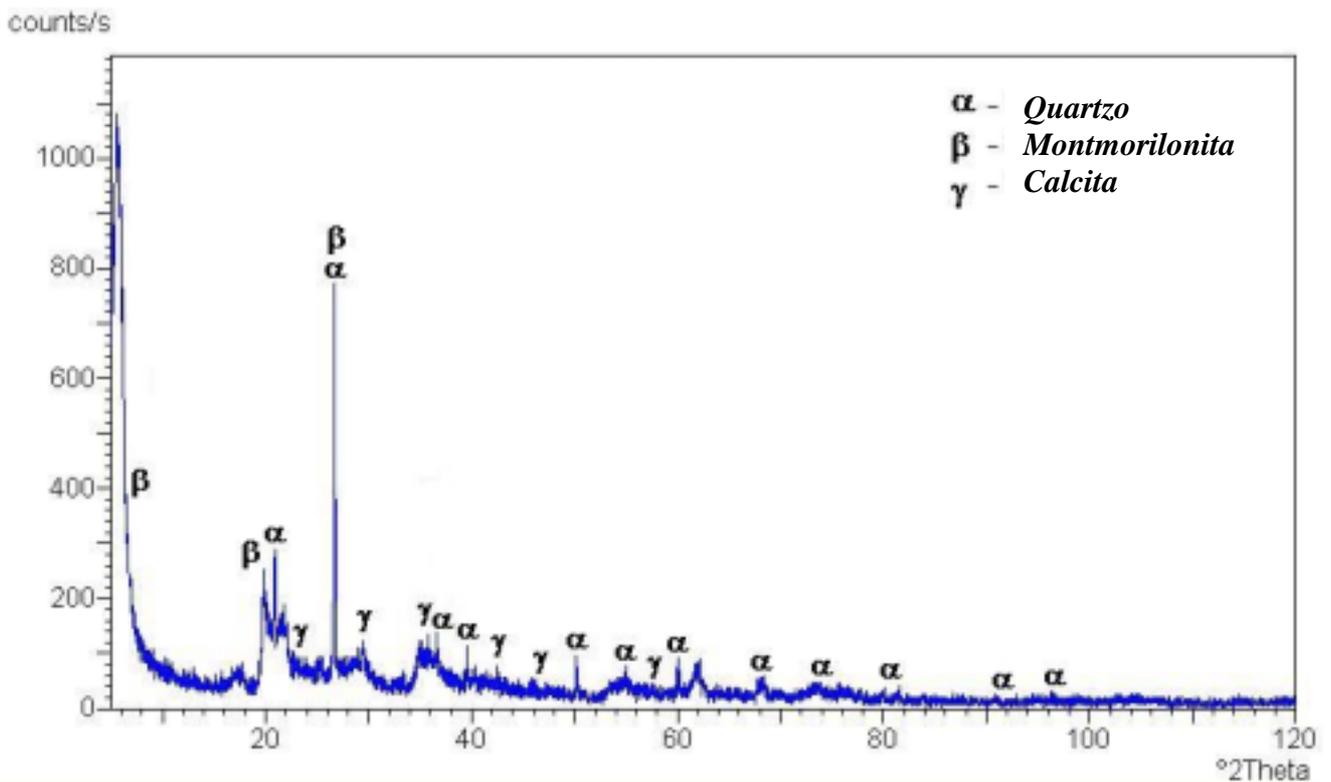


FIGURA 12 - Difratoograma de caracterização mineralógica

4.1.2.2. Área superficial

A BRASGEL possui uma CTC de $0,80 \text{ mEq.g}^{-1}$ e uma área superficial $791 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, determinada pelo método de adsorção de azul de metileno descrito segundo Nevins e Weintritt, 1967 e Hang e Brindley, 1970. Os valores obtidos, correspondem a uma densidade de carga superficial da ordem de $10 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ou 29000 esucm^{-2} (Olphen, 1977; Schmidhalter *et al.*, 1994).

Na Tabela 13 são apresentados os dados obtidos na distribuição granulométrica e da determinação da área superficial das amostras de bentonitas. Esses mostram que a BRASGEL apresenta uma maior área superficial, a qual pode ser atribuída ao cátion sódio presente no argilomineral. Este íon tende a dispersar as lamelas de argila até individualizar suas camadas estruturais, fenômeno que não ocorre na forma homoiônica cálcica.

TABELA 13 – Valores dos diâmetros médios das partículas e área superficial das bentonitas.

Parâmetro	BRASGEL	BENTOCAL
Diâmetro 50%	16,1 μm	15,0 μm
Diâmetro 90%	37,4 μm	32,1 μm
Diâmetro médio	18,9 μm	20,5 μm
Área superficial	791 m^2g^{-1}	696 m^2g^{-1}

4.1.2.3. Microscopia de força atômica

Análise topográfica : Os resultados dos estudos de MFA das bentonitas são apresentados nas Figuras 13 - 17. Praticamente todas as amostras analisadas foram varridas no tamanho $1 \times 1 \mu\text{m}$ numa taxa de 1,650 – 1,795 Hz; 512 foi o número de contatos para cada linha percorrida.

A nanotopografia da BRASGEL é mostrada na Figura 13. A imagem 3D da amostra, apresenta uma topografia superficial muito diferenciada. A superfície apresenta feições morfológicas complexas com arestas irregulares e alongadas. As arestas das lamelas, não muito bem definidas, apresentam-se irregulares e com aspecto esmaecido. Também podem ser vistas elevações, que lembram morros muitos bem definidos e regularmente distribuídos ao longo da superfície, acompanhadas de depressões regulares do tipo micro e macro vales ($\sim 0,6 \mu\text{m}$ de profundidade) o que sugere uma superfície bastante rugosa.

O aspecto superficial irregular, pode ser atribuído a cristais de argilominerais 2:1 com pobre desenvolvimento euédrico, caracterizado também pelo não desenvolvimento de ângulos retos entre as arestas e os planos basais. Este tipo de aspecto provavelmente esteja

relacionada à natureza e ao grau de cristalização (Zbik e Smart, 1998) nas quais as bentonitas brasileiras foram formadas (Gopinath *et al.*, 1981).

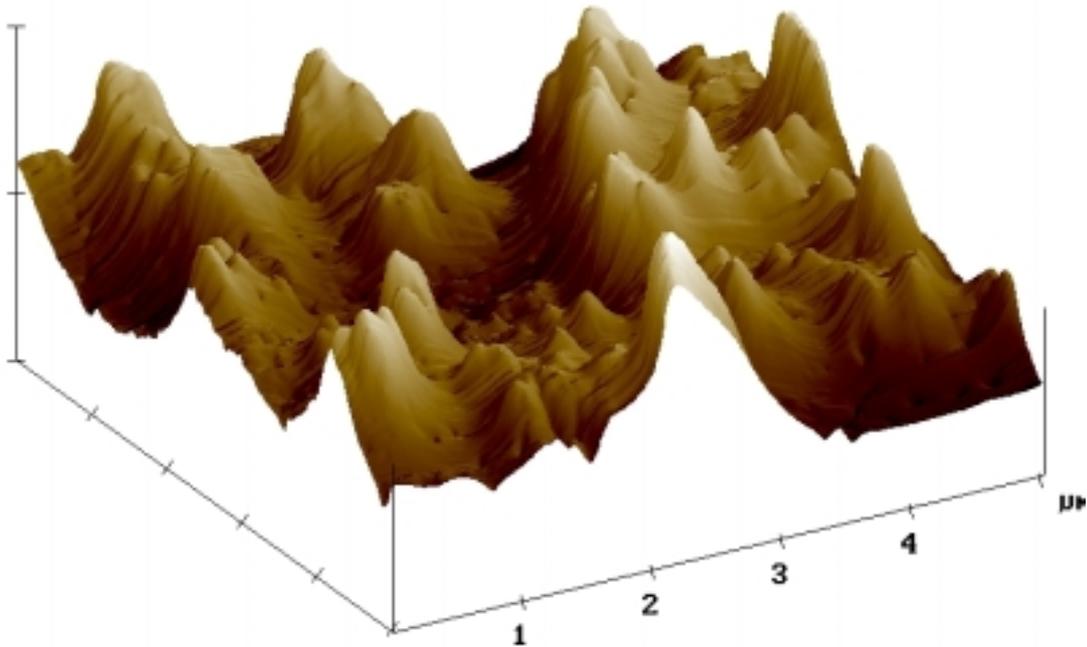


FIGURA 13 - Imagem (3D) de Microscopia de Força Atômica, no modo contato, da bentonita sódica comercial (BRASGEL)

A Figura 14 apresenta uma imagem 3D de arestas bem anguladas de lamelas das bentonitas homoiônicas. Nesta Figura pode-se observar o aspecto pseudo-hexagonal das arestas cristalinas, mas também estão presentes fases amorfas, com pobre desenvolvimento cristalino o que dificulta atribuir qualquer estrutura hexagonal. Nesta Figura, também pode ser observado o tipo de associação aresta – aresta (“*edge-to-edge*”) observada por Olphen (1977) para descrever um tipo de arranjo estrutural de associações de lamelas de argilas que definem uma estrutura tridimensional volumosa denominada “*card-house structures*”.

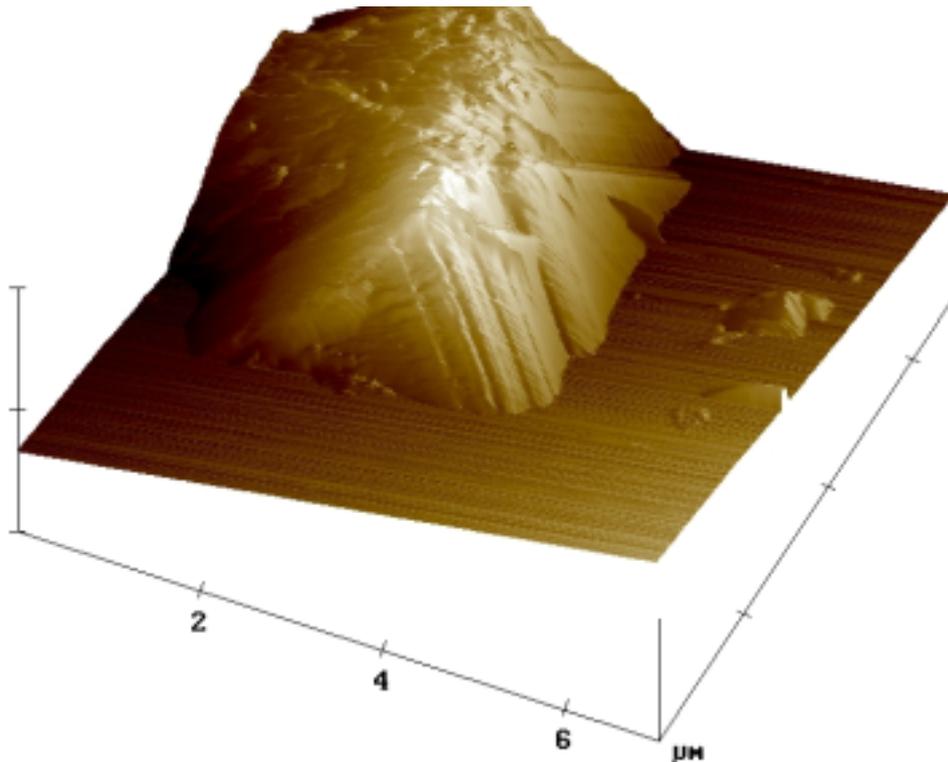


FIGURA 14 - Micrografia MFA de arestas de lamelas da BENTOCAL

Com o objetivo de verificar a presença de pequenas feições nas superfícies das bentonitas homoiônicas, amostras de BENTOCAL foram estudadas em um tamanho de varredura de 1000×1000 nm numa taxa de 1,650 Hz. A magnificência da imagem obtida e a seção transversal horizontal da amostra são apresentadas nas Figuras 15 e 16 respectivamente

A Figura 15 mostra a presença de arestas esmaecidas e irregulares. A presença de micro vales ao longo da superfície, que aparenta ser uniforme, a não ser pelo surgimento de estruturas que lembram cachoeiras (280-345 nm), (Zbik e Smart, 1998). Estes pesquisadores estudaram a nanomorfologia de caolinitas australianas bem cristalizadas e pobremente cristalizadas.

Esta topografia espacial da BENTOCAL, sugere uma estrutura do tipo micro vulcão isolado (~184 nm altitude), como pode ser visto na Figura 14.

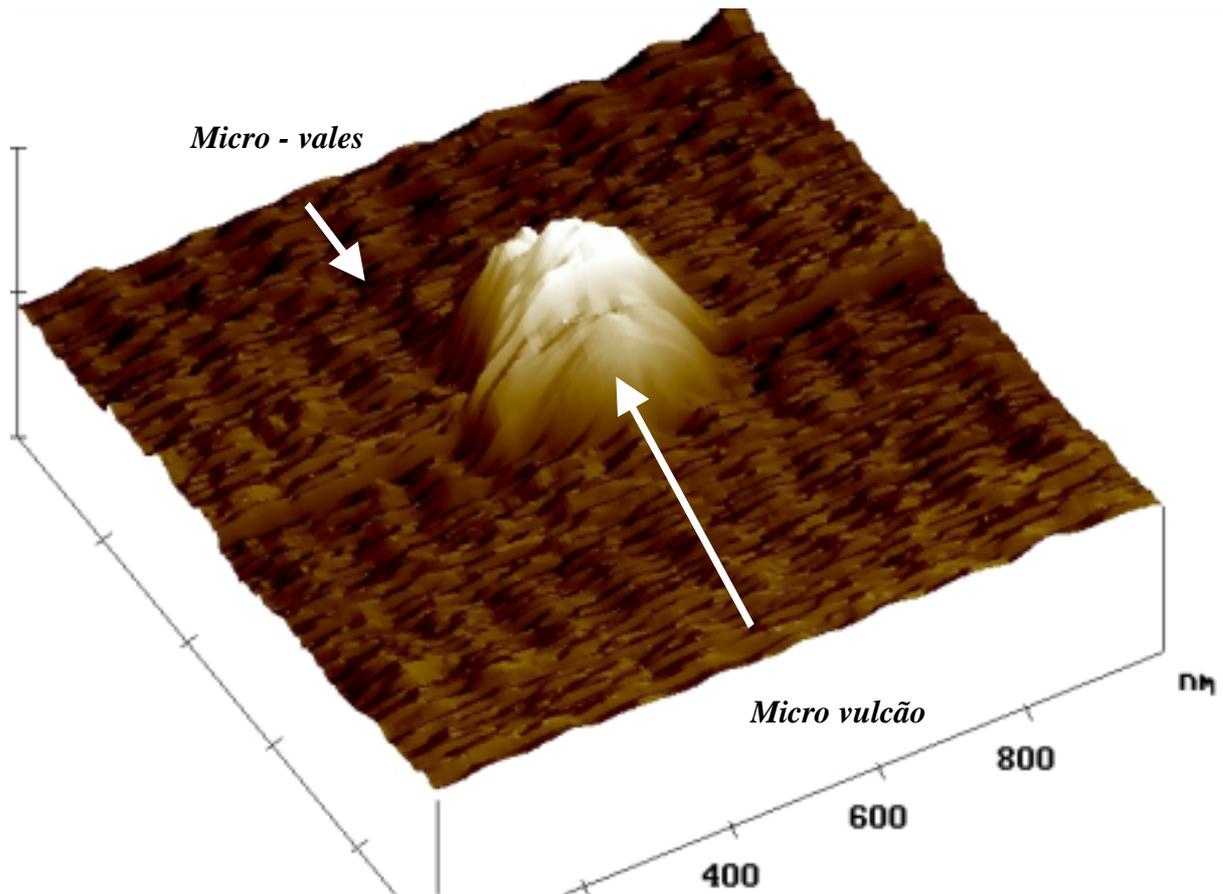


FIGURA 15 - 3D MFA micrografia da BENTOCAL. Observação: A imperfeição situada na metade da figura é causada pela ponteira do microcantilever, originada durante a aquisição da imagem.

A Figura 17 apresenta uma imagem 3D da bentonita – FENAN - após intercalação com Fenantrolina. A topografia apresenta-se bastante regular e o aspecto ordenado dos planos basais, provavelmente seja resultado da intercalação do composto orgânico. A superfície aparenta estar “suavizada” quando comparada com as amostras não intercaladas (BRASGEL), no entanto nas arestas, ainda, pode ser observado o surgimento de feições que lembram cascatas.

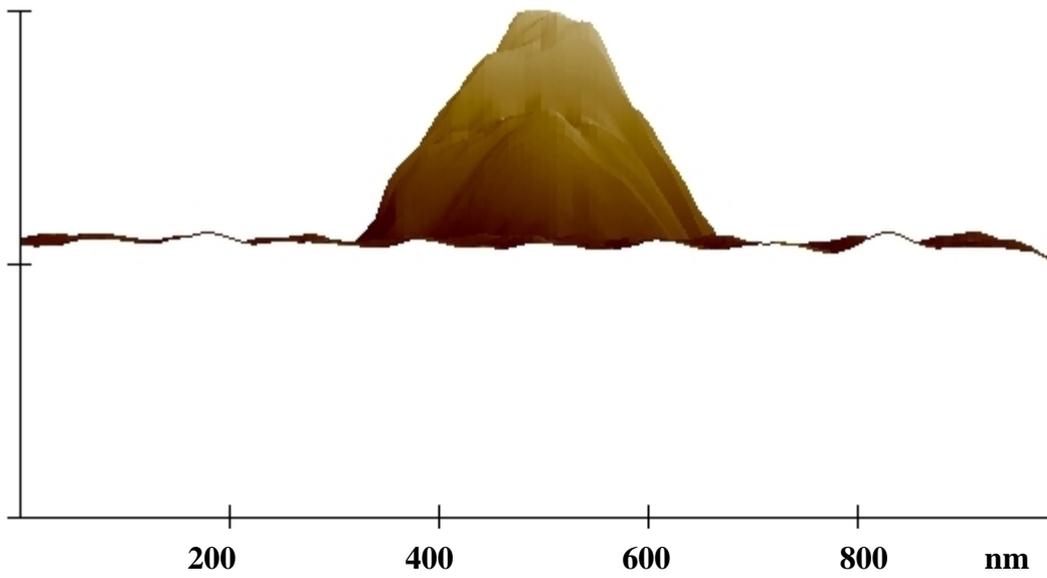


FIGURA 16 - Micrografia MFA da seção transversal da BENTOCAL.

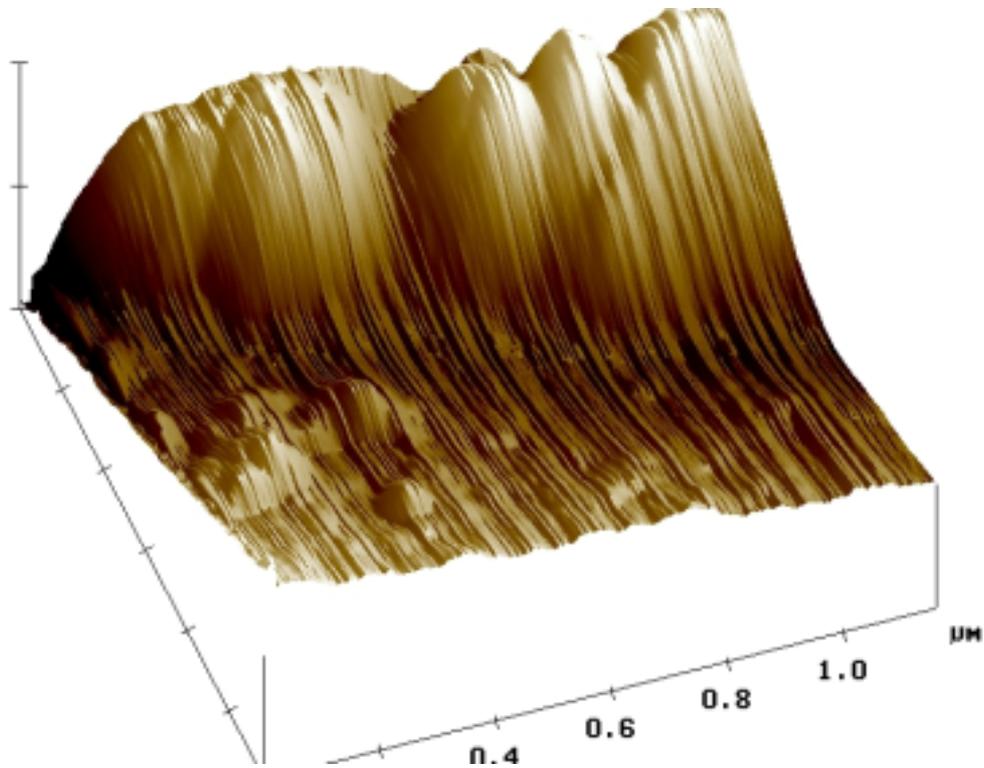


FIGURA 17 - Imagem microtopográfica tridimensional da FENAN obtida por Microscopia de Força Atômica (MFA).

Força superficial de contato: Adicional à caracterização nanomorfológica, foram feitas determinações da força atômica superficial resultante através da microscopia de força atômica, das bentonitas não modificadas e das tratadas com fenantrolina e etilenoendiamina, carregadas com íons cobre e após lixiviação.

Pelos resultados da análise da curva de calibração de força – vide Figura 18 - e dos cálculos realizados utilizando as equações 2 e 3, observa-se que a BRASGEL apresenta uma força atômica resultante de 11 nN, definida como força de atração entre uma superfície dura (superfície da bentonita) e o ponteiro do cantilever do equipamento (Ikai *et al.*, 2002).

As forças atômicas resultantes das bentonitas após os ensaios de homoionização, intercalação, adsorção e dessorção são apresentados na Tabela 14 e graficados na Figura 19.

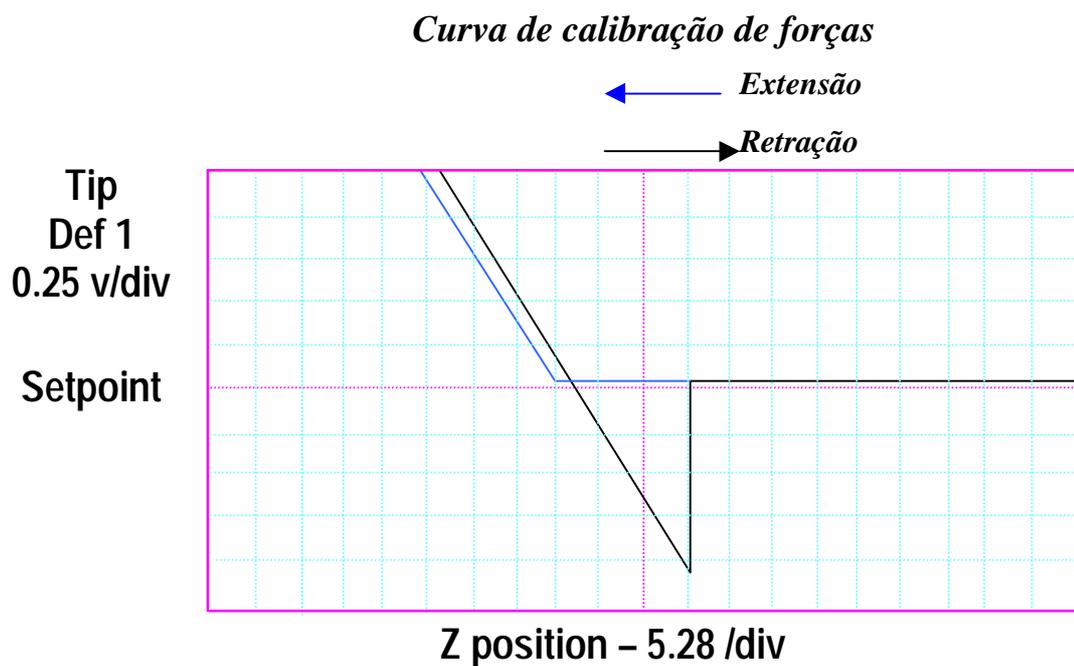


FIGURA 18 - Curva de calibração de forças atômicas superficiais da BRASGEL obtidas por MFA.

TABELA 14 - Força atômica superficial resultante em bentonitas não modificadas e modificadas.

Amostras	Força de contato resultante, nN
BRASGEL	11
BENTOCAL	40
FENAN	10
FENAN + Cu adsorvido	10
FENAN + Cu lixiviado	7
ETIL	6
ETIL + Cu adsorvido	57
ETIL + Cu lixiviado	16

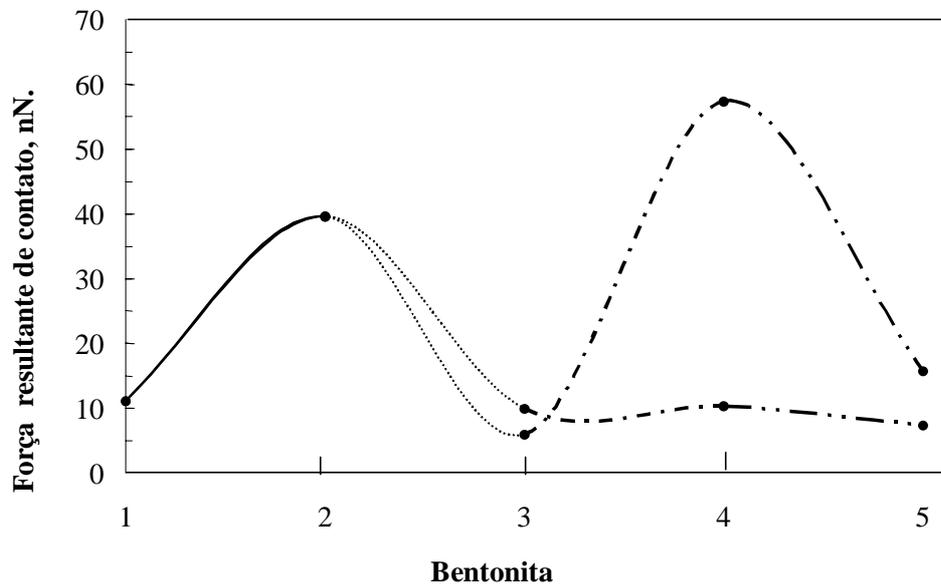


FIGURA 19 - Variação da força atômica superficial resultante em função do tipo de bentonita: (1) Bentonita sódica. (2) Bentonita homoiônica. (3) Bentonita intercalada. (4) Bentonita intercalada contendo íons cobre adsorvidos. (5) Bentonitas intercaladas após ensaios de dessorção.

Após a homoionização da bentonita, a força atômica superficial na BENTOCAL aumentou para 40 nN, variação que pode ser atribuída à presença dos íons cálcio adsorvidos. No entanto, após os ensaios de intercalação das bentonitas com a fenantrolina e a etilenoendiamina, houve uma redução significativa desta força superficial nos seguintes termos:

As bentonitas intercaladas com fenantrolina – FENAN - apresentaram uma força atômica superficial resultante de 10 nN, o que significa uma queda na força inicial da ordem de 30 nN. Situação análoga aconteceu quando da intercalação da bentonitas com etilenoendiamina - ETIL, porém a queda da força atômica foi de 34 nN. Conclue-se, portanto que os compostos orgânicos intercalados sejam os responsáveis pela queda na força atômica superficial apresentada e que a fenantrolina gasta menos “força” na intercalação do que a etilenoendiamina.

Apesar de que estas diferenças não são muito significativas em termos absolutos, entre os dois compostos orgânicos estudados, em termos relativos indicam uma ordem de grandeza de 2,5 nN/número de átomos de carbono quando da intercalação da fenantrolina e de 17 nN/número de átomos de carbono para a etilenoendiamina.

Após os ensaios de intercalação, foram feitos estudos de adsorção e de dessorção dos íons cobre. Em termos da força atômica resultante do adsorvente, observou-se uma maior variação na força resultante na ETIL do que na FENAN. O fato de que os íons cobre são adsorvidos na bentonita pilarizada, modifica a força atômica superficial da bentonita. Os resultados mostram uma menor variação na força atômica superficial na FENAN do que na ETIL, ou seja, a OF intercalada consegue “neutralizar” melhor os íons cobre, formando compostos mais estáveis (Brine, *et al.*, 1963) do que a etilenoendiamina.

Em termos da análise da força atômica resultante, observa-se que após a intercalação com OF o sistema FENAN–Cu se mantém muito mais estável, do que com a intercalação com a etilenoendiamina, pelo fato de que nestes adsorventes foram observadas mudanças bruscas e significativas na magnitude da força resultante, na seqüência de trabalho: intercalação – adsorção – dessorção.

4.1.2.4. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica de bentonitas modificadas mostrou que a perda de massa devido ao aumento da temperatura é proporcional à presença de compostos orgânicos intercalados e a quantidade de água retida na estrutura da argila. As amostras estudadas apresentaram pelo menos três tipos diferentes de águas retidas ou de íons hidroxilas, característicos de sistemas argilosos, denominadas: água adsorvida, água ligada e água cristalina (Velde, 1992, Sousa Santos, 1975).

O primeiro tipo de perda de massa observado foi aquela atribuída à água adsorvida. Este tipo de água é ligado por forças fracas de ligação e está principalmente localizada na superfície da argila ou nos sítios ativos da superfície ou ainda nos sítios de ligações quebradas na estrutura dos silicatos. Esta água corresponde àquela adsorvida debilmente na rede espacial e é liberada sem ocasionar nenhum tipo de mudança radical na estrutura do reticulado cristalino (van Vlack, 1973)

Os resultados da ATG são apresentados nas Figuras 20 - 25. De forma geral, as curvas são semelhantes no seu conjunto, isto é, apresentam um característico e acentuado patamar até cerca de 100 °C nas amostras não modificadas (Figuras 20 e 21). Este tipo de comportamento, segundo Caillaux e Cunha (1969), denota um tipo de argila com abundante presença de argilomineral do grupo da montmorilonita.

Nas amostras não modificadas, a água adsorvida foi eliminada pelo aquecimento entre 80 a 100 °C; onde a perda de massa foi da ordem entre 8 e 12%. Por outro lado, nas amostras modificadas, a perda deste tipo de água foi menor (5%) – vide Figura 22. Provavelmente isto é devido à menor quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície destas argilas após a sua modificação, para a adsorção de água.

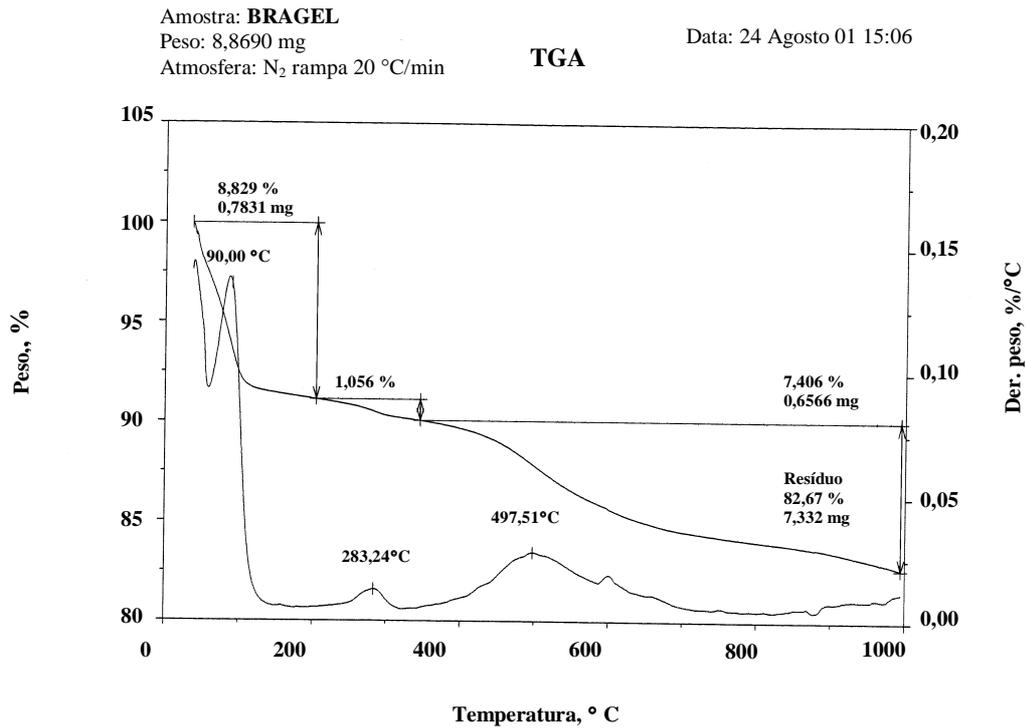


FIGURA 20 - Termograma da BRASGEL.

O segundo tipo de perda de massa observado pode ser atribuído à liberação da água de ligação. Este tipo de água está associado à estrutura geométrica do cátion permutável, por exemplo, o Na¹⁺ ou o Ca²⁺, e está localizada entre as camadas da argila. Quando a amostra é aquecida a temperaturas entre 100 e 200 °C, esta água normalmente drena-se da dentro da estrutura da bentonita, e a partir desta faixa de temperatura o material exibe um peso praticamente constante. Nas amostras não modificadas, esta água representa uma perda de massa em torno de 1%.

A Figura 22 mostra que a água de ligação nas amostras modificadas foi menor (0,4 %) do que nas amostras não tratadas o que permite concluir que as formas pilarizadas são mais hidrofóbicas do que suas formas precursoras.

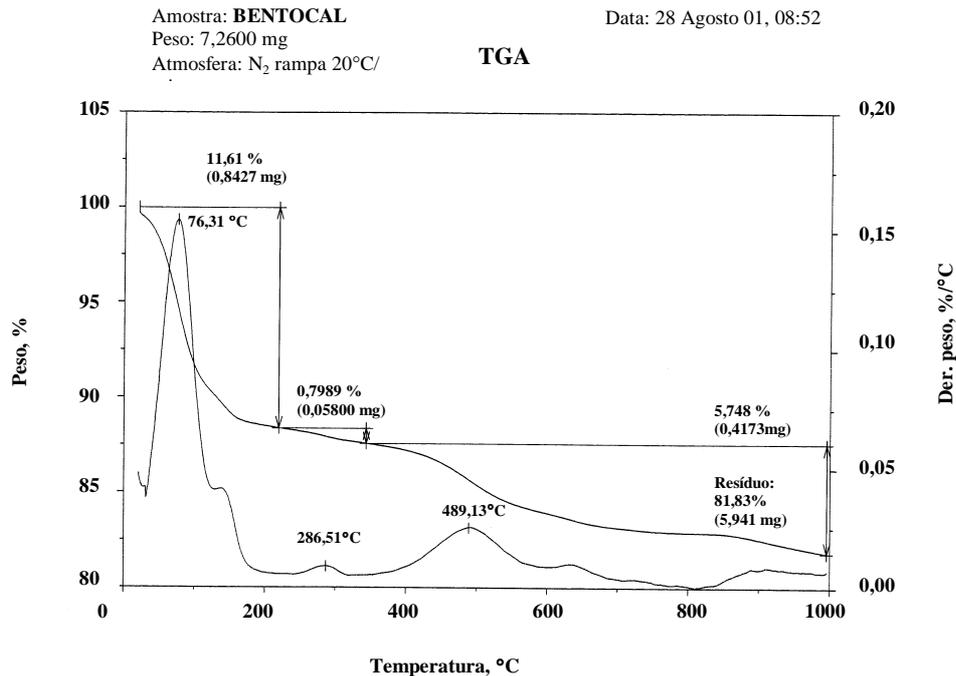


FIGURA 21 - Termograma da BENTOCAL.

Adicionalmente, nas bentonitas FENAN quando saturadas com íons metálicos (Figuras 23, 24 e 25), a perda deste tipo de água foi maior (perdas de massa entre 1 e 2,5 %). do que na FENAN sem nenhum tipo de metal adsorvido (perdas de 0,4 %)

A presença de uma maior quantidade do segundo tipo de água no sistema FENAN + metal pode ser atribuído à presença de complexos metálicos superficiais do tipo OS – “*outer sphere*” e IS – “*inner sphere*” (Schlegel *et al.*, 1999). Esses tipos de complexos superficiais, localizados entre das lamelas da bentonitas e nas superfícies externas, são produto da adsorção por simples troca iônica como resultado da existência de sítios ativos remanescentes na bentonita, tanto nas superfícies interlamelares, como nas arestas respectivamente. Nestes casos, por exemplo, provavelmente o Cu²⁺ está presente na superfície da argila, na forma iônica Cu(H₂O)₄²⁺ (McBride, 1976) e que pelo aquecimento, na faixa de temperatura descrita, esta água de coordenação é liberada, fenômeno que não ocorre nas argilas sem metais adsorvidos.

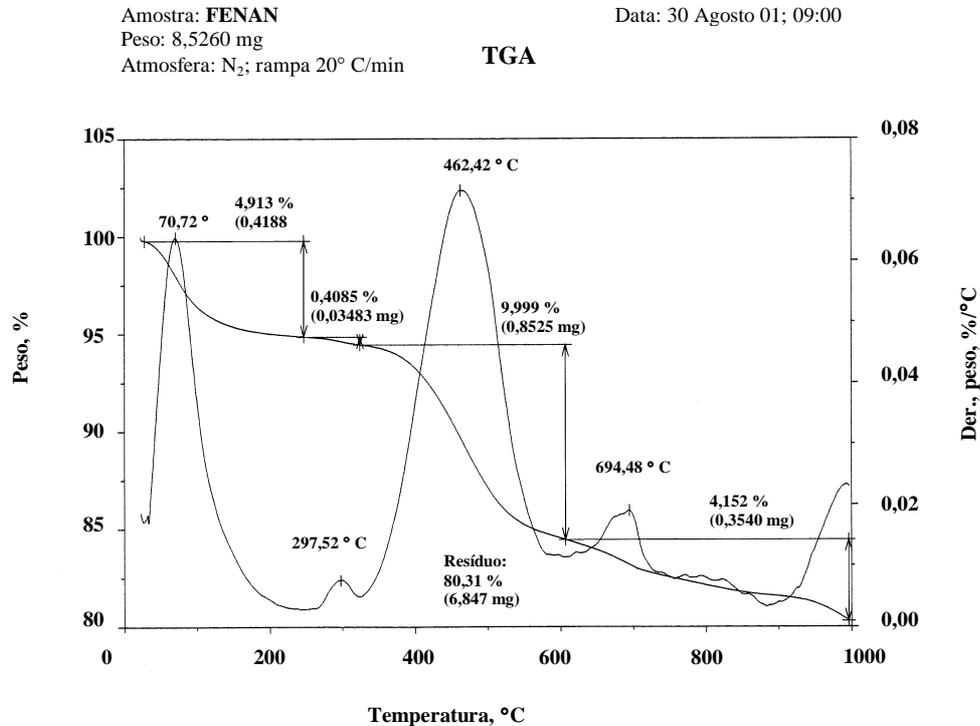


FIGURA 22 - Termograma da FENAN.

O terceiro tipo de perda de massa observado pode ser atribuído à água cristalina encontrada dentro das folhas cristalinas, onde a água está presente como unidades (OH). Este tipo de água está firmemente ligado à estrutura cristalina da argila e para a sua liberação são necessárias temperaturas acima de 500 °C.

Na faixa de temperatura descrita, a perda de água, corresponde à re-estruturação da rede espacial, e segundo Dapples (1963), normalmente é acompanhada de uma re-organização das camadas Al₂O₃ e Si₂O₅ para uma nova rede de silicato anidro de alumínio.

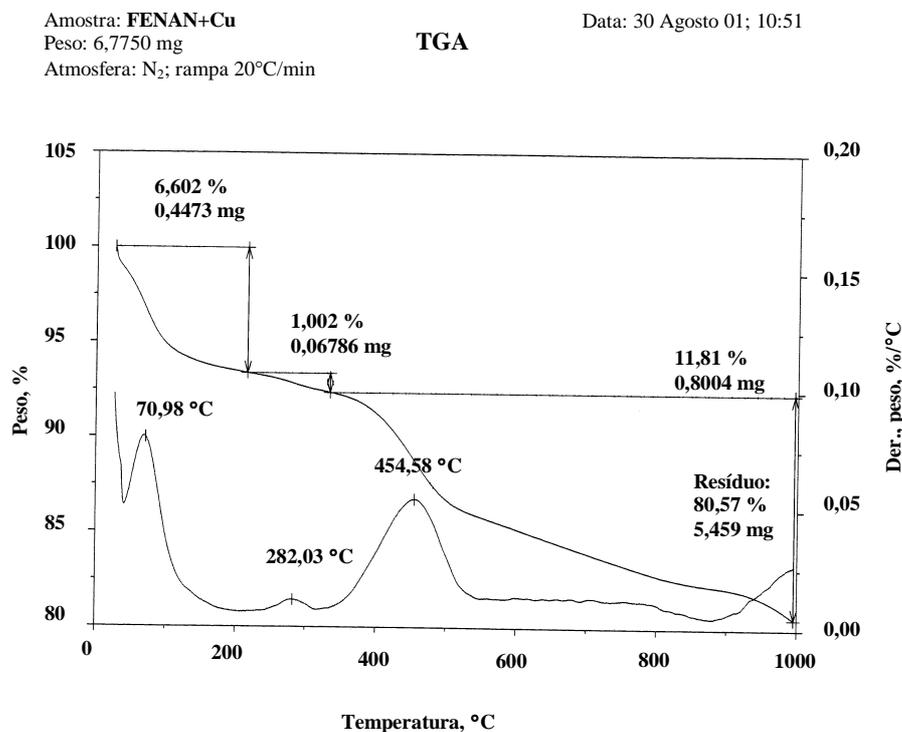


FIGURA 23 - Termograma da FENAN + 6,3 mg.g⁻¹ de Cu adsorvido.

Nas bentonitas pilarizadas pela intercalação de fenantrolina (Figura 22), a combustão deste composto orgânico ocorreu por volta dos 600°C, o que representou uma perda de 10% no peso. Ainda, nesta temperatura não foi observado nenhum tipo de perda de massa no sistema FENAN + metais adsorvidos, nem pela combustão do composto orgânico, nem pela oxidação do metal adsorvido.

Ao final do estudo termogravimétrico (1000 °C), todas as amostras estudadas apresentaram um produto cerâmico sólido com aproximadamente 80% de massa em relação à massa original da amostra; sendo que este produto obtido como resultado do “cozimento” das argilas carece das propriedades físicas iniciais das argilas.

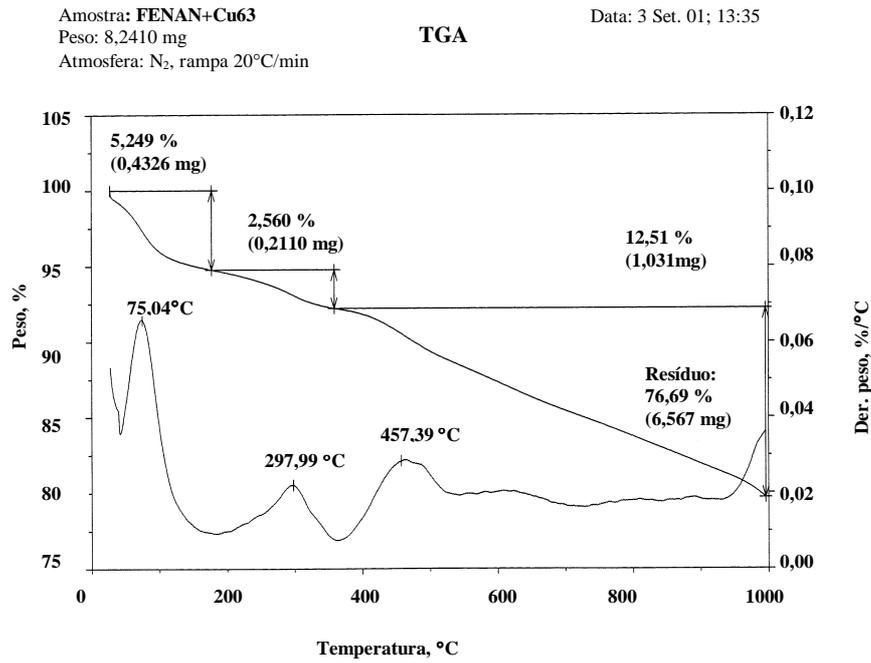


FIGURA 24 - Termograma da FENAN + 63,0 mgg⁻¹ de Cu adsorvido.

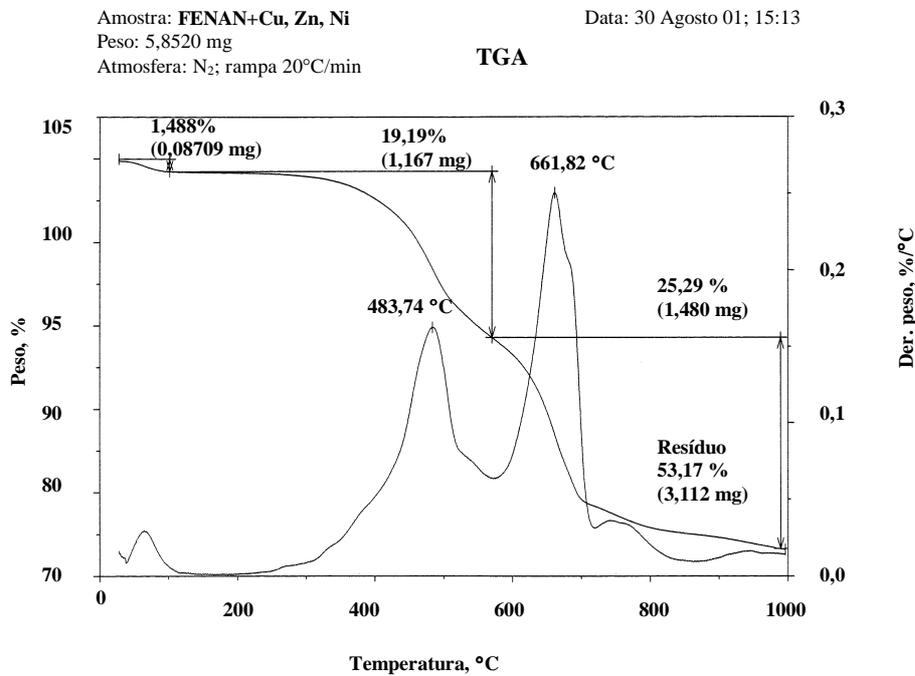


FIGURA 25 - Termograma da FENAN + 5,7 mg.g⁻¹; 5,3 mg.g⁻¹ e 5,8 mg.g⁻¹ de Cu, Ni e Zn adsorvidos respectivamente.

4.1.2.5. Análise termodiferencial (ATD)

As transformações térmicas das bentonitas estudadas são ilustradas nas Figuras 26 - 28. A velocidade do aumento da temperatura, praticamente permanece constante, no entanto as amostras não liberem a água adsorvida. No momento da perda de água, se faz necessário uma trasaferência de calor adicional para a sua evaporação e conseqüentemente diminui a velocidade do aumento da temperatura, condição típica de reações químicas endotérmicas (Dapples, 1963).

Esses resultados mostram a existência de um pico endotérmico totalmente simétrico e intenso, devido à perda de água adsorvida intercamada e a água coordenada aos cátions trocáveis. A posição e a forma do pico endotérmico estão diretamente relacionadas à natureza do cátion adsorvido, Na^{+1} e/ou Ca^{+2} . Nas amostras não modificadas; a posição do pico situa-se na faixa de temperatura entre 100 e 200 °C, conforme pode ser apreciado nas Figuras 26 e 27.

Por exemplo, a Figura 26 mostra que a BRASGEL apresenta um único pico endotérmico e a BENTOCAL (Figura 27) originou um pico duplo não muito bem desenvolvido. No final do período da eliminação da água adsorvida, a temperatura começa a elevar-se praticamente na mesma velocidade que o inicial, devido, provavelmente, à reorganização da rede espacial cristalina. A partir desse ponto, não se observou mudança adicional do calor envolvido, presumindo-se que a estrutura dos argilominerais é preservada a partir dessa temperatura.

O comportamento das curvas térmicas diferenciais das bentonitas modificadas foi similar ao apresentado pelas amostras não modificadas, não sendo assim no caso da FENAN com cobre, níquel e zinco adsorvidos, onde se observou o desenvolvimento de um segundo pico endotérmico simétrico e agudo, de menor intensidade, em torno dos 275 °C, como poder ser visto na Figura 28. O aparecimento desta reação endotérmica pode ser atribuída à perdas das hidroxilas associadas aos íons metálicos hidratados removidos por troca iônica; a partir desse ponto não se observaram mudanças significativas posteriores.

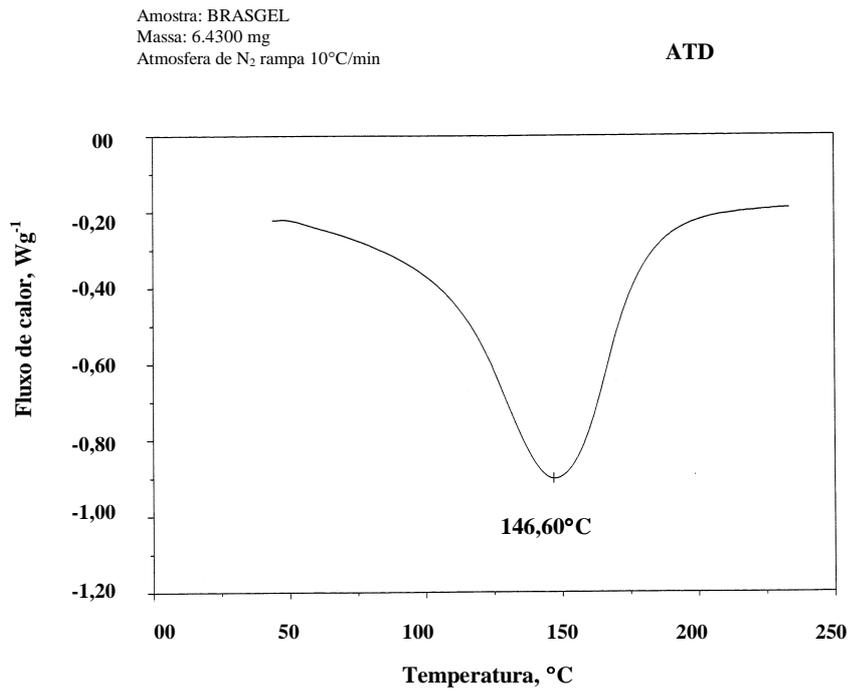


FIGURA 26 - Curva ATD da BRASGEL

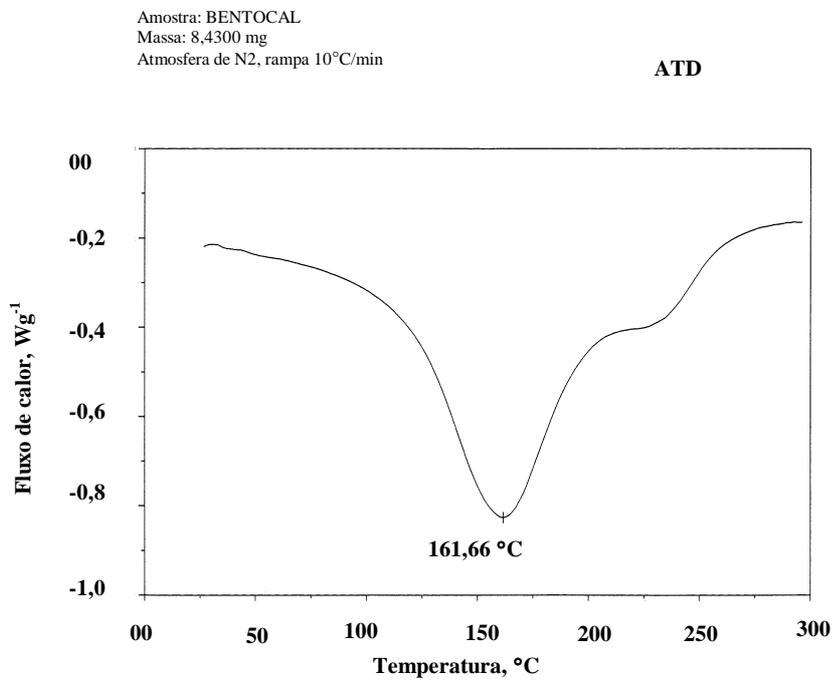


FIGURA 27 - Curva ATD da BENTOCAL

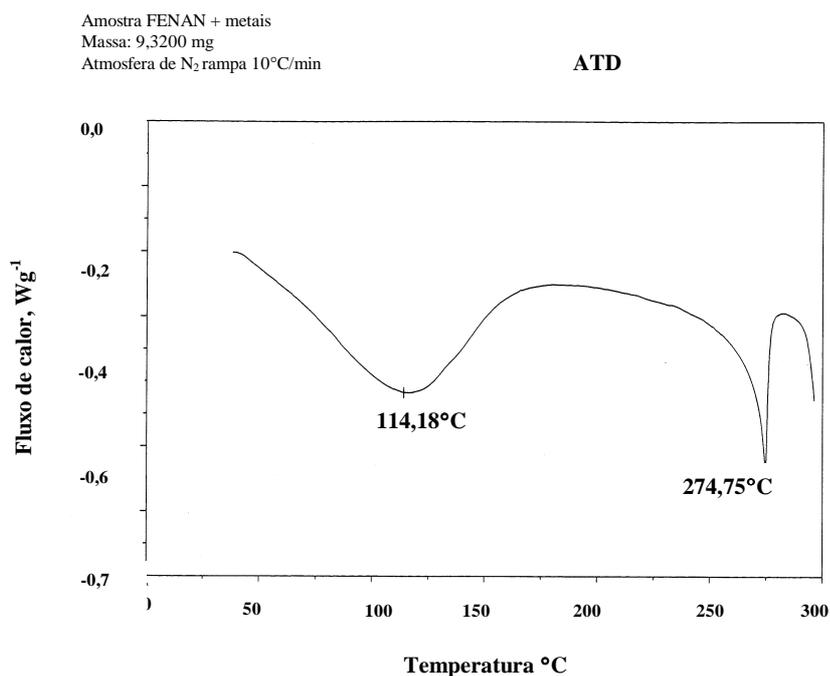


FIGURA 28- Curva ATD da FENAN + 5,7 mg.g⁻¹; 5,3 mg.g⁻¹ e 5,8 mg.g⁻¹ de Cu, Ni e Zn adsorvidos respectivamente.

4.1.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos argilominerais do tipo 2:1, suas dimensões e o grau de perfeição do reticulado cristalino estão intimamente relacionadas ao papel desempenhado pelas ligações entre as camadas (Souza Santos, 1975). Nas amostras estudadas, o fato de existir um arranjo “tipo sanduíche” formado por duas folhas de silicato com uma folha de gibsite, origina uma ausência de ligações fortes entre as folhas, o que permite a formação de partículas lamelares de diversas espessuras, como pode ser visto nas Figuras 29 e 30 apresentadas a continuação.

Observa-se que as partículas individualizadas apresentam um perfil irregular, geralmente de contornos mal formados e esmaecidos, com forte tendência à agregação de pequenas partículas ligadas aos cantos. As placas individuais são extremadamente finas, mas variam grandemente em dimensões laterais, lembrando uma estrutura tipo terraço.

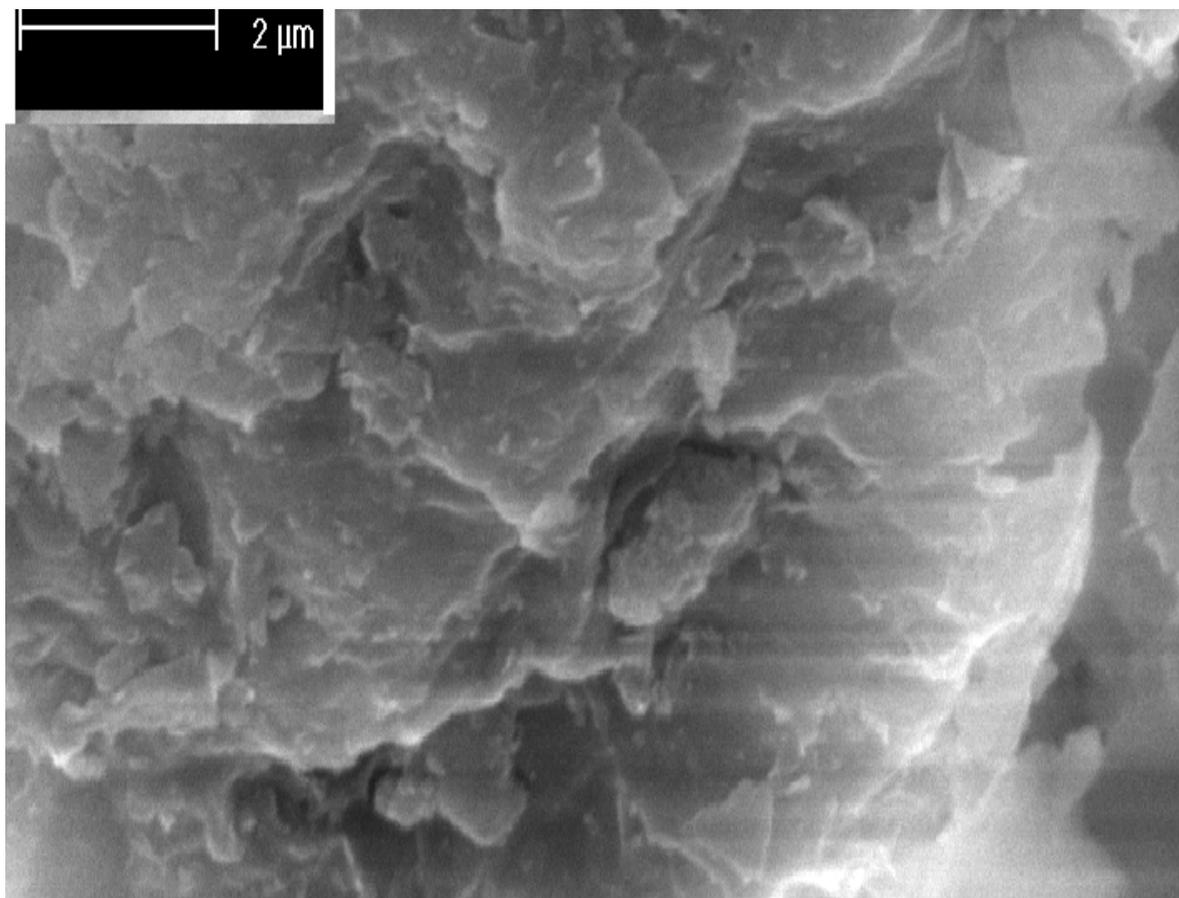


FIGURA 29 - Microfotografia da BRASGEL obtida por MEV.

A Figura 30 apresenta uma imagem obtida pelo MEV da BENTOCAL que revela a presença de partículas de diferentes tamanhos, podendo ser visto algum tipo de empilhamento isolado. As arestas das lamelas não estão claramente definidas; em geral a micrografia revela uma superfície rugosa e partículas com diferentes morfologias, sendo algumas delas com dimensões de $15 \times 50 \mu\text{m}$ junto com partículas menores ($3 \times 7 \mu\text{m}$). As partículas menores parecem estar simplesmente sobrepostas às partículas maiores, em lugar de terem crescido sobre a superfície das maiores. Esta observação também evidencia a morfologia complexa das bentonitas nacionais.

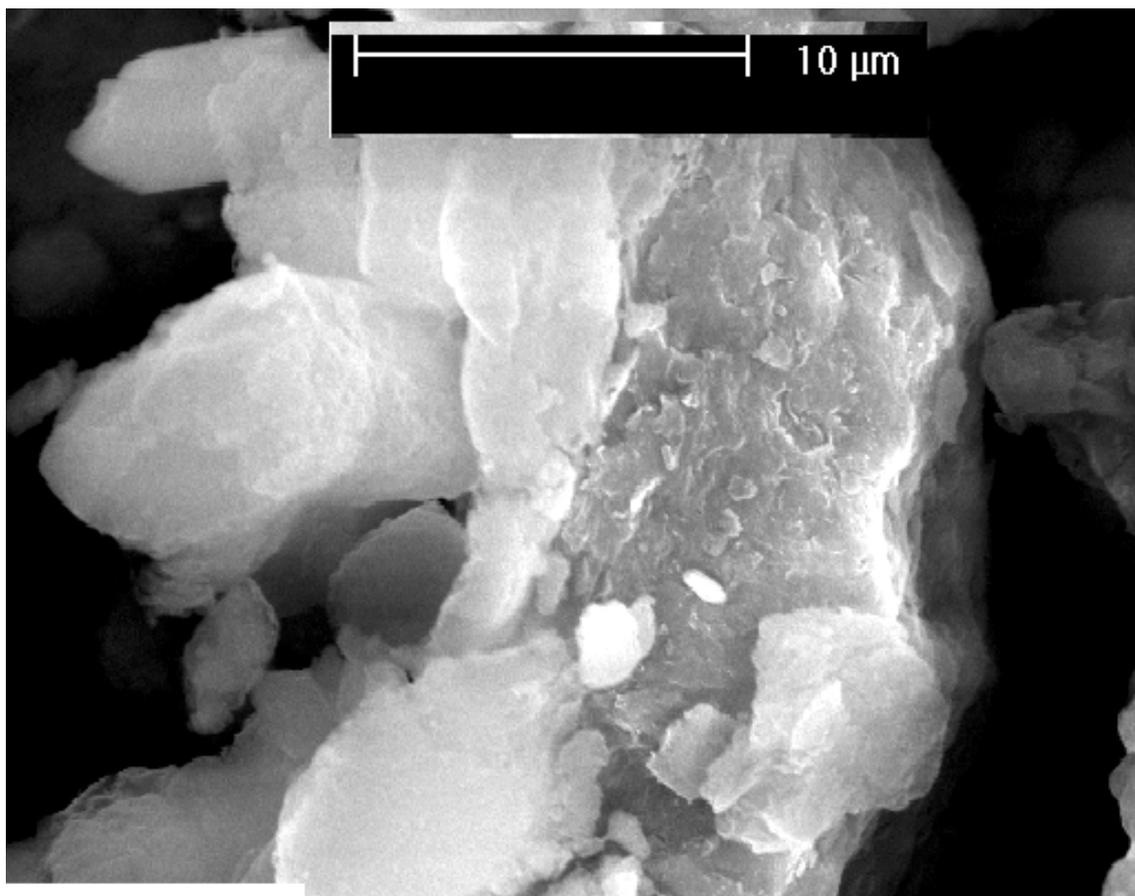


FIGURA 30 - Microfotografia da BENTOCAL obtida por MEV

Nas amostras pilarizadas, Figura 31, observa-se que as superfícies também possuem uma textura irregular, apresentando, porém, apenas grandes ondulações que indicam a presença de nanoporos disseminados ao longo da superfície. Observa-se claramente o empilhamento das folhas onde a estruturação do tipo terraço se mantém, porém muito mais definida que nas amostras não modificadas. Raramente há evidências de partículas com arestas regulares, mas parece haver uma seqüência ou gradação dessas partículas menores em arranjos compactos tridimensionais até formar películas de diversas espessuras e de formas variadas.

Os resultados dos estudos de MFA e MEV das bentonitas modificadas pela intercalação de fenantrolina evidenciam uma estruturação contínua, porém rugosa, onde podem ser observados alguns nanoporos superficiais.

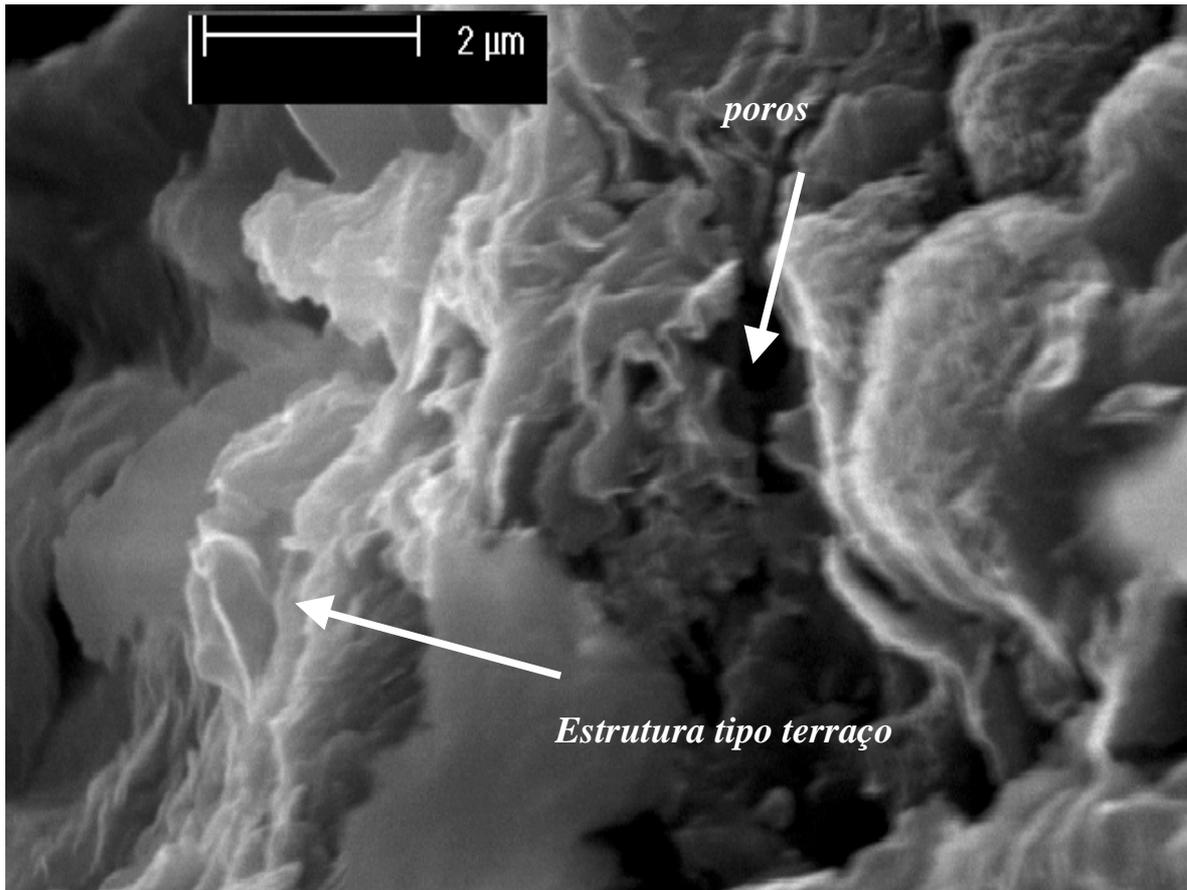


FIGURA 31 - Micrografia MEV da FENAN.

A sonda eletrônica foi utilizada para a identificação direta qualitativa dos elementos presentes em diferentes partes dos argilominerais estudados (Figura 32).

Como pode ser observado no espectro da Figura 32, o argilomineral suporte está constituído pelo alumínio e o silício, que são os responsáveis pelo arranjo do arcabouço cristalográfico da bentonita. Também está presente o ferro, provavelmente como resultado das substituições isomórficas parciais pelo alumínio no reticulado elementar. Nota-se a presença do cobre, do níquel e do zinco como resultado dos estudos de adsorção. Um fato importante a considerar é a total ausência do cálcio na estrutura de bentonita, fenômeno que permite considerar que, provavelmente, todos os sítios ativos remanescentes na estrutura da bentonita, foram completamente ocupados pelos íons metálicos adsorvidos.

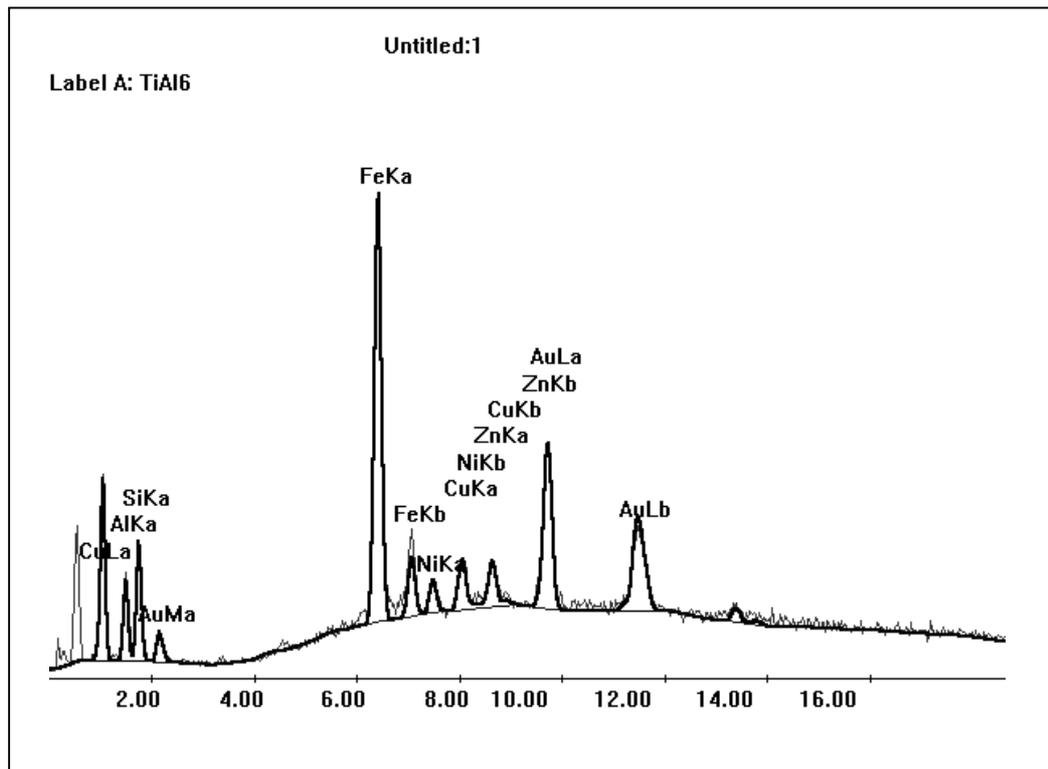


FIGURA 32 - Espectro de composição química obtida por sonda eletrônica para a FENAN + 5,7 mg.g⁻¹; 5,3 mg.g⁻¹ e 5,8 mg.g⁻¹ de Cu, Ni e Zn adsorvidos respectivamente.

4.1.2.7. Potencial Zeta

A Figura 33 mostra os resultados obtidos, tanto nas amostras não tratadas e das modificadas, na presença de íons cobre adsorvidos, para duas concentrações diferentes.

Os estudos realizados nas bentonitas sódicas e cálcicas mostraram que esses argilominerais, - montmorilonitas, calcita e quartzo - não apresentaram, no intervalo de pH estudado, ponto isoelétrico definido, mantendo-se uma densidade de carga negativa, praticamente da mesma ordem de grandeza para as duas amostras.

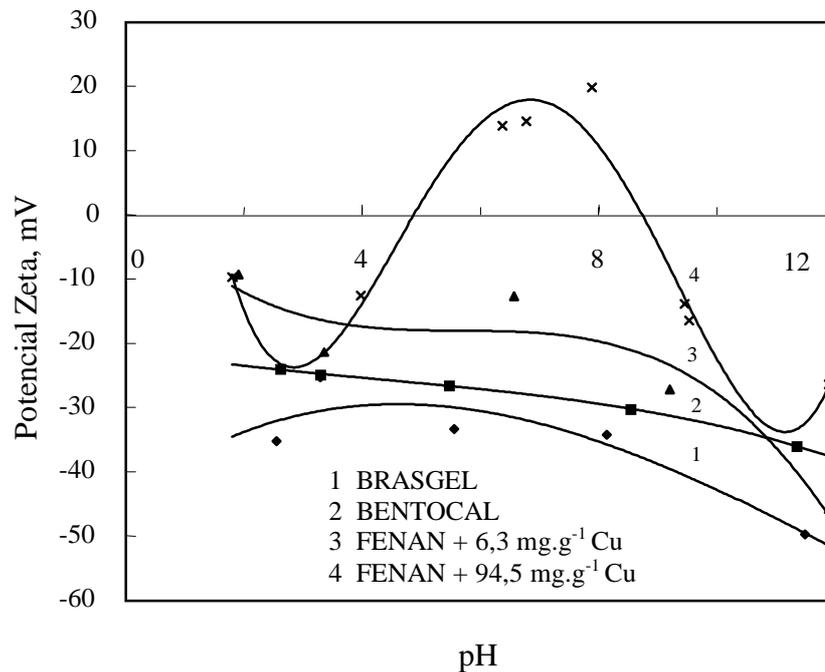


FIGURA 33 - Potencial Zeta das bentonitas não tratadas e das modificadas contendo diferentes quantidades de cobre adsorvido.

A presença dos íons cobre adsorvidos na FENAN, para uma concentração de 6,3 mg.g⁻¹, praticamente não modificou o comportamento eletrocinético do argilomineral. No entanto, observou-se uma diminuição no módulo do potencial Zeta, apresentado uma variação média da ordem de 53% em relação ao potencial das amostras não tratadas, este fato parece evidenciar o efeito da adsorção via interação eletrostática, ou por troca iônica, dos íons cobre com os sítios ativos remanescentes nas FENAN e a conseqüente mudança na carga superficial.

Pode-se observar também, que para uma maior quantidade de cobre adsorvida na FENAN (94,5 mg.g⁻¹) ocorre uma reversão do potencial Zeta no intervalo de pH entre 5 e 9. A reversão do potencial Zeta deve-se provavelmente à formação de complexos hidróxidos catiônicos na superfície da bentonita. Este comportamento é similar ao encontrado por Costa (1998), na adsorção de íons metálicos em um sub-produto do beneficiamento de carvão (contendo caolinitas).

4.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

4.2.1. Efeito do pH do meio na adsorção de íons cobre

O efeito do pH na adsorção de íons cobre em bentonitas modificadas é apresentado na Tabela 15 e na Figura 34. A Tabela mostra a seletividade dos compostos intercalados na adsorção de íons cobre, mas dependente do pH do meio. Por exemplo a bentonita intercalada com 8-Hidroxiquinolina apresentou valores de adsorção superiores a 90% para pH de 3,5. No entanto, a bentonita intercalada com CTAB atingiu valores de adsorção também superiores a 90% porém em valores de pH acima de 7,5.

Por outro lado, observa-se na Figura 34 que a bentonita intercalada com fenantrolina – FENAN - apresenta taxas de adsorção de cobre superiores as outras bentonitas modificadas estudadas, independente do pH da suspensão, seguida da bentonita intercalada com etilenoendiamina – ETIL- cuja variação na adsorção está relacionada à mudança de pH.

TABELA 15 – Efeito do pH na adsorção de íons cobre em bentonitas modificadas com diferentes compostos orgânicos. Condições: concentração de adsorvente 1000 mg.L⁻¹, concentração inicial de cobre 6,3 mg.L⁻¹ e tempo de adsorção de 1 hora.

pH da solução	Cobre adsorvido, %.			
	8-H.*	CTAB	EDTA	LIX 64N
1,5	9,3	3,4	11,0	12,5
2,5	44,2	16,3	33,8	50,2
3,5	93,0	24,1	34,4	78,1
5,5	81,9	55,8	60,0	85,1
7,5	79,0	90,3	78,9	92,1
9,5	81,2	93,4	79,9	89,4

* 8 - H = 8 - Hidroxiquinolina

A alta adsorção apresentada pela FENAN pode ser atribuída, além da presença de sítios ativos para troca iônica remanescentes na superfície da bentonita, à presença da fenantrolina intercalada entre as lamelas do argilomineral. Esta conformação disponibiliza grupos quelantes que interagem fortemente com os íons cobre, via interação química (quelação).

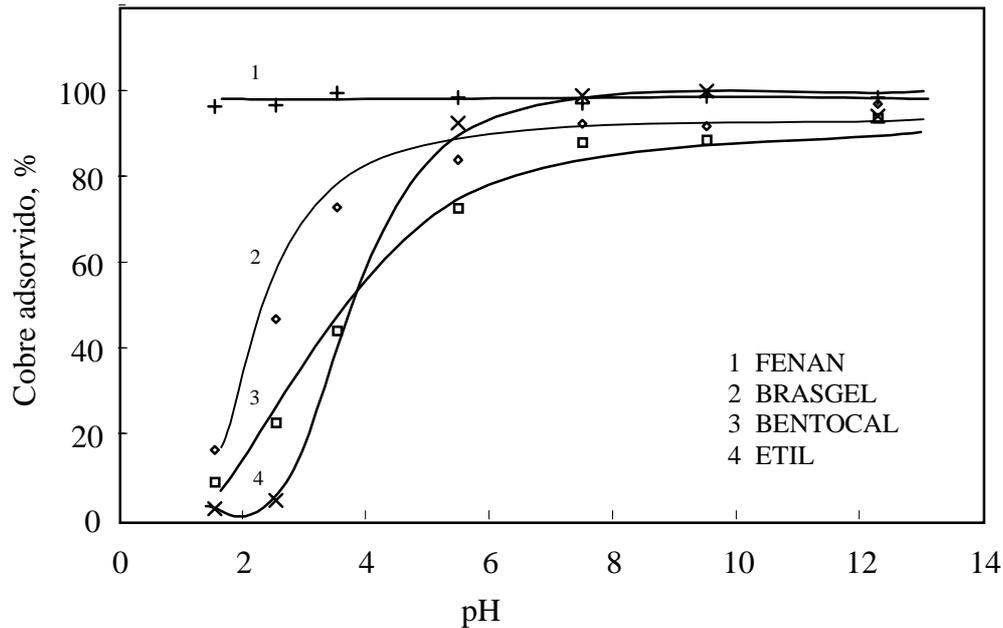


FIGURA 34 - Adsorção de cobre em bentonitas não modificadas e pilarizadas em função do pH. Condições: concentração de adsorvente 1000 mg.L^{-1} , concentração inicial de cobre $6,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo de adsorção de 1 hora.

A fenantrolina e seus derivados contêm grupos aminas que possuem sítios “suaves” e “duros” de ligação, adicionalmente os dois nitrogênios aromáticos apresentam uma deficiência de elétrons Π . Esta situação em particular torna a fenantrolina uma ótima Π -receptora (Liu *et al.*, 2002) e um excelente ligante de cátions metálicos (Bazzicalupi *et al.*, 1999; Sánchez-Piso *et al.*, 2002).

Por outro lado, nas amostras não modificadas, a maior adsorção apresentada pela BRASGEL em relação à BENTOCAL, pode ser atribuída à sua maior área superficial e à maior disponibilidade de sítios ativos na sua superfície. As bentonitas sódicas, quando dispersas em um meio líquido, apresentam partículas carregadas negativamente, o que

facilita a atração eletrostática entre as lamelas do argilomineral e os íons cobre. Nos estudos preliminares de modificação direta das bentonitas sódicas, a dispersão individualizada das lamelas impediu a intercalação apropriada de compostos orgânicos específicos entre as lamelas, situação que foi facilitada a partir das bentonitas homoiônicas cálcicas.

4.2.2. Cinética da adsorção de íons cobre

Os estudos de cinética de adsorção foram realizados para uma amostra não modificada, (BRASGEL), e duas pilarizadas, a ETIL e a FENAN. Os resultados são apresentados na Figura 35.

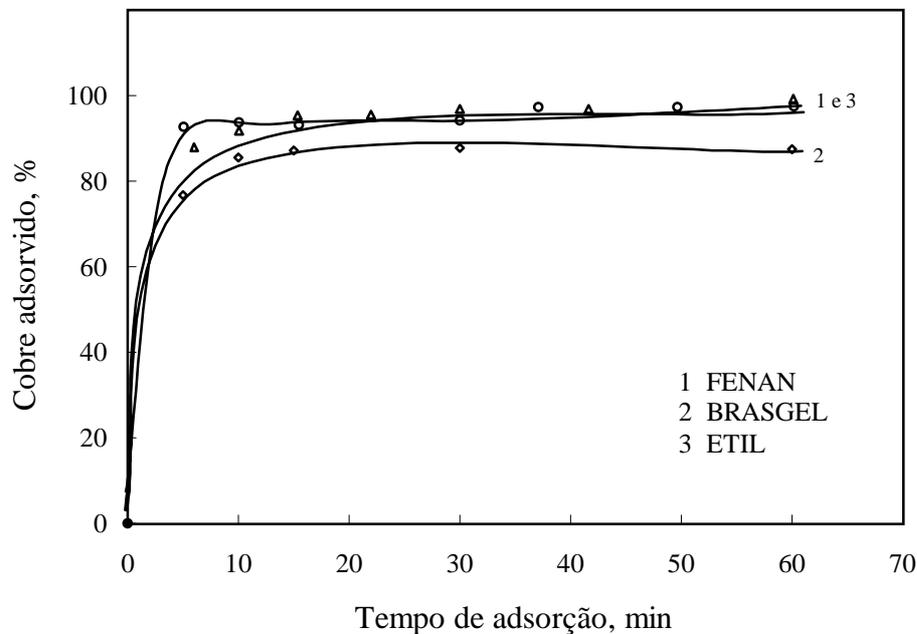


FIGURA 35 - Cinética de adsorção dos íons cobre em bentonitas não modificadas e pilarizadas. Condições: concentração de adsorvente 1000 mgL^{-1} , concentração inicial de cobre $6,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH da solução de $8,0 \pm 0,2$.

Esta Figura mostra que a cinética de adsorção apresenta dois estágios muito bem definidos: o primeiro deles caracterizado por uma taxa de adsorção rápida, nos primeiros 5 minutos de reação, seguida por uma taxa de adsorção praticamente constante ao longo do tempo, tanto nas bentonitas não modificadas como nas pilarizadas. Dzombak e Morel

(citados por Yiacoumi e Tien, p. 333, 1995) atribuem a baixa cinética, no segundo estágio, à diversos fenômenos de transporte de massa envolvidos.

Para os adsorventes estudados, foi determinado o parâmetro $t_{1/2}$, valor que expressa o tempo necessário para que a fração entre a adsorção dos íons cobre após um período de tempo t de reação e a adsorção total do metal no tempo final de equilíbrio atinja 0,5. Os valores de $t_{1/2}$ para a BRASGEL, a ETIL e a FENAN foram de 2,60; 2,67 e 2,72 minutos, fornecendo velocidades de acumulação do cobre nos adsorventes de 0,99; 0,97 e 0,97 $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$, respectivamente. Os resultados mostram que praticamente não existem diferenças significativas na velocidade de adsorção entre as bentonitas e pequena variação observada no $t_{1/2}$ da BRASGEL pode ser atribuída à maior facilidade de troca iônica (principal mecanismo responsável pela adsorção nestas amostras). A Figura 36 apresenta os resultados da taxa de adsorção nas bentonitas não modificadas e pilarizadas em função da raiz quadrada do tempo.

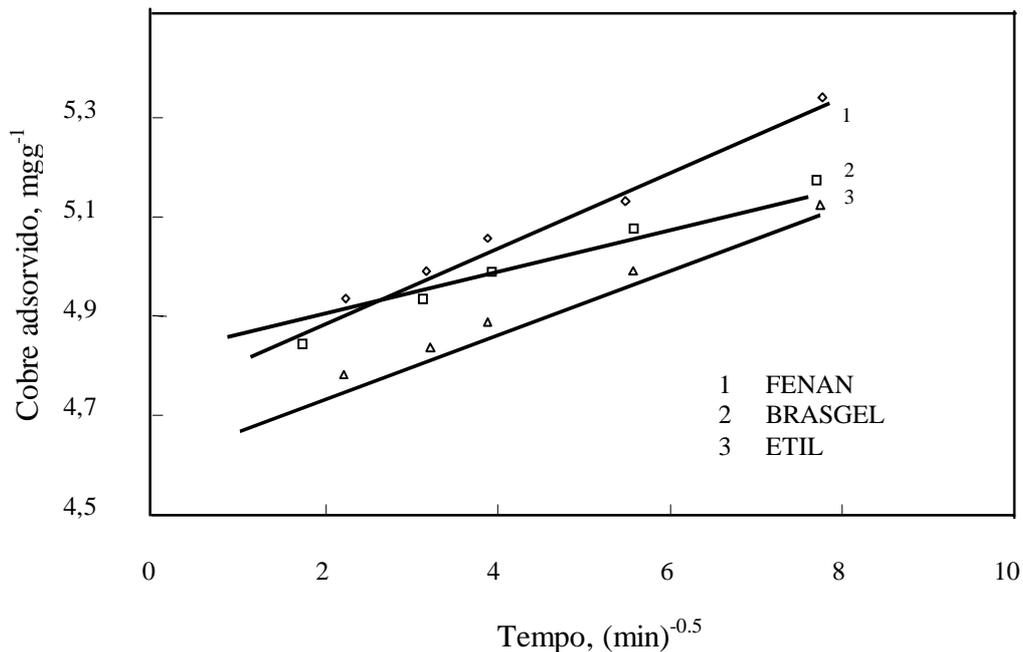


FIGURA 36 - Cinética da adsorção do cobre nas bentonitas pilarizadas e não modificadas. Condições: concentração de adsorvente 1000 mg.L^{-1} , concentração inicial de cobre $6,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH da solução de $8,0 \pm 0,2$.

A Figura 36 mostra um comportamento linear no tempo de equilíbrio em todas as amostras estudadas e sua projeção não passa pela origem do gráfico. Este comportamento é indicativo de que o mecanismo de adsorção do cobre pelas bentonitas pode ser considerado complexo e, tanto a adsorção superficial, como a difusão interparticular, contribuem para adsorção final (Viraraghavan e Kapoor, 1994; Weber e Morris, 1963).

A tangente da curva, define o coeficiente de difusão e tem sido utilizada como parâmetro que caracteriza a taxa de adsorção que é grandemente influenciada ou controlada pela difusividade nos poros (Orumwense, 1996). Os coeficientes de difusão obtidos, após equacionamento das curvas, são apresentados na Tabela 16.

TABELA 16 – Coeficientes de difusão – **D** - das bentonitas após adsorção de íons cobre.

Bentonita	D (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})
BRASGEL	0,04
ETIL	0,07
FENAN	0,08

De acordo com a literatura, os coeficientes de difusão apresentam diversas unidades, o que dificulta a comparação com outros sistemas de adsorção que apresentem comportamento similar aos obtidos neste trabalho. No entanto, trabalhos desenvolvidos por Orumwense (1996), de adsorção de chumbo em argilas caulínicas sem nenhum tipo de tratamento superficial, obtiveram para este sistema um coeficiente de difusão de 0.042 mgg⁻¹min^{-0.5}

Por outro lado Krishna *et al.*, (2001) obtiveram um valor de 2,65 mg.g⁻¹min^{-0.5} para o coeficiente de difusão, empregando argilas modificadas com surfactantes para a adsorção de cromato. Esses valores obtidos para dois sistemas diferentes (no primeiro caso argilominerais não modificados e no segundo argilominerais modificados) permitem realizar qualquer tipo de comparação com o presente sistema, principalmente quando **D** apresenta pequenos valores.

Assim, a BRASGEL apresenta um coeficiente de difusão menor que os outros adsorventes estudados, o que mostra que o processo de difusão interparticular não é o mecanismo determinante e/ou responsável pela taxa de adsorção neste adsorvente. Neste adsorvente, os íons metálicos são adsorvidos sem qualquer tipo de “dificuldade” existente na superfície da argila, fenômeno não tão evidenciado nas bentonitas pilarizadas, onde o composto orgânico intercalado pode criar, em maior ou menor intensidade, processos de difusão interparticular.

4.2.3. Isotermas de adsorção de íons cobre

A Figura 37 apresenta as isotermas de adsorção de cobre em bentonitas não modificadas e pilarizadas e a capacidade de troca catiônica– CTC – de 0,8 mEq.g⁻¹ da bentonita não modificada, representada pela linha horizontal.

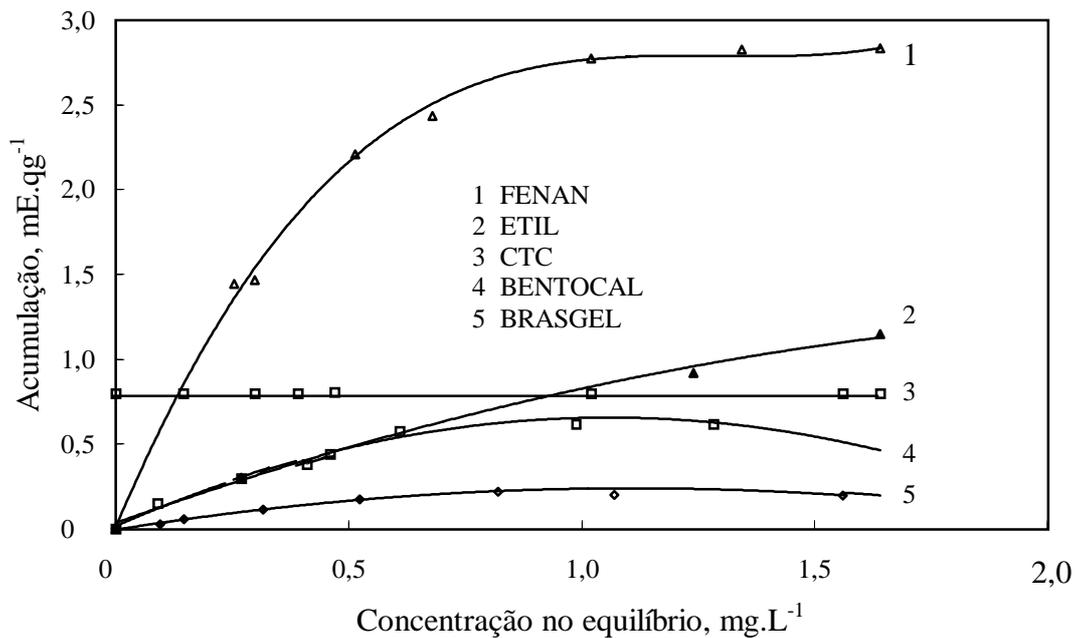


FIGURA 37 - Curva de acumulação da adsorção de cobre. Condições: concentração de adsorvente 1000 mg.L⁻¹, e pH da solução de 8,0 ± 0,2 e tempo global de adsorção de 30 minutos.

De acordo com Vansant e Uytterhoeven (1973), essas isotermas não podem ser interpretadas termodinamicamente como isotermas de troca iônica, em razão da capacidade de adsorção das amostras pilarizadas exceder a CTC natural da bentonita.

Da mesma forma, o fato da capacidade de acumulação das amostras não modificadas estar abaixo da CTC indica que seus mecanismos de adsorção são totalmente reversíveis e característicos de isotermas de simples troca iônica.

Os resultados de adsorção obtidos seguem o modelo de Langmuir (Giles, 1974) e, a partir da linearização das curvas, obteve-se a acumulação de cobre cujos valores são apresentados na Tabela 17.

TABELA 17 – Constantes de Langmuir para a adsorção de cobre em bentonitas não modificadas e pilarizadas. Condições: concentração de adsorvente 1000 mg.L^{-1} , e pH da solução de $8,0 \pm 0,2$ e tempo global de adsorção de 30 minutos.

Adsorventes	Constantes de Langmuir		
	R^2 (*)	a	b
		mg.g^{-1}	Lm.g^{-1}
BRASGEL	0,90	9,2	1,55
BENTOCAL	0,94	24,4	2,56
ETIL	0,99	53,8	0,92
FENAN	0,98	110,0	2,84

(*) Coeficiente de correlação

Em termos comparativos, a acumulação obtida pela FENAN está acima dos valores alcançados em estudos similares de adsorção, como pode ser observado na Tabela 18, o que evidencia a elevada eficiência e alta capacidade de adsorção deste adsorvente.

TABELA 18 - Valores de acumulação de íons cobre (mg g^{-1}) em adsorventes alternativos propostos.

Adsorvente	Capacidade (mg Cu/g) *	Autores
Resinas impregnadas de solvente + DEHPA	4,4	Appleton <i>et al.</i> , 1999
Resina + LIX 64N	5,7	
Sílica gel	32,4	
Resina quelante X – 4196	47,6	
Montmorilonita cálcica + DEHPA	56,5	
Subproduto do beneficiamento do carvão	42,2	Féris, 2001
Zeolitas	40,0	Rubio e Tessele, 1997
Plantas aquáticas do tipo <i>Potamogeton lucens</i>	41,0	Schneider e Rubio, 1999
Resinas sintéticas de troca iônica	100 – 317,5	Rohm and Haas, 1989

* Dados a partir de modelos de adsorção Langmuirianos.

A análise estatística do *Teste t* de Student (Lapponi, 1977; Walpole e Mayers, 1993) foi aplicada e comparada com os dados experimentais. Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que o modelo de isoterma estudado – Isoterma de Langmuir – pode ser aplicado no presente estudo, pois a diferença entre os valores do **t calculado** e o **t teórico** é menor do que zero (Lapponi, 1997).

Adicionalmente, ao calcularmos o fator adimensional de separação (F_s) obteve-se um valor de 0,05; o que indica que a isoterma de adsorção obtida apresenta um comportamento matemático apropriado (Panday *et al.*, 1984).

4.2.3.1. Adsorção e espaçamento basal

Os valores de acumulação obtidos, bem como o espaçamento basal dos adsorventes, determinados por difração de Raios - X, são apresentados na Tabela 19.

TABELA 19 - Capacidade de acumulação e espaçamento basal das bentonitas não modificadas e pilarizadas. Os difratogramas das formas naturais e glicoladas

Bentonita	A_c (mg.g ⁻¹)	$d(001)$ Å
BRASGEL	9.2	12,9
BENTOCAL	24.4	14,0
ETIL	53,8	15,0
FENAN	110.0	18,2

Os dados advindos dos difratogramas de Raios - X mostram um aumento no espaçamento basal no eixo c das bentonitas após a sua intercalação. O aumento observado pode ser atribuído à forma como as moléculas do composto orgânico intercalado, se orientam na região interlamelar.

Nas bentonitas pilarizadas, o espaçamento basal é maior do que nas suas formas não modificadas; no entanto, foi demonstrada a existência de uma relação direta entre o aumento no espaçamento basal e a capacidade de acumulação da argila, indicando que a maior espaçamento basal, maior acumulação de metal obtida.

4.2.3.2. Mecanismos de adsorção

Na adsorção de íons metálicos dissolvidos em soluções aquosas, a taxa de adsorção está associada diretamente ao tipo de mecanismo envolvido. A adsorção alcançada pela FENAN pode ser explicada tomando como referência um modelo binário (Fletcher e Sposito, 1989) da seguinte forma:

- (1) Adsorção dos íons cobre por troca catiônica com os sítios ativos remanescentes (não modificados) na superfície e nas bordas das lamelas, após a intercalação com a OF e,
- (2) Reação química da OF intercalada entre as lamelas da bentonita e os íons cobre, formando um quelato de cobre.

Os máximos valores da adsorção dos íons cobre obtidos nas bentonitas não modificadas e pilarizadas, são apresentados na Tabela 20. Adicionalmente, se esquematizam os mecanismos de adsorção envolvidos.

TABELA 20 - Mecanismos de adsorção envolvidos na adsorção de íons cobre nas bentonitas não modificadas e pilarizadas, em função do pH do meio.

Amostra	Adsorção	pH	Mecanismo	Reações
BRASGEL	87%	>7	Processo de troca catiônica.	$2XNa + Cu^{2+}_{aq} \Leftrightarrow X_2Cu + 2Na^{1+}_{aq}$
BENTOCAL	93%	>7	Processo de troca catiônica.	$X_2Ca + Cu^{2+}_{aq} \Leftrightarrow X_2Cu + Ca^{2+}_{aq}$
ETIL	99%	>7	Complexação metálica e processo de troca catiônica.	$X_2(ET)_2 + X_2 + 2Cu^{2+}_{aq} \Leftrightarrow X_2Cu(ET)_2 + X_2Cu$
FENAN	100%		Quelação metálica e processo de troca catiônica.	$X_2(OF)_2 + X_2 + 2Cu^{2+}_{aq} \Leftrightarrow X_2Cu(OF)_2 + X_2Cu$

X = refere-se a um sítio ativo na superfície da bentonita.

4.2.4. Estudos de dessorção

Os dados obtidos nos estudos de adsorção / dessorção são apresentados na Tabela 21. O coeficiente de adsorção/dessorção calculado (K_{SD}), é um indicativo da maior ou menor força de ligação do íon metálico com o adsorvente utilizado (Rybicka, *et al.*, 1995).

TABELA 21 - Resultados dos estudos de adsorção/dessorção das bentonitas modificadas. Adsorção: concentração inicial de cobre $6,3 \text{ mg.L}^{-1}$; concentração de adsorvente 1000 mg.L^{-1} , tempo de adsorção 1 hora e pH da solução $8,0 \pm 0,2$. Dessorção: HCl a 2% e tempo de lixiviação de 2 horas.

Adsorvente	Ciclo	Adsorção		Dessorção		K_{SD}
		%	M_{ads}	%	M_{des}	
FENAN	1	100	6,3	0	0	n.d.
	2	97,2	12,4	17,3	2,2	5,7
	3	98,8	16,4	34,2	5,6	2,9
ETIL	1	99,0	6,2	97,0	6,0	1
	2	89,6	5,7	100	5,7	1
	3	97,3	6,0	100	6,0	1

n.d. = não determinado.

Esta Tabela mostra que o K_{SD} para a FENAN é maior do que o da ETIL, evidenciando-se com isso o menor grau de dessorção e conseqüente maior grau de fixação do íon metálico na FENAN do que na ETIL.

No entanto, após três ciclos completos de adsorção / dessorção, o K_{SD} da FENAN diminuiu gradualmente indicando um pequeno aumento na dessorção do cobre. Neste caso o cobre dessorvido do sólido equivale à fração do metal que foi removido da solução por simples troca iônica (mais fácil de ser retirado por lixiviação ácida) e não aquele que foi removido por meio da formação de quelatos, que são mais estáveis e que permanecem na estrutura do adsorvente.

A estabilidade do cobre dentro da estrutura da FENAN – $\text{Cu}(\text{OF})_3^{2+}$ - foi verificada devido à não expansibilidade da estrutura do sistema FENAN-Cu após tratamento com glicol e medições de Raios X (vide difratogramas em Anexos), mas também e em termos

da resultante da força atômica superficial. Comportamento similar foi observado por Berkheiser e Mortland (1977), onde não foi reportada a lixiviação do $\text{Cu}(\text{OF})_3^{2+}$, quando em contato com soluções de diferentes concentrações de sais de Mg^{2+} . A estabilidade do quelato organometálico formado é explicada por Buechet e Meloan (1972), por Brine *et al.*, (1963) e por Kivelson e Neiman (1961), em termos da doação de elétrons pelos átomos de nitrogênio da molécula de fenantrolina para formar complexos extremamente estáveis.

4.2.5. Estudos de adsorção em flocos poliméricos

Na Figura 38 são apresentados os resultados obtidos nos estudos de adsorção em flocos poliméricos com a FENAN. Observa-se que o peso molecular e a concentração do floculante catiônico testado influem sensivelmente na adsorção de íons cobre.

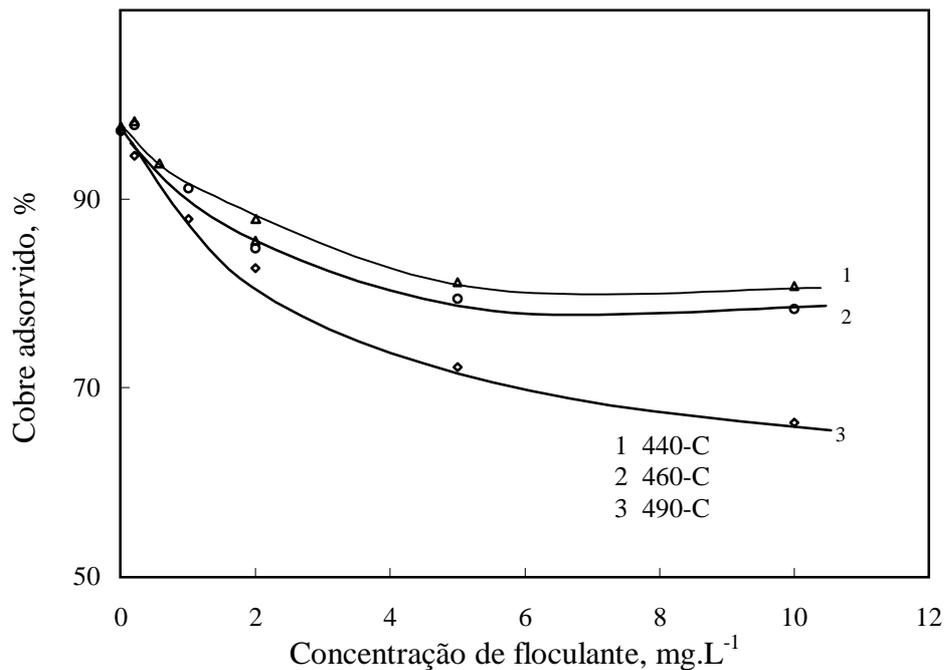


FIGURA 38 - Adsorção de cobre em FENAN floculada – FENANFLOC, segundo o tipo e concentração de floculante MAFLOC[®] 440-C; 460-C e 490-C utilizados. Condições: concentração de adsorvente 1000 mg.L⁻¹, concentração inicial de cobre 6,3 mg.L⁻¹; pH da solução de 8,0 ± 0,2 e tempo global de adsorção de 20 minutos.

A maior adsorção alcançada (> 95%) com baixa turbidez residual (6,3 NTU) foi obtida com o floculante MAFLOC[®] 440-C para uma concentração de 1 mg.L⁻¹. Pode-se

observar que o fato do material adsorvente estar na forma floculada, não afeta significativamente sua capacidade de adsorção quando comparada com aquela obtida com o adsorvente na forma não floculada.

Prévio aos ensaios de acumulação da FENANFLOC, em função da concentração de floculante, foram feitos ensaios de floculação com o objetivo de determinar a quantidade máxima de sólidos (% p/v) capazes de serem floculados.

Os ensaios foram realizados de duas formas diferentes (Gao, 1998): pelo aumento gradual da quantidade de sólido e floculante e por floculação em batelada a partir de uma concentração de sólido pré-determinada. Nos dois tipos de ensaios foi mantida a proporção de floculante MAFLOC[®] 440-C utilizada, 1 mg.g⁻¹.

Independentemente da técnica utilizada observou-se que a partir de uma concentração de sólidos próximos de 25%, o sistema apresenta sérias dificuldades para flocular. Para essa concentração, se observou inicialmente a formação dos flocos, mas simultaneamente devido a maior quantidade de sólidos presentes, os flocos não conseguiam crescer e pelo contrário se destruíam (ver Tabela 22 e fotos na Figura 39).

TABELA 22 - Efeito da concentração de sólidos na floculação e no tamanho dos flocos obtidos. Concentração de floculante MAFLOC[®] 440-C, 1 mg.g⁻¹.

Sólidos (%)	Volume (mL)	Observações
1	10	Flocos bem formados
5	50	
10	75	
25	125	Dificuldade na formação dos flocos; não crescem e se destroem. Ao diluir e adicionar mais floculante, os flocos novamente se formam e crescem.
40	175	

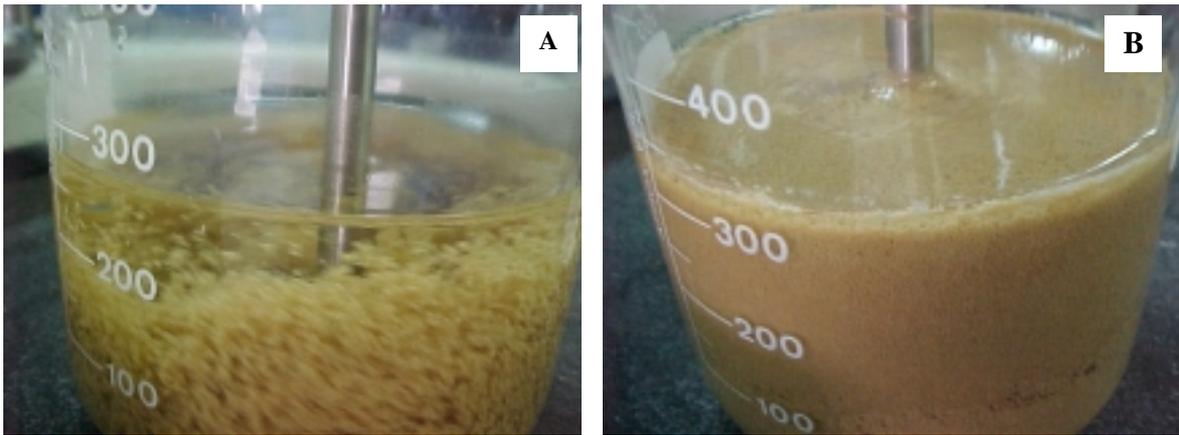


FIGURA 39 - Fotografias dos flocos formados, na floculação com acréscimo gradual de sólidos e floculante. (A) Concentração de sólidos de 4%, (B) Concentração de sólidos de 14% .

Os flocos formados, de granulometria entre 1 e 2 mm aproximadamente, foram resistentes à agitação ao longo do período de adsorção o que viabiliza sua utilização em sistemas contínuos de adsorção e separação sólido/líquido – contínuos, processo que foi estudado por Serpa (2000) na adsorção em flocos de carvão ativado.

A capacidade de acumulação das FENAFLOC foi determinada em função da concentração de floculante. As curvas de adsorção são apresentadas na Figura 40 e as constantes, após linearização do modelo de Langmuir, na Tabela 23.

A Figura 40 mostra que para uma concentração de floculante da ordem de $1\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ocorre uma redução na capacidade de acumulação inicial da FENAN de aproximadamente 30%. Esta diminuição na acumulação pode ser atribuída ao floculante utilizado, devido ao fato de que na formação dos flocos, o floculante ocupa sítios negativos disponíveis na FENAN. No entanto, para concentrações de floculante entre 2 e $5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, observa-se que a capacidade de acumulação da FENANFLOC se iguala e inclusive, ultrapassa sensivelmente à capacidade inicial da FENAN.

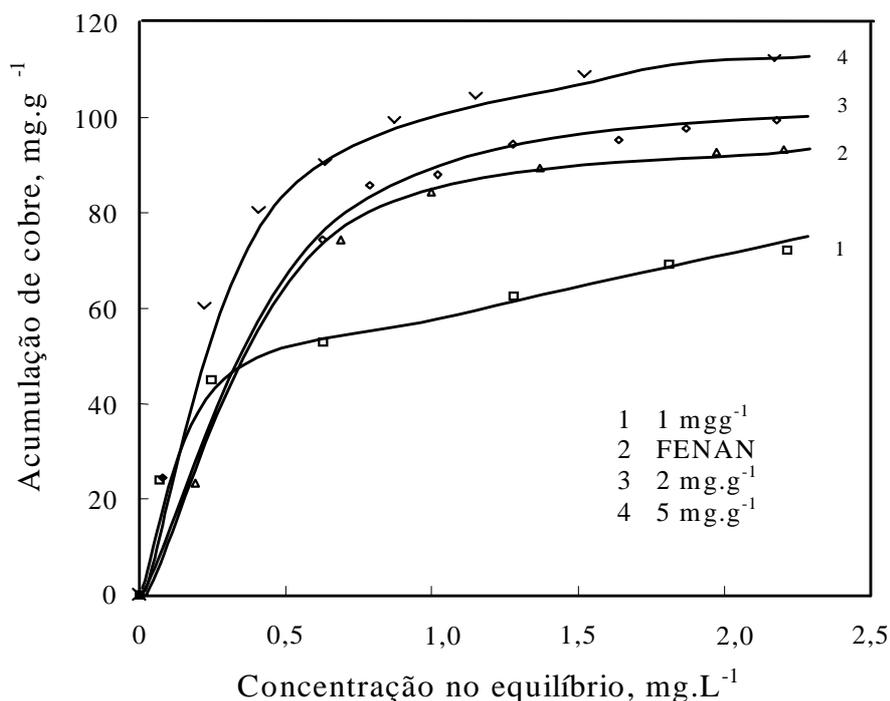


FIGURA 40 - Curva de acumulação da adsorção de cobre na FENAN e na FENANFLOC. Condições: concentração de adsorvente 1000 mg.L^{-1} , pH da solução de $8,0 \pm 0,2$, floculante catiônico MAFLOC[®] 440-C e tempo global de adsorção de 30 minutos.

TABELA 23 - Constantes de Langmuir da FENAN e da FENANFLOC em função da concentração de floculante catiônico MAFLOC[®] 440-C.

Adsorvente	Constantes de Langmuir	
	a mg.g^{-1}	B Lm.g^{-1}
FENAN	110,0	2,8
FENANFLOC - 1 *	75,8	4,9
FENANFLOC - 2	115,0	2,6
FENANFLOC - 5	128,0	2,6

*Refere-se à concentração de floculante catiônico utilizado em mg.g^{-1}

A Tabela 23 mostra que a constante de equilíbrio **b**, praticamente não varia entre as amostras da FENAN e as FENAFLOC 2 e 5, entretanto, observa-se que este valor variou significativamente na FENANFLOC - 1.

Isto evidencia que, para as concentrações de flocculante utilizadas, o polímero adicionado contribuiu tanto na formação de flocos, visualmente mais volumosos, como na remoção dos íons cobre. Para confirmar essa hipótese, foi estudada a adsorção dos íons cobre simplesmente pelo flocculante catiônico adicionado, utilizando-se como material adsorvente carvão ativado pulverizado como “*carrier*” do flocculante e os resultados obtidos são apresentados na Figura 41.

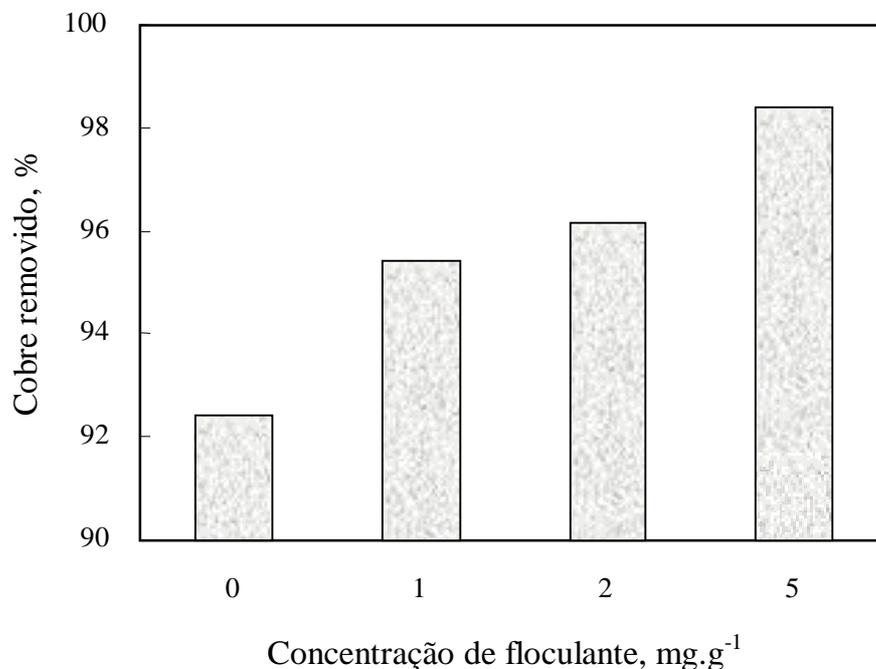


FIGURA 41 - Efeito da concentração de flocculante MAFLOC[®] 440-C na adsorção de íons cobre utilizando carvão ativado pulverizado como “*carrier*”. Condições: concentração de sólidos: 1000 mg.L⁻¹, concentração inicial de cobre 5 mg.L⁻¹, pH de adsorção 8 e tempo de reação de 1 hora.

Esta Figura mostra que com o aumento na concentração do flocculante há mudanças na adsorção dos íons cobre, sendo que para uma concentração de 5 mgg⁻¹ de flocculante, houve um incremento de mais de 6% quando comparado com os resultados da adsorção

sem flocculante. Sendo assim, pode-se afirmar que o flocculante utilizado influencia na adsorção de íons cobre na FENANFLOC, e os mecanismos de adsorção podem estar associados à interação eletrostática com os sítios negativos ativos remanescentes no próprio sólido, a quelação pela OF intercalada e a uma provável interação eletrostática desenvolvida pelo flocculante utilizado.

4.2.6. Estudos de adsorção de íons zinco e níquel

Os ensaios de adsorção dos íons níquel e zinco nas FENAN foram realizados conforme a metodologia estabelecida para o cobre. Inicialmente foram feitos ensaios de adsorção dos íons de forma separada e posteriormente a partir da mistura de soluções sintéticas dos três íons (Cu, Ni e Zn). Nas Figuras 42 e 43 são apresentados os resultados obtidos. Observa-se na Figura 42 que, quando da adsorção em separado dos íons metálicos estudados, foram alcançados valores de adsorção acima de 97% para os três íons, independentemente do pH do meio.

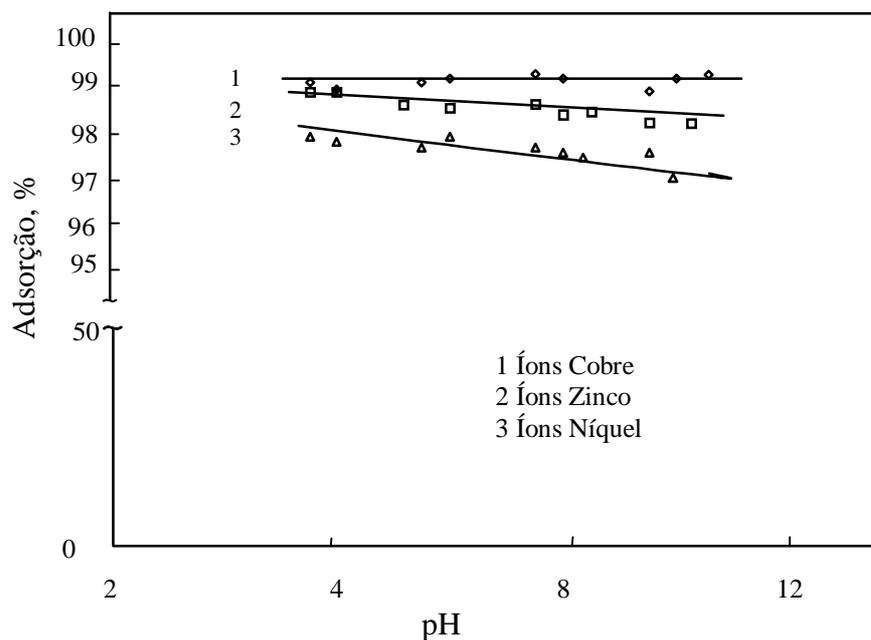


FIGURA 42 - Adsorção de íons cobre, zinco e níquel adsorvidos separadamente. Concentração de FENAN de 1000 mg.g^{-1} , tempo de reação 30 min. Concentração inicial dos íons: Cu $6,3 \text{ mg.g}^{-1}$; Ni $4,3 \text{ mg.g}^{-1}$ e de Zn $6,08 \text{ mg.g}^{-1}$.

Quando a solução a ser tratada apresenta na sua composição uma mistura de componentes, ocorre adsorção preferencial de íons cobre. Nos resultados mostrados na Figura 42, observa-se que o cobre apresentou uma adsorção efetiva e constante, enquanto que a quantidade adsorvida de zinco e de níquel diminuiu, quando comparado com a adsorção individual; por tanto a adsorção segue a ordem: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$.

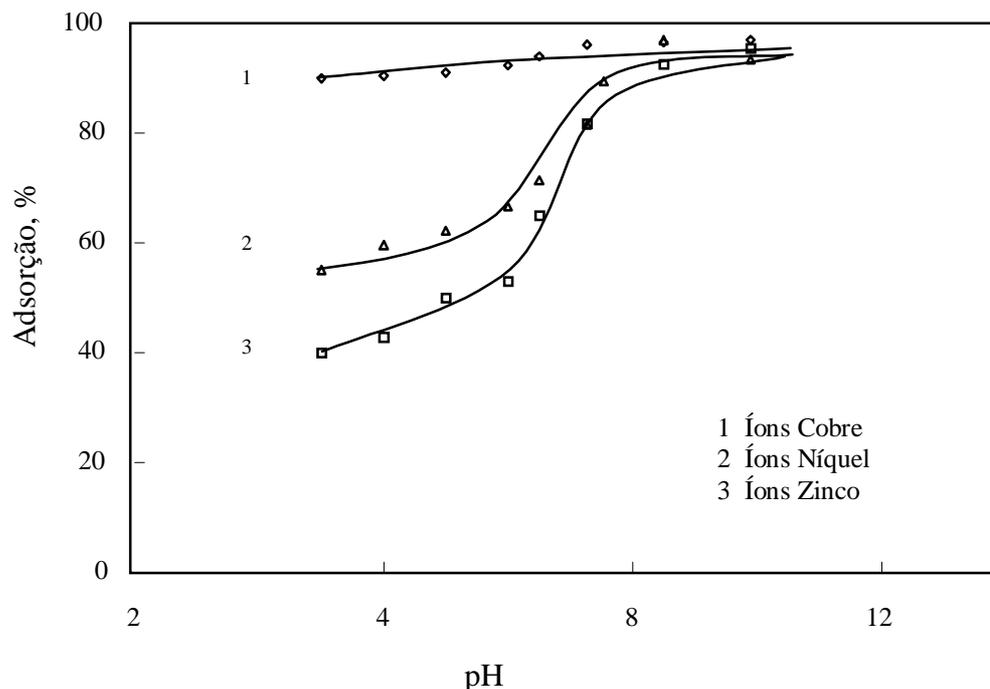


FIGURA 43 - Adsorção de íons cobre, zinco e níquel adsorvidos simultaneamente. Concentração de FENAN de 1000 mg.g^{-1} , tempo de reação 30 min. Concentração inicial dos íons: Cu $6,3 \text{ mg.g}^{-1}$; Ni $5,9 \text{ mg.g}^{-1}$ e de Zn $6,5 \text{ mg.g}^{-1}$.

Existem espécies que são adsorvidas em menor grau com a saturação de parte dos grupos superficiais do adsorvente; quando espécies de mesma carga concorrem na adsorção, o íon de menor raio hidratado normalmente é adsorvido em maior proporção (Weber, 1972). No caso estudado, o íon cobre apresenta menor raio hidratado que os outros íons metálicos e foi adsorvido preferencialmente. Ainda, nas reações de quelação com a fenantrolina, o cobre é o que apresenta a constante de formação maior (K_2 de 15,8) do que os outros dois metais (Sillén e Martell, 1971), conforme pode ser observado na Tabela 24.

TABELA 24 – Constantes de formação de quelatos metálicos (Sillén e Martell, 1971; Aguilar e Cortina, 2000; James e Williams, 1961)

Metal	Reação	Constantes de formação (K)
Cobre	$\text{Cu}^{2+} + \text{OF} = \text{Cu}(\text{OF})^+$	9,1
	$\text{Cu}^{2+} + 2(\text{OF}) = \text{Cu}(\text{OF})_2^{2+}$	15,8
	$\text{Cu}^{2+} + 3(\text{OF}) = \text{Cu}(\text{OF})_3^{2+}$	21,0
Níquel	$\text{Ni}^{2+} + \text{OF} = \text{Ni}(\text{OF})^+$	8,0
	$\text{Ni}^{2+} + 2(\text{OF}) = \text{Ni}(\text{OF})_2^{2+}$	8,0
	$\text{Ni}^{2+} + 3(\text{OF}) = \text{Ni}(\text{OF})_3^{2+}$	8,0
Zinco	$\text{Zn}^{2+} + \text{OF} = \text{Zn}(\text{OF})^+$	6,3
	$\text{Zn}^{2+} + 2(\text{OF}) = \text{Zn}(\text{OF})_2^{2+}$	5,7
	$\text{Zn}^{2+} + 3(\text{OF}) = \text{Zn}(\text{OF})_3^{2+}$	5,1

Foram alcançadas remoções superiores a 90% para valores de pH acima de 8 e a seqüência observada parece acompanhar as constantes de formação dos quelatos metálicos de fenantrolina.

4.3. ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DE SEPARAÇÃO SÓLIDO/LÍQUIDO CONTÍNUA SEMIPILOTO

A Figura 44 apresenta os resultados do efeito do tipo de dosagem do floculante na turbidez residual do efluente. Observa-se que a redução na turbidez residual do efluente tratado se manteve inalterada quando da dosagem em linha ao longo da duração do ensaio.

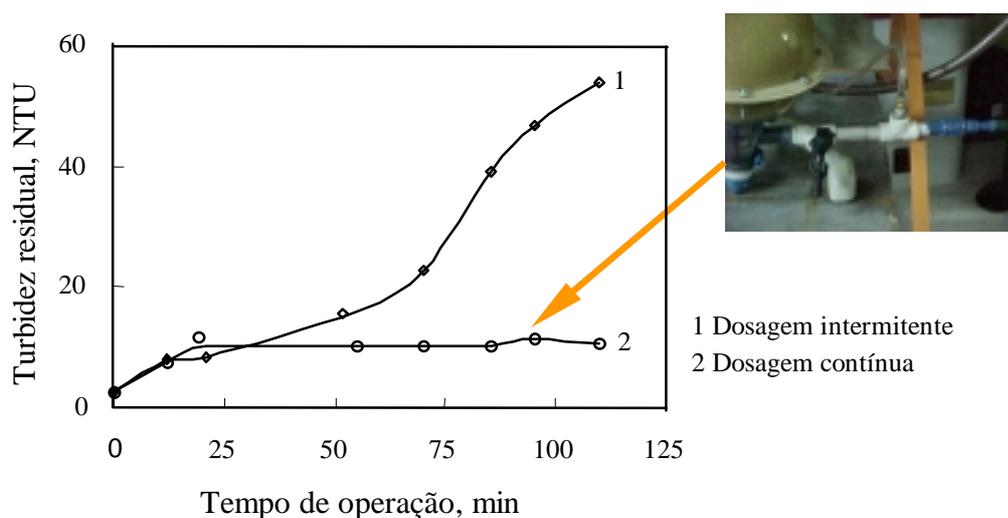


FIGURA 44 – Efeito do tipo de dosagem do floculante MAFLOC[®] 440-C na turbidez residual do efluente tratado. Condições: dosagem intermitente: 30 mL de floculante 1000 mg.L⁻¹ de concentração a cada 45 minutos de operação; dosagem contínua: vazão 3 mL.min⁻¹, concentração de 1,25 mg.g⁻¹.

Nos processos de tratamento de efluentes, via floculação, Camp (1955) observou que uma ótima intensidade de agitação para a formação e agregação dos flocos deverá ter um gradiente de velocidade compreendida entre 20 a 80 s⁻¹. Sob as condições de trabalho estabelecidas, o REFA alcança um valor de G de 75 s⁻¹, magnitude compreendida dentro da faixa ótima na formação contínua de flocos.

Mistura do fluxo continuo tipo cascata

No REFA as partículas sólidas do adsorvente são floculadas e continuamente agitadas, baseadas no princípio da mistura cinemática (i.e. a taxa de mistura, deve-se

unicamente ao efeito do movimento do fluído dentro do reator); pois a entrada do fluído age sobre os flocos, formando um vórtice na região central da seção esférica do reator. Este movimento constante proporciona uma eficiente taxa de mistura, tanto para a formação dos flocos, como no aumento das probabilidades de contato entre as partículas do adsorvente e o adsorbato.

A Figura 45 apresenta um desenho esquemático da estrutura típica do vórtice formado na região central da zona de adsorção do REFA.

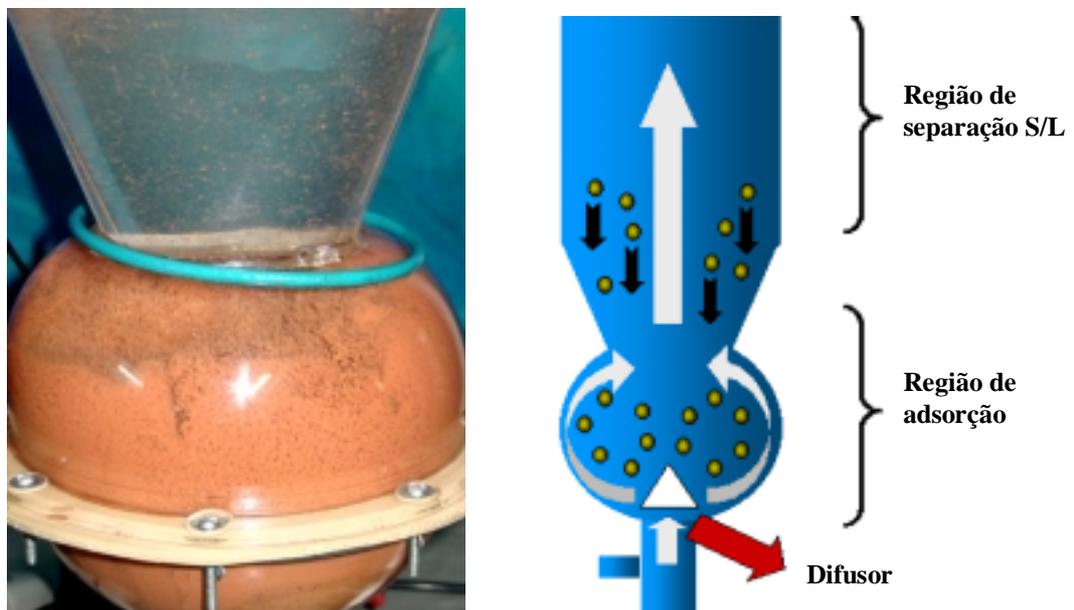


FIGURA 45 – REFA: fotografia da zona central (esférica) e esquematização das zonas de adsorção e separação sólido / líquido.

Durante a realização dos ensaios não foram observados problemas de empacotamento ou de surgimento de linhas preferenciais de fluxo no reator.

A Figura 46 ilustra as curvas de saturação resultantes dos ensaios realizados em escala piloto, com diferentes bentonitas floculadas utilizando o REFA funcionando sob as condições operacionais descritas na Tabela 9.

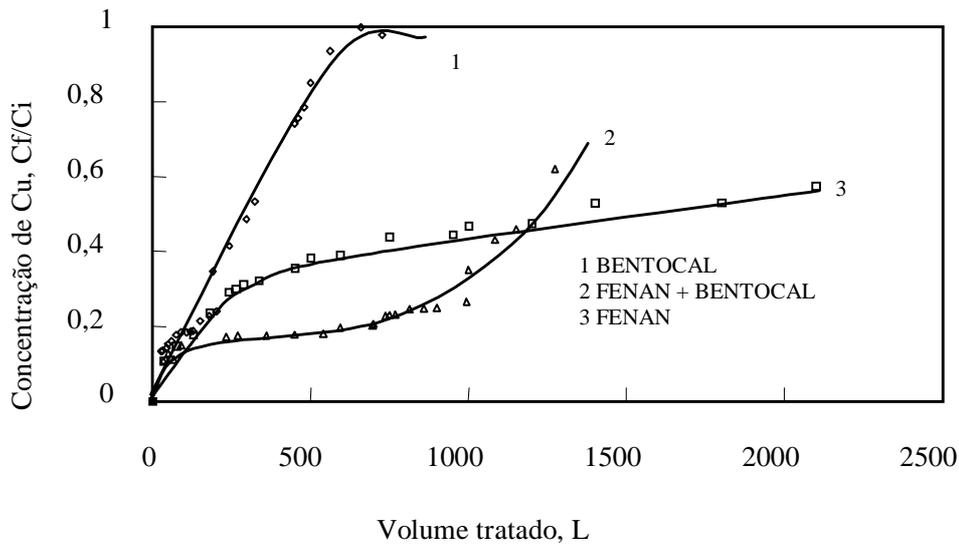


FIGURA 46 – Curvas de “breakthrough” obtidas nos ensaios de tratamento do efluente sintético de cobre. Condições: concentração de sólidos: 5%, concentração inicial de cobre $6,3 \text{ mg.g}^{-1}$, pH de adsorção $8 \pm 0,5$; fluxo do efluente $1,5 \text{ L.min}^{-1}$.

Os resultados obtidos para a BENTOCAL mostram uma acumulação total em torno de 44 g de íons cobre, adsorvendo em média 22 mg de cobre por grama de bentonita. Estes resultados confirmam os obtidos nos ensaios de acumulação em frascos agitados para esta bentonita. Porém, nos ensaios utilizando flocos de FENAN e da mistura 1:1 de FENAN e BENTOCAL; nas condições operacionais estabelecidas, não foi possível chegar à saturação das mesmas. No final do ensaio e após a sua continuação (ensaio de saturação intermitente) observou-se a não continuidade no “comportamento” da saturação, devido à mudança na taxa de adsorção ao início da continuação do ensaio, isto provavelmente devido a uma eventual precipitação dos íons metálicos durante o período de interrupção entre cada ensaio.

Na realização de ensaios longos ($> 8 \text{ h}$ contínuas), observou-se a perda de material adsorvente em torno a 1,5%. Este material sólido, na forma de micro flocos, foi arrastado pelo fluxo ascendente do efluente devido à redução de tamanho, causada pela desagregação, produto das condições hidrodinâmicas predominantes dentro da região de adsorção do reator. Com a utilização de um leito filtrante, conforme mencionado na parte experimental, as perdas caíram para aproximadamente 0,2 %. Na Tabela 25 são

apresentados os valores dos volumes teóricos e reais tratados pelo REFA durante operação contínua, para diferentes tipos de bentonitas floculadas.

TABELA 25 – Adsorção de íons cobre em flocos de bentonitas no REFA. Relação de volumes de efluente sintético, teórico (V_t) e real (V_r) e tempo de saturação do adsorvente (TSA) para diferentes tipos de bentonitas floculadas. Condições: vazão $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, concentração de sólidos: 5%, concentração inicial de cobre $6,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, e pH de adsorção de $8 \pm 0,5$

Bentonita	V_t L^(*)	V_r L	TSA min.^(*)
BENTOCAL	735	692	490
FENAN ^(**)	3500	> 2500	1460
FENAN + BENTOCAL (1:1)	2120	> 1500	1410

(*) Calculados segundo a equação 14. (**) Para uma vazão do efluente de $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

4.4. EFLUENTE INDUSTRIAL

A unidade REFA foi instalada em uma indústria de galvanoplastia situada na grande Porto Alegre (Figura 47), com o objetivo de avaliar a eficiência da técnica de adsorção em flocos em sistemas contínuos para a remoção de metais pesados em uma etapa de polimento final do efluente.



FIGURA 47 – Unidade REFA instalada na estação de tratamento de efluentes de uma galvanoplastia.

A empresa metalúrgica trata as superfícies de ganchos e rebites metálicos, gerando diariamente um volume aproximado de 6 m³ de água de lavagem contendo elevado teor de níquel dissolvido e de outros aditivos. A Figura 48 apresenta um desenho esquemático da ETE industrial.

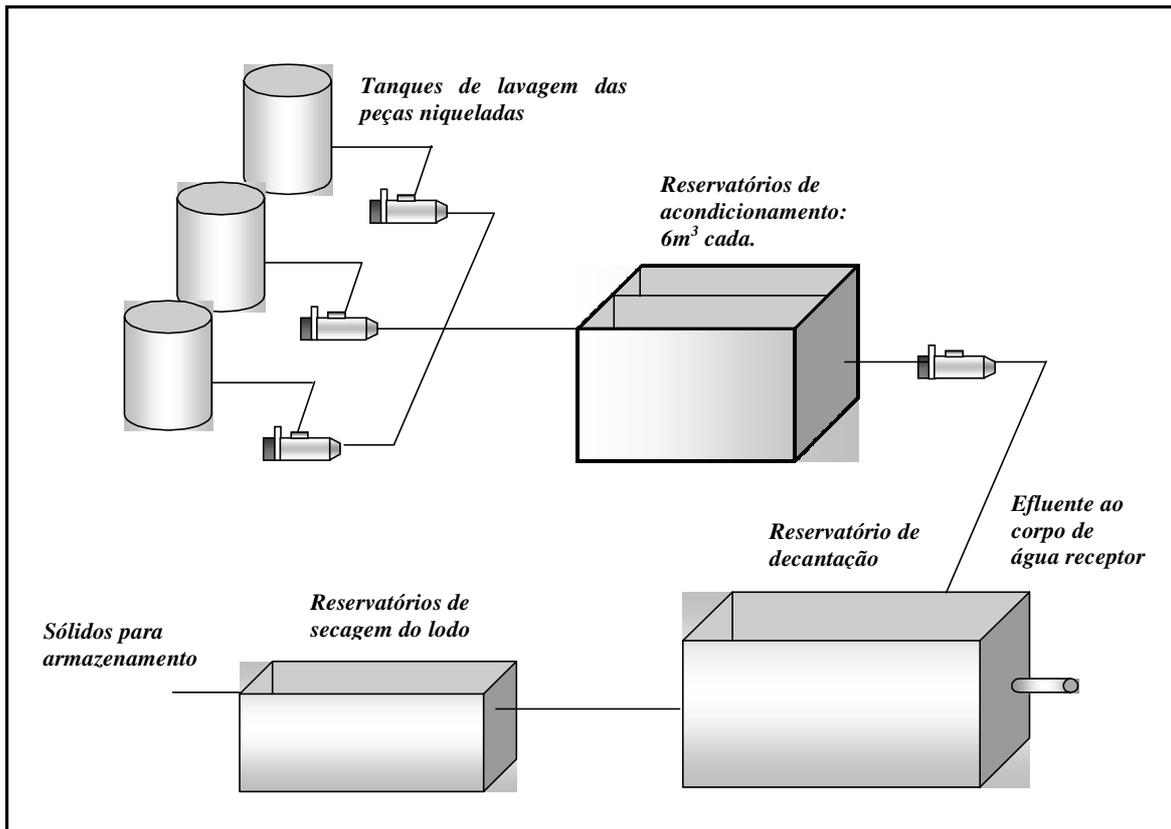


FIGURA 48 – Desenho esquemático da estação de tratamento de efluentes de galvanoplastia (Grande Porto Alegre).

A estação de tratamento de efluentes desta galvanoplastia utiliza o método convencional de precipitação – sedimentação, empregando diversos reagentes químicos para tais propósitos.

As etapas do processo de tratamento de efluentes são apresentadas:

a-) Do setor de lavagem das peças metálicas, após niquelagem, o efluente alcalino flui por canaletas específicas e armazenados em dois reservatórios a céu aberto.

b-) O efluente alcalino é tratado com soda cáustica para o ajuste do pH na faixa de 10 a 11. Também é adicionado sulfato de alumínio e floculantes para aumentar a cinética de sedimentação dos precipitados.

A unidade piloto do REFA foi aplicada tanto como etapa de polimento final do processo ETE quanto na etapa de tratamento propriamente dita do processo, e os resultados são apresentados na Figura 49.

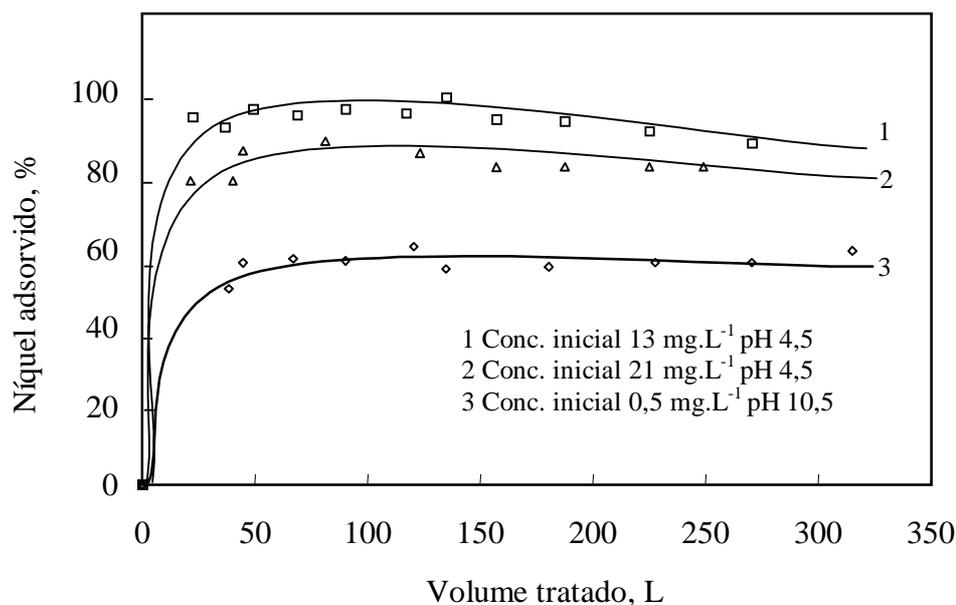


FIGURA 49 – Adsorção de íons níquel de um efluente real pelo REFA. Condições: concentração de sólidos: 5%, pH de adsorção $8 \pm 0,5$; fluxo do efluente $1,5 \text{ L.min}^{-1}$.

A Figura mostra valores médios de adsorção do níquel ($> 85\%$), valor equivalente ao obtido com soluções sintéticas, quando o efluente tratado apresenta uma concentração inicial de entre 13 e 21 mgL⁻¹. Para concentrações menores do que 1mgL⁻¹ a remoção alcançada foi da ordem dos 60%.

Durante a realização dos ensaios no tratamento do efluente real observou-se que os teores de metal dissolvido são elevados e que não há regularidade na concentração residual. A concentração de níquel no efluente gerado varia entre 12 a 33 mg.L⁻¹, dependendo da produção diária da indústria e do funcionário de turno.

4.5. CONSIDERAÇÕES SOBRE A DISPOSIÇÃO FINAL DO ADSORVENTE EXAUSTO

As bentonitas modificadas contendo íons metálicos adsorvidos constituem-se em um subproduto industrial e deverão ser tratadas apropriadamente a fim de não causar danos ao meio ambiente, quando de sua disposição final. Neste sentido, as bentonitas carregadas com poluentes adsorvidos, poderão ser destinadas de diferentes maneiras:

Reciclagem no processo: as bentonitas podem ser tratadas via lixiviação em soluções extremadamente ácidas ($\text{pH} < 4$). Nesta etapa os metais adsorvidos unicamente, por troca iônica, são novamente dissolvidos em um volume menor de solução; o que possibilita a recuperação do metal e sua posterior comercialização, implicando igualmente em vantagens econômicas. Adicionalmente, devido à alta taxa de fixação dos metais adsorvidos via quelação, o descarte final das bentonitas poderia ser realizado das seguintes formas: na forma de rejeito inerte, como impermeabilizantes em leitos de aterro de pH alcalino; como material de carga na indústria da construção civil e cimenteira, por exemplo.

Reutilização na agroindústria: bentonitas carregadas com metais pesados, p. e., cobre, têm sido estudadas para serem utilizadas na imobilização, no subsolo, de agrotóxicos, bem como servirem de agentes transportadoras de adubos e fertilizantes, por apresentarem a particularidade de dosagem controlada dos nutrientes incorporados (Undebeytia *et al*, 1996; Morrillo *et al*, 1997).

Como material de carga em materiais cerâmicos: as bentonitas carregadas com poluentes, sejam eles orgânicos (corantes, por exemplo) ou inorgânicos, poderão ser utilizados na indústria cerâmica, pelo fato de poderem modificar as propriedades físicas e de cor destes materiais. Adicionalmente, poderão ser utilizadas como agentes catalisadores (Mortland e Berkheiser, 1976), após a sua calcinação.

Ensaio de calcinação nas bentonitas modificadas e não modificadas foram feitos com o objetivo de verificar a possibilidade de obtenção de argilas termicamente estáveis a temperaturas superiores a 400° C. Nas Figuras 50 e 51 são apresentadas microfotografias de bentonitas não modificadas e das modificadas carregadas com metais pesados, após o processo de calcinação, respectivamente. Para o caso das bentonitas não tratadas, Figura

50, observa-se falta de formação de ligações rígidas e conseqüente ausência de microporos e de cavidades

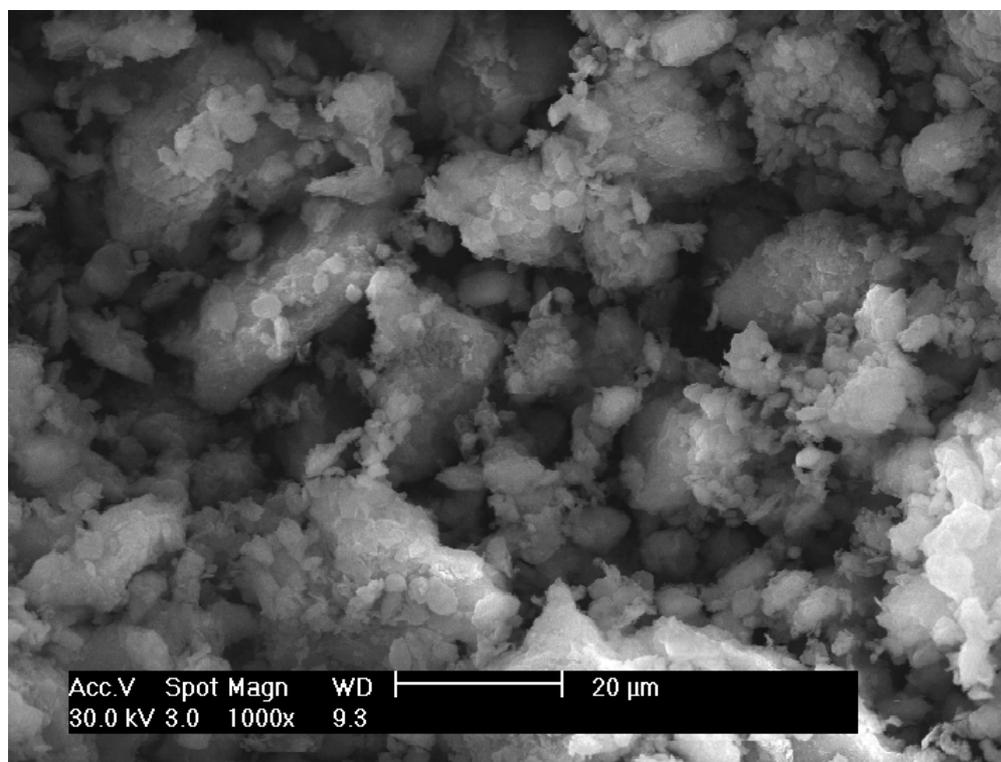


FIGURA 50 - Microfotografia da BENTOCAL após calcinação, obtida por MEV.

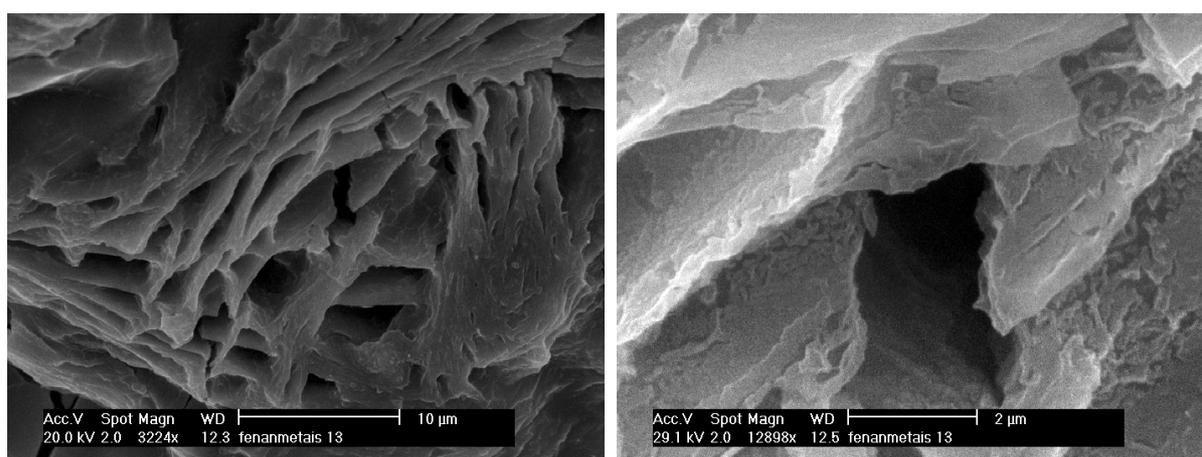


FIGURA 51 - Microfotografias MEV da FENAN com Cu, Ni e Zn adsorvidos, após calcinação.

Por outro lado, nas bentonitas modificadas e carregadas de metais pesados após calcinação – vide Figura 51 -, observa-se o desenvolvimento de pilares rígidos e a formação de microporos, cavidades ou galerias e túneis de tamanho uniformes (2 µm de dimensão) próprios de materiais catalisadores (Booij *et al.*, 1996; Crozier *et al.*, 1999). Neste sentido, trabalhos futuros deverão ser realizados com o objetivo de avaliar as propriedades físicas e químicas deste produto e verificar sua potencialidade para serem utilizados como material catalisador alternativo.

Reutilização no tratamento de efluentes: as bentonitas modificadas podem ser utilizadas na remoção de odores em filtros de leito fixo; adicionalmente as bentonitas carregadas com íons cobre, podem ser reaproveitadas no tratamento de efluentes contendo sulfeto dissolvido. Neste sentido, foi estudado o efeito da quantidade de cobre adsorvido na estrutura da FENAN e de outras formas de bentonitas, na remoção de íons sulfeto. Os dados obtidos revelaram que as formas de bentonitas denominadas BRASGEL, BENTOCAL e FENAN não apresentaram nenhum tipo de afinidade na remoção dos ânions em estudo. O efeito da quantidade de cobre adsorvido na estrutura da FENAN na remoção de íons sulfeto é apresentado na Tabela 26.

TABELA 26 - Remoção de sulfetos em função da quantidade de cobre adsorvido na FENAN. Condições: concentração inicial de sulfeto 35 mg.L⁻¹; concentração de adsorvente 1000 mg.L⁻¹, pH de 12,5 e tempo de 1 h.

Material adsorvente	Remoção (%)
FENAN	0
FENAN - 6,3 *	0
FENAN - 31,5	3
FENAN – 63	31
FENAN - 94,5	60
FENAN - 126	81
FENAN - M **	0

(*) Refere-se à quantidade de cobre (mg.g⁻¹) adsorvida na FENAN,

(**) FENAN carregada com 6,3; 5,9 e 6,5 mg.g⁻¹ de cobre, níquel e zinco respectivamente

Nas FENAN contendo cobre adsorvido em diferentes quantidades, observou-se uma remoção significativa (80%) apenas nas FENAN contendo 126 mg de cobre por grama de bentonita; fenômeno que sugere a associação entre uma quantidade de cobre disponível na estrutura da argila e a conseqüente remoção de sulfetos observada.

Nas FENAN carregadas com cobre adsorvido, a remoção de íons sulfeto parece estar associada a algum tipo de cobre “livre”, disponível na estrutura do adsorvente, de tal forma que venha a reagir com o sulfeto presente. Provavelmente, o cobre disponível corresponda àquele que foi removido inicialmente do efluente tratado por simples troca iônica e não àquele que foi removido pela ação do mecanismo de quelação com a fenantrolina (OF) intercalada, que forma um quelato metálico extremamente estável (Berkheiser e Mortland, 1977).

4.6. AVALIAÇÃO TÉCNICO – ECONÔMICA PRELIMINAR

Em relação às características econômicas, foi realizado um estudo, face às diferenças encontradas entre diferentes materiais adsorventes alternativos e processos propostos para o tratamento de efluentes industriais.

Fluxograma do processo: O fluxograma conceitual geral do processo – vide Figura 52 - consta, principalmente, de três estágios operacionais:

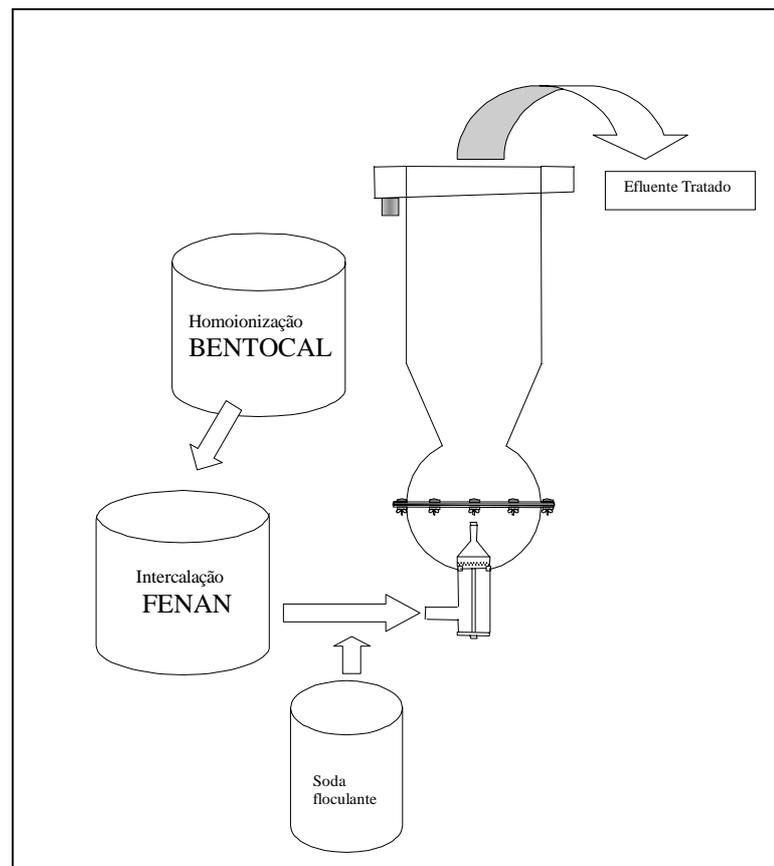


FIGURA 52 – Esquema geral do sistema proposto.

- estágio de modificação estrutural das bentonitas: processos de homoionização e de intercalação;
- estágio do tratamento do efluente propriamente dito;

- estágio de disposição final o reaproveitamento do material sólido adsorvente (vide Figura 52).

Características econômicas:

Em relação às características econômicas do processo, a Tabela 27 apresenta os valores de custos estimados a partir dos dados operacionais e de informações referentes a equipamentos e insumos. Os equipamentos projetados foram os tanques de homoionização e de intercalação, o reator de separação e as bombas de alimentação do efluente e para a dosagem de reagentes flocculantes e modificadores de pH. Foram adotados no cálculo das instalações civis, índices que correlacionam a estas com o custo de investimento dos equipamentos. Estes índices são utilizados pelos profissionais americanos e canadenses nos estudos de viabilidade econômica de projetos minero-metalúrgicos (Mular, 1982).

TABELA 27- Planilha básica de custos para o tratamento de efluentes industriais utilizando o REFA.

I CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	Dados
Dias úteis (300 dias / ano)	25 dias / mês
Turnos / dia	2
Horas trabalhadas / dia (94% de eficiência)	15
Volume de efluente tratado diário médio	1,5 m ³ .dia ⁻¹
Concentração total de metais dissolvidos	6,3 mg.g ⁻¹
Depreciação dos equipamentos	5 anos
II CAPITAL DE INVESTIMENTO	US\$ (*)
Custos dos equipamentos: tanques, bombas, unidade de ar comprimido, tubulações, estufagem, reator de separação, instrumentação e controle, etc,	13.600
Instalação: montagem dos equipamentos, estruturas, etc: 43% do custo dos equipamentos	5.850
TOTAL DOS EQUIPAMENTOS	19.450

Obras civis: edifícios, pátios, etc. 35% do total de equipamentos	6.810
Prédios auxiliares: tanques, depósitos, imprevistos, etc. 10% do total dos equipamentos	1.945
SUB – TOTAL: INVESTIMENTOS FIXOS	28.205
Capital de giro: 15% do investimento fixo	4.230
CAPITAL DE INVESTIMENTO TOTAL	32.435

III PREÇO DOS INSUMOS BÁSICOS		US\$
Água industrial: m ³		0,02
Energia elétrica: kwh		0,11
Reagentes	Cloreto de cálcio: kg	9,40
	Fenantrolina: kg	500,00 (*)
	Álcool etílico: L	1,00
	Soda: kg	1,80
	Floculante: kg	7,00
Bentonita: t		100,00

(*) Valor de mercado para la fenantrolina de pureza analítica

IV CONSUMO DOS INSUMOS	Unidade	US\$
Bentonita, t	1	100,00
Cloreto de cálcio: kgt ⁻¹	100	940,00
Fenantrolina: kgt ⁻¹	100	50.000
Álcool etílico: Lt ⁻¹	1000	1.000
Água: m ³ t ⁻¹	250	5,00
Energia elétrica: kwht ⁻¹	15	1,5

Soda: kgm^{-3}	0,002	0,01
Bentonita modificada: kg	0,08	4,00 (*)
Floculante: kgt^{-1}	1,25	8,75

(*) Custo duas vezes inferior ao das resinas GEL IE50, IE50X8 e 200C Na da Amberlite

V COMPOSIÇÃO DOS CUSTOS	US\$	%
Homoionização	0,08	17
Intercalação	0,23	50
Mão-de-obra (+ 52% de encargos sociais)	0,11	24
Manutenção: (3% do investimento amortizado) (**)	0,04	9
TOTAL	0,46	100

(*) Cotação do dólar – Maio 2002 1,00 US\$ = 2,37 R\$

(**) Taxas de juros: 10 e 12% ao ano para o capital de investimento dos equipamentos e para o capital de instalações das obras civis, respectivamente. Não foram consideradas a depreciação dos equipamentos nem a amortização do capital de investimento.

O custo operacional para o tratamento de efluentes utilizando as bentonitas modificadas com fenantrolina, é da ordem de $0,46 \text{ US\$/m}^3$, no entanto, sobre este valor deverão ser considerados os custos da disposição final ou de venda no uso de adsorvente exausto na remoção de ânions, entre outros. Adicionalmente, deve ser considerado que está incluído neste valor, a separação sólido/líquido e que os custos de intercalação poderão ser menores, diminuindo a concentração do reagente modificador ou ainda pelo uso de misturas de bentonitas modificadas ou não.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. Os estudos de difração de Raios -X da bentonita comercial BRASGEL evidenciaram a heterogeneidade da argila, constituída basicamente por montmorilonitas, calcitas e quartzo. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica permitiram caracterizar a morfologia superficial das bentonitas não modificadas e das modificadas, revelando superfícies irregulares com bordas esmaecidas, associadas com partículas de diferentes granulometria.
2. Nos estudos de modificação direta das bentonitas sódicas- BRASGEL -, a dispersão individualizada das lamelas impediu a intercalação dos compostos orgânicos, situação que foi facilitada a partir das bentonitas homoiônicas cálcicas – BENTOCAL -.
3. O espaçamento basal da bentonita intercalada com fenantrolina- FENAN - de $d(001)$ de 18,5 Å e acréscimo de $\Delta d(001)$ de 5,3 Å, permite às moléculas de OF orientarem-se de forma perpendicular ou inclinada em relação à superfície lamelar da argila e que a quantidade intercalada (112 mg.g^{-1}) representa aproximadamente 32% da área total da superfície e 80% da CTC da bentonita respectivamente
4. A modificação via homoionização e intercalação das bentonitas nacionais aumentou significativamente a capacidade de adsorção e de acumulação de íons cobre. As bentonitas tratadas com OF alcançaram valores de adsorção de íons cobre independente do pH do meio. A acumulação foi de 110 mg de Cu/g, aproximadamente 10 vezes maior que a bentonita sódica inicial. Nas FENAN a dessorção dos íons cobre foi mínima e independente do pH do meio.
5. Os mecanismos de adsorção envolvidos são a troca iônica por meio dos sítios ativos remanescentes na superfície da bentonita modificada, e a reação

química de quelação entre os íons metálicos com as moléculas de OF intercaladas.

6. Os estudos de adsorção em flocos poliméricos mostraram que o floculante não afeta significativamente a eficiência ou a capacidade de acumulação das FENAN para concentrações de floculante entre 2 e 5 mg.g⁻¹, tornando viável a sua utilização em processos contínuos de adsorção e separação sólido/líquido.
7. A unidade contínua de adsorção e separação sólido/líquido, REFA, Reator Expandido de Flocos Adsorventes, utilizando flocos de FENAN mostrou um elevado nível de adsorção de íons cobre e níquel, presentes em efluentes sintéticos ou industriais. A unidade desenvolvida apresenta vantagens no que diz ao respeito da cinética de remoção, da compacticidade e capacidade de tratamento.

6. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados e conclusões deste estudo, permitem listas os seguintes trabalhos futuros:

- a) Seleção de misturas de flocos de bentonitas modificadas
- b) Estudo do reciclo ou da disposição final do adsorvente exausto
- c) Aplicação do processo de adsorção em flocos de organobentonitas aplicado ao tratamento de águas de processo e efluentes industriais. Por exemplo: remoção de corantes de efluentes de tinturarias, água de drenagem de tanques de petróleo para remoção de fenóis e amônia.
- d) Otimizar as variáveis operacionais do REFA.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUZAID, N.S.; NAKHLA, G.F. Design and economic aspects of activated carbon adsorption in relation to the effect of dissolved oxygen. **Environmental Progress**, v. 15, n. 2, p. 128-134, 1996.
- ADHAM, S.S.; JACANAGELO, J.G.; LAÎNÉ, J-M. Characteristics and costs of MF and UF plants. **Journal AWWA**, p. 22 – 31, 1996.
- AGUILAR, M.; CORTINA, J.L. **Recopilación de reacciones y constantes de equilibrio**. Departamento d'Enginyeria Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Universita Politècnica de Catalunya, 2000, 105 f. Não publicado.
- ALI, A.A-H; EL-BISHTAWI, R. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 69, p. 27 – 34, 1997.
- ALTHER, G. Maximize water cleanup performance: organoclays can be used to improve the efficiency of carbon, lowering treatment costs. **Environmental Protection**, p. 37 – 40, 2000
- ANDERSON, M.A.; TROUW, F.R.; TAM, C.N. Properties of water in calcium and hexadecyltrimethylammonium exchanged bentonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 28 – 35, 1999.
- APPLETON, Q.; COX, M.; RUS-ROMERO, J. The removal of metals from aqueous solution using organic extractants adsorbed into clay minerals. In: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 1999, San Sebastián. **Proceedings...** San Sebastián: L.Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, 1999. p. 2439 - 2448.
- ARAGON, F.; CANO RUIZ, J.; MACEVAN, D.C.M. β -Type interlamellar sorption complexes. **Nature**, v. 183, p. 740 - 471, 1959.
- BAGREEV, A.; BASHKOVA, S.; LOCKE, D.C.; BANDOSZ, T. J. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. **Environmental Science and Technology**, 35, 1537-1543, 2001.
- BAILEY, S.W.; BRINDLEY, G.W.; JOHNS, W.D.; MARTIN, R.T.; ROSS, M. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. **Clay and Clays Minerals**, v. 19, p. 129 - 132, 1971.
- BAILEY, S.; OLING, T.J.; BRICKA, R.M.; ADRIAN, D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v.33, n. 11, p. 2469 – 2479, 1999.
- BARSHAD, I. Factors affecting the interlayer expansion of vermiculite and montmorillonite with organic substances. **Proceedings / Soil Science Society of America**, v. 16, p. 176 - 182, 1952.

BAZZICALUPI, C.; BENCINI, A.; FUSI, V.; GIORGI, C.; PAOLETTI, P.; VALTANCOLI, B. Lead complexation by novel phenanthroline – containing macrocycles. **Journal of Chemical Society, Dalton Transactions**. p. 393 – 399, 1999.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 1-3, 2001.

BERKHEISER, V.E.; MORTLAND, M.M. Hectorite complexes with Cu(II) and Fe(II)-1,10-phenanthroline chelates. **Clays and Clay Minerals**, v. 25, p. 105 - 112, 1977.

BETEJTIN, A. **Curso de Mineralogía**. Moscú: Editorial Mir, 1977, 739 p.

BINNIG, G.; QUATE, C.F. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930 – 933, 1986.

BODE, H.; KLAUWER, E. Advantages and disadvantages of different shapes in digester design. **WQI**, p. 35 – 40, 1999.

BOOIJ, E.; KLOPROGGE, J.T.; van VEEN J.A.R. Large pore REE / Al pillared bentonites: preparation, structural aspects and catalytic properties. **Applied Clay Science**, v. 11, p. 155-162, 1996.

BOWER, C.A. Adsorption of O-Phenanthroline by clay minerals and soils. **Soil Science**, v. 95, p. 192 – 195, 1963.

BRIGATTI, M.F.; CORRADINI, F.; FRANCHINI, G.C.; MAZZONI, S.; MEDICI, L.; POPPI, L. Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste – water: exchange of Zn^{+2} and Pb^{+2} from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 383 – 395, 1995

BRINE, J.S.; ROSEBROOK, D.D.; HIRT, R.C. Phosphorescence of O-phenanthroline. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, p. 2651 - 2655, 1963.

BUECHET, S.; MELOAN, E.C. Infrared studies of water bound to some extracted phenanthroline and phenanthroline chelates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, 1207–1213, 1972.

BUSSETTI, S.G.; FERREIRO E.A.; HELMY, A. Adsorption of 1,10 phenanthroline by some clays and oxides. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 2, p. 149 – 154, 1980.

CAILLAUX, Z.S.; CUNHA, J. Alguns dados sobre argila coloidal tixotrópica de Campina Grande. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 23, 1969, Salvador. **Anais...** Salvador: SBG, 1969. p. 199 - 199-219

CAMP, T.R. Flocculation and flocculation basins. **Transactions American Society of Civil Engineers**, v. 120, p. 1 - 16, 1955.

CHEN, J. P.; WU, S. Study on EDTA-chelated copper adsorption by granular activated carbon. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, p. 791 – 797, 2000.

CHUI, V.W.D.; MORK, K.W.; NG, C.Y.; LUONG, B.P.; MA, K.K. Removal and recovery of copper (II), chromium (III) and nickel (II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. **Environment International**, v. 22, n. 4, p. 463 – 468, 1996.

CLARISSE, M.D.; AMORIM, M.C.V.; LUCAS, E.F. Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados. **Revista de Química Industrial**, n. 715, p. 16 – 24, 1999.

CLEMENTZ, D.M.; MORTLAND, M.M. Properties of reduced charge montmorillonite: tetra-alkylammonium ion exchange forms. **Clays and Clay Minerals**, v. 22, p. 223 - 229, 1974.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S. Propriedades catalíticas dos argilominerais (Parte 2) Argilominerais intercalados e pilarizados. **Boletim Técnico da PETROBRAS**, v. 31, p. 143 - 157, 1988.

COMANS, R.N.J. Adsorption, desorption and isotopic exchange of cadmium on illite: evidence for complete reversibility. **Water Research**, v. 21, n. 12, p.1573 – 1576, 1987.

COSTA, C.A. **Adsorção de íons cobre, níquel e zinco com o rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos**. Porto Alegre, 1998. 64 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia (Metalurgia Extrativa) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

COSTA, C.A.; SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. Remoção de metais por subproduto de carvão. **Saneamento Ambiental**, v. 59, p. 50 - 56, 1999.

COX, M.; RUS-ROMERO, J.R.; SHERIFF, T.S. The application of montmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution Part I. The preparation of clays impregnated with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and their use for the removal of copper (II). **Chemical Engineering Journal**, v. 84, p. 107 - 113, 2001.

CROZIER, P.A.; PAN, M.; BATEMAN, C.; ALCARAZ, J.J.; HOLMGREN, J.S. Direct imaging of zirconia pillars in montmorillonite by analytical electron microscopy. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 683-687, 1999.

DANTAS, J.R.A.; FREITAS, V.P.M.; FEITOSA, R.N. Depósitos de bentonita da região de Boa Vista Paraíba. Departamento Nacional de Produção Mineral. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Minas e Metalurgia. **Principais Depósitos Minerais do Brasil**, v. IV, p. 155 – 165, 1997

DALLY, D.; McGARVEY, F.X.; MOLDOSKY, M. Treatment of metal wastes by ion exchange. **Sybron Chemicals Inc**. 2001. 12 f. Não publicado.

DAPPLES, E.C. **Geología básica en Ciencia e Ingeniería**. Barcelona: Ediciones Omega, 1963. 640 p.

DE LEÓN A.T.; NUNES D.G.; RUBIO J.. Remoção de ions de metais pesados com bentonitas modificadas. In: SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY, 6, 2001, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro, 2001. p. 464 – 470.

DE QUEIROZ, E.T. Geologia das argilas. Departamento Nacional de Produção Mineral. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Minas e Metalurgia. **Principais Depósitos Mineraiis do Brasil**, v. 4, p. 93-98, 1997.

DOS SANTOS, M.C.D.; DE MENEZES, T.B.; LEAL FILHO, L. Uso da turfa na remoção de metais de um efluente ácido. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 18, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2001. p. 449 – 454.

FERIS, L.A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por adsorção-flotação FAD**. Porto Alegre, Escola de Engenharia, 2001, 176 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFGRS.

FERIS, L.A.; SOUZA, M.L.; RUBIO, J. Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral no tratamento de efluentes líquidos. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 18, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2001. p. 436 – 442.

FERREIRO E. A.; BUSSETTI, S.G.; HELMY, A. Sorption of 8 - hydroxyqionoline by some clays and oxides. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 1, p. 61 – 67, 1989.

FOSTER, M.D. Geochemical studies of clay minerals: II – relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. **Journal of the Mineralogical Society of America**, v. 38, p. 994 – 1006, 1953.

FLETCHER, P.; SPOSITO, G. The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. **Clays Minerals**, v. 24, p. 375 – 391, 1989.

FROST, R.L.; van der GAAST, S.J.; ZBIK, M.; KLOPROGGE, J.T.; PAROZ, G.N. Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate – an XRD, SEM and Raman spectroscopic study. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 177 – 187, 2002.

GAO, S.; NI, X.; CUMMING, R.H.; GREATER, C.A.; NORMAN, P. Experimental investigation of bentonite flocculation in a batch oscillatory baffled column. **Separation Science and Technology**, v. 33, n. 14, p.2143 – 2157, 1998.

GILES, C.H.; SIMITH, D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p.755 – 765, 1974.

GONZÁLEZ-PRADA, E.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, J.D.; REY BUENO, F.; VALENZUELA, C. Estudio de la superficie y de la textura de bentonitas homoiónicas. I superficie específica y porosidad. **Anales de Edafología y Agrobiología**, p. 507 - 522, 1982.

GONZÁLEZ-PRADA, E.; VILLAFRANCA SANCHEZ, M.; CANTON CRUZ, F.; SOCÍAS VICIANA, M.; FERNÁNDEZ PÉREZ, M. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 59, p. 289 - 295, 1994.

GOPINATH, T.R.; SCHUSTER, H-D; SCHUCKMANN, W.K. Modelo de ocorrência e gênese da argila bentonítica de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 11, n. 3, p. 185-192, 1981.

GREENE-KELLY, R. Sorption of aromatic organic compounds by montmorillonite. Part I: orientation studies. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, p. 412 - 430, 1955.

GRIFFIN, R. A.; FROST, R.R.; AU, A.K.; ROBINSON, G.D.; SHIMP, N.F. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: heavy – metal adsorption. **Environmental Geology Notes**, v. 79, p. 1 – 47, 1997.

HANG, P. T.; BRINDLEY, W. Methylene blue absorption by clay minerals: Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay – organic studies XVIII). **Clays and Clay Minerals**, v. 18, p, 203 – 212, 1970.

HAUSER, E.A.; REED, C.E. The thixotropic behavior and structure of bentonite. **Journal of Physical Chemistry**, v. 41, p. 911 – 934, 1937.

HELMY, A.; BUSSETTI, S.G.; FERREIRO E.A. Adsorption of quinoline from aqueous solutions by some clays and oxides. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 1, p. 29 – 36, 1983.

HOLTZAPFFEL, T. Les mineraux argileux, préparation. Analyse diffractométrique et détermination. **Société Géologique du Nord**, publication n. 12, 1985. 136p.

IKAI, A.; AFRIN, R.; ITOH, A.; THOGERSEN, H.C.; HAYASHI, Y.; OSADA, T.. Force measurements for membrane protein manipulation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 23, p. 165 - 171, 2002.

ITYOKUMBUL, M.T. RAMANI, D.V.; KISSEL, M.M. Preliminary evaluation of bubble column flocculation. **Minerals & Metallurgical Processing**, v.16, p. 16 - 19, 1999.

JACKSON, E. **Hydrometallurgical extraction and reclamation**. New York: Ellis Horwood, 1986. 266p.

JAMES, B.R.; WILLIAMS, R.J.P. The oxidation-reduction of some copper complexes. **Journal of Chemistry Society**, p. 2007-2019, 1961.

JOHNSON, C.A.; LENHOFF, A.M. Adsorption of charged latex particles on mica studied by atomic force microscopy. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 179, p. 587-599, 1996.

JOHNSON, M. R.; SMITH, J.J. **Method and apparatus for removing oil from water on offshore drilling and production platforms**. United States Patent N. 5.935.444

KIVELSON, D.; NEIMAN, R. ESR studies on the bonding in copper complexes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 35, p. 149-155, 1961.

KLOPROGGE, J.T.; KOMARNENI, S. e AMONETTE, J.E. Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 5, p. 529 – 554, 1999.

KRISHNA, B.S.; MURTY, D.S.R.; JAI PRAKASH, B.S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 65-71, 2001.

LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T.; PANIAGO, E.B. The use of Al-based adsorbents for mitigation of arsenic contamination. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 18, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2001. p. 549 – 554.

LAGALY, G. Characterization of clays by organic compounds. **Clay Minerals**, v. 16, p. 1 - 21, 1981.

LAPPONI, J.C. **Estatística usando Excel 5 e 7**. São Paulo: Laponi Treinamento e Editora, 1977. 376 p.

LARSON, K.A.; WIENCEK, J.M. Mercury removal from aqueous streams utilizing microemulsion liquid membranes. **Environmental Progress**, v. 13, n. 4, p. 253 – 262, 1994.

LAWRIE, D.C. A rapid method for the determination of approximate surface areas of clays. **Soil Science**, v. 92, p. 188 - 191, 1961.

LEE, M.; PARK, J.M.; YANG, J. Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles. **Process Biochemistry**, v. 32, n. 8, p. 671 – 677, 1997.

LI, H.; HONG,R.; WANG, Z. Fluidizing ultrafine powders with circulating fluidized bed. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 5609 – 5615, 1999.

LIU, T-F.; LIN, H-K.; ZHU, S-R.; WANG, Z-M.; WANG, H-G.; SUN, H-W.; LENG, X-B.; CHEN, T-T. Synthesis and structure of Mn(II) and Zn(II) complexes containing 1,10 phenanthroline unit. **Journal of Molecular Structure**, v. 605, p. 117 – 122, 2002.

LOW, P.F. The swelling of clay: II montmorillonites. **Journal of Soil Science Society of America**, v. 44, n. 4, p. 667 – 676, 1980.

LOW, P.F. The swelling of clay: III dissociation of exchangeable cations. **Journal of Soil Science Society of America**, v. 45, p. 1074 – 1078, 1981.

MICKELSON, G.A. **Process for acid treating clay for improved filtration**. United States Patent N. 4.717.699

McBRIDE, M.B. Origin and position of exchange sites in kaolinite: an ESR study. **Clays and Clay Minerals**, v. 24, p. 88-92, 1976.

McBRIDE, M.B. Copper (II) interactions with kaolinite: factors controlling adsorption. **Clays and Clay Minerals**, v. 26, n. 2, p. 101 – 106, 1978.

McCONNACHIE, G.L. Flocculation and turbulence from bubble-induced mixing. **Journal of the Institute of Water Engineering Scientists**, v. 38, p. 337 – 347, 1984.

McGARVEY, F.X. Introduction to Industrial Ion Exchange. **Sybron Chemicals Inc.** 2001. 11 f. Não publicado.

MERCIER, L.; DETELLIER. Preparation, characterization and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 1318 – 1323, 1995.

MORRILLO, E; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: effect of Cu (II) in solution and adsorbed on the mineral. **Environmental Science Technology**, v. 31, p. 3588-3595, 1997.

MORTLAND, M.M.; BERHEISER, V. Triethylene diamine-clay complexes as matrices for adsorption and catalytic reactions. **Clays and Clay Minerals**, v. 24, p. 60 - 63, 1976.

MORTLAND, M.M.; SHAOBAI, S.; BOYD, S.A. Clay – organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, p. 581–585, 1986.

MOUDGIL, B.M; PRAKASH, T.S. Competitive adsorption of polymer and surfactants on solid substrates. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 133, p. 93 – 97, 1998.

MULAR, A.L. Mining and mineral processing equipment cost and preliminary capital cost estimations. **The Canadian Institute of Mining and Metallurgy**, .v. 25, p. 265, 1982.

NAKAMURA, S.; YOSHIMUTA, S.; SHIRAKASHI, M.; ITO, Y. Development of circulating fluidized bed adsorber. **AIChE Journal**, v. 36, n. 7, p. 1003 – 1010, 1990.

NEVINS, M.J.; WEINTRITT, D.J. Determination of cation exchange capacity by methylene blue adsorption. **Ceramic Bulletin**, v. 46, n. 6, p. 587 – 592, 1967.

NIELSEN, P.B.; CHRISTENSEN, T.C.; VENDRUP, M. Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 2-3, p. 391 – 397, 1997.

OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists**. 2ed. New York: John Wiley, 1977. p. 318.

ORÉFICE, R.L.; BRENNAN, A. Evaluation of the interactions between polymeric chains and surfaces with different structures performed by an atomic force microscope **Materials Research**, 1, 19-28, 1998.

ORUMWENSE, F.F.O. Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 65, p. 363 - 369, 1996.

PANDAY, K.K.; PRASAD, G.; SINGH, V.N. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash – wollastonite. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 34 A, p. 367 - 374, 1984.

PLUS, R.W.; BOHN, H.L. Sorption of cadmium, nickel and zinc by montmorillonite suspensions. **Journal of Soil Science Society of America**, v. 52, p. 1289 – 1292, 1988.

POLEMIO, M.; RHOADES, J.D. Determining cation exchange capacity: a new procedure for calcareous and gysiferous soils. **Journal of Soil Science Society of America**, v. 41, p. 524 – 528, 1977.

POOTS, V.J.P.; McKAY, G.; HEALY, J.J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents – I Peat. **Water Research**, v.10, p. 1061 – 1066, 1976.

POULTON, S.W.; KROM, M.D.; van RIJN, J.; RAISWEEL, R. 2002 The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems. **Water Research**, 36, 825-834, 2002.

REED, B.E.; LIN, W.; MATSUMOTO, M.R.; JENSEN, J.N. Physicochemical processes. **Water Environment Research**, v. 69, n. 4, p. 444 – 462, 1997.

RICE, R.G.; LITTLEFIELD, M.A. dispersion coefficients for ideal bubbly flow in truly bubble columns. **Chemical Engineering Science**, v. 42, p. 2045 – 2053, 1987.

ROHM AND HASS. Ion exchange and chelating resins. Philadelphia, PA: Rohm and Haas, (catálogo), 1989.

RUBIO, J.; TESSELE, F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. **Minerals Engineering**, v. 10, p. 671 - 679, 1997.

RUEHLICKE, G.; KOHLER, E.E. A simplified procedure for determining layer charge by the n-alkylammonium method. **Clay Minerals**, v. 16, p. 305 – 307, 1981.

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

SÁNCHEZ-PISO, J.; GARCÍA-VÁSQUEZ, J.A.; ROMERO, J.; DURÁN, M.L.; SOUSA-PEDRARES, A.; LABISBAL, E.; NASCIMENTO, O.R. Electrochemical synthesis and crystal structure of Nickel(II); Copper(II), Zinc(II) and Cadmium(II) complexes with N,N'-bis [(4-methylphenyl)sulfonyl]ethylenediamine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 328, p. 111 – 122, 2002.

SCHLEGEL, M.L.; CHARLET, L.; MANCEAU, A. Sorption of metal ions on clay minerals. II mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 220, p. 392 – 405, 1999.

SCHMUHL, R.; KRIEG, H.M.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. **Water SA**, v. 27, n. 1, p. 1 – 7, 2001.

SCHNEIDER, I.A.H. **Bioadsorção de metais pesados com biomassa de macrófitos aquáticos**. Porto Alegre, Escola de Engenharia, 1995. 141 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS.

SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. **Environment Science and Technology**, v. 33, p. 2213 – 2217, 1999.

SENKAYI, A.L.; DIXON, J.B.; HOSSNER, L.R.; KIPPENBERGER, L.A. Layer charge evaluation of expandable soil clays by an alkylammonium method. **Journal of Soil Science Society of America**, v. 49, p. 1054 – 1060, 1985.

SENNA, L.F.; ACHETE, C.A.; SIMÃO, R.A.; HIRSCH, T.. Comparative study between the electrochemical behavior of TiN, TiC_xN_y and CrN hard coatings by using microscopy and electrochemical techniques. **Materials Research**, 4, 137-141, 2001.

SERPA, A.L.W. **Adsorção de fenol e de azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado**. Porto Alegre, Escola de Engenharia, 2000. 59p.- Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais, UFRGS.

SHARMA, Y.C.; GUPTA, G.S.; PRASAD, G.; RUPAINWAR, D.C. Use of wollastonite in the removal of Ni (II) from aqueous solutions. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 49, p. 69 – 79, 1990.

SHEN, Y-H. Removal of phenol from waste by adsorption – flocculation using organobentonite. **Water Research**, v. 36, p. 1107 – 1114, 2002.

SILLÉN, L.G.; MARTELL, A. **Stability constants of metal-ion complexes**. London: The Chemical Society, 1971. 865 p.

SLABAUGH, W.H. Cation exchange properties of bentonite. **Journal of Physical Chemistry**, v. 58, p. 162 – 165, 1958.

SOUSA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgar Blücher, 1975. Volume 2: aplicações.

SRINIVASAN, K.R.; FOGLER, H.S. Use of inorgano – organo – clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: structural aspects. **Clays and Clay Minerals**, v. 38, n. 3, p. 277 – 286, 1990.

SRINIVASAN, K.R.; FOGLER, H.S. Use of inorgano – organo – clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo (a) pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. **Clays and Clay Minerals**, v. 38, n. 3 p. 287 – 293, 1990.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 7 ed. Port City Press, Baltimore, Maryland, USA. 1985. 1268 pp.

SUH, J.H.; KIM, D.S. Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb^{2+} from aqueous solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, p. 279 – 284, 2000.

TAPIA, P; PAVEZ, O.; ARDILES, A.; TAPIA, P. Efectividad de diversos materiales en la remoción de cobre por adsorción. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMIENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 18, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2001. p. 455 – 458.

TEBAR, D.G. **Arcillas y ladrillos: primera parte**. Madrid: C. Bermejo Impresor, 1951.

THENG, B.K.G. Interactions of clay minerals with organic polymers: some practical applications. **Clays and Clay Minerals**, v, 18, 357 –362 , 1970.

THENG, B.K.G. Clay-polymer interactions: summary and perspectives. **Clays and Clay Minerals**, v, 30, n. 1, 1 –10 , 1982.

THOMPSON, D.W.; MACMILLAN, J.J.; WYATT, D.A.. Electron microscope studies of the surface microstructures of layer-lattice silicates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 82, p. 362-372, 1981.

UNDEBEYTIA, T.; MORRILLO, E.; MAQUEDA, C. Adsorption of Cd and Zn on Montmorillonite in the presence of a cationic pesticide. **Clay Minerals**, v. 31, 485-490, 1996.

VANSANT, E.F.; UYTTERHOWVEN, J.B. The adsorption of aromatic, heterocyclic and cyclic ammonium cations by montmorillonite. **Clay Minerals**, v. 10, p. 61 - 69, 1973.

VAN DEN HUL, H.L.; LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 9, n. 12, p. 3010 – 3015, 1968.

VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.

VELDE, B. **Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance**. London: Chapman & Hall. London, 1992. p198.

VIRARAGHAVAN, T.; KAPPOR, A. Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 31 – 49, 1994.

YIACOUMI, S.; TIEN, C. Modeling adsorption of metal ions from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 333-346, 1995.

YU, J.; LIU, H.; CHEN., J. Modified flocculation of protein with a combination of anionic copolymer and polyacrylamide. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 5869- 5843, 1999.

WALKER, G.M.; WEATHERLEY, L.R. Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 75, p. 201 – 206, 1999.

WALPOLE, R.E.; MAYERS, R.H. **Probability and statistics for engineers and scientists**. 5 ed. New York: Macmillan, 1993. 766 p.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary, Engineering Division of American Society of Civil Engineering**, v. 89, p. 31 – 59, 1963.

WEBER, W.J. **Physicochemical process for water quality control**. New York: John Wiley, 1972. 640 p.

WHITTIG, L.D.; ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A.(Ed.) **Methods of Soil Analysis**. Part I: Physical and Mineralogical Methods. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, 1986. Cap. 12, p. 331 – 362.

ZANDONADI, A.R.; SOUZA SANTOS, P.; LOURENÇO, O. B. Ensaio preliminares de laboratório de argilas montmoriloníticas visando a utilização industrial. **Cerâmica**, v. 16, n. 4, p. 263 – 303 , 1970.

ZIARKOWSKI, S. Fundamentals of ion exchange deionization. **Water Review**, v. 9, n. 4, p. 1 – 7, 1991.

ZIELKE, R.C.; PINNAVAIA, T.J. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: binding of chlorophenols to pillared, delaminated and hydroxy-interlayered smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 5, p. 403 – 408, 1988.

ZBIK, M.; SMART, R. StC. Nanomorphology of kaolinites: comparative SEM and AFM studies. **Clays and Clay Minerals**, v. 46, n. 2, p. 153 – 160, 1998.

ZOUBOULIS, A.I.; KYDROS, K.A.; MATIS, K.A. Removal of toxic metal ions from solutions using industrial solid by-products. **Water Science and Technology**, v. 27, p. 83, 1993.

9 ANEXOS