

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA

*[Faint handwritten text, possibly a signature]*

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO (NÍQUEL)  
DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO ARGILA  
CHOCOLATE**

**WALESKA CYNTHIA TORREAO VILAR**

Campina Grande - PB  
Dezembro de 2007

*[Faint stamp: INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIFEC, CCQ]*

*[Faint stamp: BIBLIOTECA]*

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA - PPGEQ

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO (NÍQUEL)  
DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO ARGILA  
CHOCOLATE**

**WALESKA CYNTHIA TORREAO VILAR**

CAMPINA GRANDE - PB  
2007

WALESKA CYNTHIA TORREÃO VILAR

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO (NÍQUEL)  
DE EFLUENTES CONTAMINADOS UTILIZANDO ARGILA  
NACIONAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestra em Engenharia Química.

Área de atuação: **Meio Ambiente**

Orientadores: **Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)**  
**Prof. Dr. Hervé Michel Laborde (UAEQ/CCT/UFCG)**

Campina Grande - PB  
Dezembro de 2007



V697c

Vilar, Waleska Cynthia Torreato

Estudo da remoção de metal pesado (níquel) de efluentes contaminados utilizando argila nacional / Waleska Cynthia Torreato Vilar. - Campina Grande, 2007.

90 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

1. Argila 2. Tratamento Térmico 3. Planejamento Fatorial 4. Níquel 5. Adsorção 6. Dissertação I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire, Dra. II. Laborde, Herve Michel, Dr. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 661.183.3(043)

WALESKA CYNTHIA TORREÃO VILAR

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO (NÍQUEL)  
DE EFLUENTES CONTAMINADOS UTILIZANDO ARGILA  
NACIONAL**

DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

**EXAMINADORES:**



---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues**  
-Orientadora

---

**Prof. Dr. Hervé Michel Laborde**  
-Orientador



---

**Prof. Dr. André Luiz Figueira de Brito**  
-Examinador Interno-



---

**Prof. Dr. Valderi Duarte Leite**  
-Examinador Externo-

Campina Grande - PB  
Dezembro de 2007

*À meu filho e ao meu esposo pela  
cumplicidade e carinho em  
todos os momentos*  
**DEDICO.**

## Agradecimentos

*A Deus por ter me dado força para superar os obstáculos e seguir nesta caminhada.*

*À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Meiry Gláucia e ao Prof. Dr. Hervé Michel pela orientação e atenção durante todos o tempo de convívio.*

*Agradeço a minha amada família, em especial a Suênio (meu esposo), que sempre esteve presente, acreditando, dando-me força; onde sua companhia, carinho e ajuda que foram essenciais para a conclusão deste trabalho.*

*A Oscar Henrique (meu filho) pela alegria e carinho.*

*Aos meus queridos pais pela minha vida, e por sempre terem me mostrado que a educação tem um papel relevante na vida do ser humano.*

*Aos meus adorados irmãos, Pollyanna, Oscar (in memorian) e Dayanna irmã-amiga que sempre esteve presente, compartilhando comigo bons e maus momentos, e cuidando do meu filho, como uma verdadeira mãe na minha ausência.*

*À Marta Lígia e Héber Júnior pelos conhecimentos adquiridos e a mim passados, sempre atenciosos e prestativos.*

*Aos amigos do LABNOV: Shâmia, Patrícia, Alana, Everton, Lillianne, Rômulo, Wellington e em especial a Livia pela colaboração neste trabalho.*

*À Jaiana, Kleber e Diaz pela colaboração na realização das análises.*

*A Fundação FULMINERAL.*

*A EXTRABES, na pessoa do professor Valderi.*

*À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química.*

*À Universidade Federal de Campina Grande.*

*Aos professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química com quem tive a oportunidade e o prazer de conviver e aprender, em especial a Vimário e André pela prestatividade.*

*À Maricé, sempre atenciosa, dedicada e sorridente.*

*A Eranildo, Selma, Sr. João e Sr. Fernandes, sempre prestativos.*

*A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.*

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo caracterizar argila Chocolate (Boa-Vista, Estado da Paraíba), tanto na sua forma natural como após ativação térmica (300, 400 e 500 °C), e avaliar sua potencialidade como adsorvente no processo de remoção de níquel em sistema de banho finito. Na primeira parte do trabalho as argilas chocolate: natural e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C) foram caracterizadas por capacidade de troca catiônica (CTC), Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios-X, Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As ativações térmicas a que foram submetidas às argilas modificaram a CTC, EDX, DRX, ATD/TG, IV e MEV. Na segunda parte do trabalho foi estabelecido o procedimento para remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  a partir de um efluente inorgânico sintético, utilizando as argilas chocolate ativadas termicamente. Para avaliar a influência dos principais parâmetros, como temperatura do tratamento térmico (300, 400 e 500 °C), diâmetro médio de partícula (0,337, 0,567 e 0,855 mm) e concentração inicial da solução de níquel (30, 60 e 90 ppm) sobre a remoção do  $\text{Ni}^{2+}$ , foi utilizado o planejamento fatorial  $2^3$  com 3 experimentos no ponto central. As variáveis que mais influenciaram na adsorção foram: temperatura do tratamento térmico (400 °C) e concentração inicial da solução de níquel (30 ppm). Os dados das respostas obtidas no planejamento fatorial se ajustaram melhor ao modelo quadrático em que foi utilizado o Software MINITAB versão 13.1, obtendo a regressão significativa a nível de 95 % de confiança.

**Palavras Chave:** argila, tratamento térmico, planejamento fatorial, níquel, adsorção.

## Abstract

The aim of this work is to characterize chocolate clay (Boa Vista, PB) in its natural form and after thermal activation (300, 400 and 500 °C) by evaluating its potentiality as an adsorbent in the process of nickel extraction in a finite bath system. In the first part the clays were characterized by Ion Exchange Capacity (IEC), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Spectrophotometry by Dispersive Energy (EDX), Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared Spectroscopy (IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The thermal activated clays showed difference in all tests. In the second stage of the research the proceeding of Ni<sup>2+</sup> extraction was established based on a synthetic inorganic effluent by using thermally activated chocolate clays. The 2<sup>3</sup> factorial planning with 3 experiments in the central point was used to evaluate the influence of the main parameters such as temperature (300, 400 and 500 °C), mean diameter of particle (0,337, 0,567 and 0,855 mm) and initial nickel concentration (30, 60 and 90 ppm) over Ni<sup>2+</sup> extraction. The variables that most influenced the adsorption were temperature (400 °C) and initial concentration (30 ppm). The data obtained from the factorial planning was better adjusted to the quadratic model used in MINITAB 13.1, hence obtaining the significance regression of 95% confidence.

Keywords: Clay, thermal treatment, factorial planning, nickel, adsorption.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE EQUAÇÕES.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iii
NOMENCLATURA.....	iv
LETRA GREGA.....	v

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
--------------------------------	----------

<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
---	----------

2.1 MEIO AMBIENTE	4
-------------------	---

2.1.1 Poluição	8
----------------	---

2.1.1.1 Poluição Atmosférica	10
------------------------------	----

2.1.1.2 Poluição Hídrica	10
--------------------------	----

2.1.1.3 Poluição do Solo	11
--------------------------	----

2.2 METAIS PESADOS	12
--------------------	----

2.2.1 Níquel	14
--------------	----

2.2.1.1 Propriedades do níquel	16
--------------------------------	----

2.3 ARGILAS	17
-------------	----

2.3.1 Classificação das Argilas	19
---------------------------------	----

2.3.2 Aplicações industriais das argilas	20
--	----

2.3.3 Argilas esmectitas	22
--------------------------	----

2.3.3.1 Estrutura das esmectitas	23
----------------------------------	----

2.4 OCORRÊNCIAS DE BENTONITAS NO BRASIL	25
---	----

2.5 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	27
-------------------------------	----

2.6 ADSORÇÃO	31
--------------	----

<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>34</b>
---	-----------

3.1 MATERIAIS	34
---------------	----

3.2 MÉTODOS	35
-------------	----

3.2.1 Classificação granulométrica	35
------------------------------------	----

3.3 ATIVAÇÃO TÉRMICA DA ARGILA CHOCOLATE	37
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA SEM TRATAMENTO E ATIVADA TERMICAMENTE.	37
3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)	37
3.4.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	38
3.4.3 Análise Química por EDX	39
3.4.4 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG)	39
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3.4.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	40
3.5 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	41
3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	41
3.7 REALIZAÇÃO DE ENSAIOS DE BANHO FINITO	44
3.7.1 Determinação da quantidade de níquel	45
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS CHOCOLATE: SEM TRATAMENTO E ATIVADAS TERMICAMENTE	48
4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	48
4.1.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	52
4.1.3 Análise Química por EDX	53
4.1.4 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG)	55
4.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	58
4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
4.1.7 Análise estatística dos dados	64
4.1.7.1 Análise do modelo para a resposta percentual de remoção	66
4.1.7.2 Variável resposta: quantidade útil de remoção	70
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	74
5.1 CONCLUSÕES	74
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	76
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	77

<b>REFERÊNCIAS CONSULTADAS</b>	82
<b>ANEXOS</b>	86
<b>A1</b> Dados obtidos para o processo de remoção de níquel.	86
<b>A2</b> Percentual e quantidade útil de remoção do níquel a 30 ppm.	87
<b>A3</b> Percentual e quantidade útil de remoção do níquel a 60 ppm	87
<b>A4</b> Percentual e quantidade útil de remoção do níquel a 90 ppm	87
<b>A5</b> Dados obtidos no software MINITAB, versão 13.1, para o percentual de remoção.	88
<b>A6</b> Dados obtidos no software MINITAB, versão 13.1, para a quantidade de remoção útil	89

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 – (a) Tetraedro de $\text{SiO}_4$ .	24
Fig. 1 – (b) folha de tetraedros (os tetraedros de $\text{SiO}_4$ associam-se em arranjos hexagonais).	24
Fig. 1 – (c) octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg.	24
Fig. 1 - (d) folha de octaedros.	24
Fig. 2 - (a) Argila bentonítica chocolate com diâmetro médio de partículas 0,855mm.	36
Fig. 2 – (b) Argila bentonítica chocolate com diâmetro médio de partículas 0,567mm.	36
Fig. 2 - (c) Argila bentonítica chocolate com diâmetro médio de partículas 0,337mm.	36
Fig. 3 – Solução contendo Ni em contato com a argila chocolate tratada termicamente, sob agitação.	44
Fig. 4 – Espectrofotômetro de Absorção Atômica.	46
Fig. 5 – Diagrama de blocos geral das etapas realizadas no trabalho de dissertação.	47
Fig. 6 – (a) Difratoograma de Raios X da argila chocolate sem tratamento.	49
Fig. 6 – (b) Difratoograma de Raios X da argila chocolate tratada termicamente a 300 °C	50
Fig. 6 – (c) Difratoograma de Raios X da argila chocolate tratada termicamente a 400 °C	51
Fig. 6 – (d) Difratoograma de Raios X da argila chocolate tratada termicamente a 500 °C.	51
Fig. 7 - (a) Curvas de ATD das argilas Chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C).	55
Fig. 7 - (b) Curvas de TG das argilas Chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C).	57

Fig. 8 - (a) Espectro de Infravermelho da argila chocolate sem tratamento.	59
Fig. 8 - (b) Espectro de Infravermelho da argila chocolate ativada termicamente a 300 °C	59
Fig. 8 - (c) Espectro de Infravermelho da argila chocolate ativada termicamente a 400 °C.	59
Fig. 8 - (d) Espectro de Infravermelho da argila chocolate ativada termicamente a 500 °C.	60
Fig. 9 - (a) Micrografia da argila Chocolate sem tratamento, obtida a partir do MEV.	62
Fig. 9 - (b) Micrografia da argila Chocolate ativada termicamente a 300 °C, obtida a partir do MEV.	62
Fig. 9 - (c) Micrografia da argila Chocolate ativada termicamente a 400 °C, obtida a partir do MEV.	63
Fig. 9 - (d) Micrografia da argila Chocolate ativada termicamente a 500 °C, obtida a partir do MEV.	63
Fig. 10 - Gráfico da distribuição de resíduos.	69
Fig. 11 - Gráfico de superfície de resposta da interação temperatura e Concentração	70
Fig. 12 - Gráfico da distribuição de resíduos.	
Fig. 13 - Gráficos de superfície de resposta da interação temperatura e Concentração	73

**LISTA DE EQUAÇÕES**

Equação 3.1 - Obtenção do diâmetro médio de partículas	35
Equação 3.2 – Cálculo da capacidade de Troca catiônica	39
Equação 3.3 – Cálculo da percentagem de remoção de níquel.	45
Equação 3.4 – Cálculo da Capacidade de remoção útil.	45
Equação 4.1 – Modelo quadrático para as três variáveis estudadas para o percentual de remoção.	66
Equação 4.2 - Modelo quadrático para as três variáveis estudadas para o percentual de remoção modificada.	67
Equação 4.3 - Modelo quadrático para as três variáveis estudadas para a quantidade útil de remoção.	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial $2^3$	43
Tabela 2 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^3$ incluindo o ponto central.	43
Tabela 3 – Capacidade de troca de Cátions das argilas chocolate: sem tratamento e ativada termicamente.	52
Tabela 4 – Constituintes químicos da argila	53
Tabela 5 – Atribuições das bandas espectrais na região do Infravermelho para esmectita.	61
Tabela 6 – Atribuições para argila chocolate sem tratamento	61
Tabela 7 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^3$ incluindo o ponto central com as respostas percentual de remoção (%Rem) e quantidade útil de remoção ( $q_{eq}$ ).	65
Tabela 8 – Análise da Variância para percentual de remoção (% Rem).	67
Tabela 9 – Análise da Variância para quantidade de remoção útil ( $q_{eq}$ )	71

## NOMENCLATURA

$b$  – número de níveis para as variáveis do sistema

$B_0$  = média geral

$B_1, B_2, B_3$  e  $B_4$  = Coeficientes

$C$  – concentração final (ppm)

$C_{eq}$  – concentração no equilíbrio (ppm)

$C_0$  – concentração inicial (ppm)

$C_0^2$  = concentração inicial quadrática

$C_0 \cdot T_c$  = Interação entre concentração e Temperatura

$d_{inf}$  - diâmetro da peneira inferior (mm)

$d_{sup}$  - diâmetro da peneira superior (mm)

$\overline{dp}$  - diâmetro médio de partícula (mm)

EIA – estudos de Impacto Ambiental

$m$  - massa de adsorvente (g)

$q_{eq}$  - quantidade útil de remoção (mg de metal/g de adsorvente)

$T_c$  – Temperatura do tratamento térmico (°C)

$T_c^2$  = temperatura do tratamento térmico quadrático

$V$  – volume de solução

$\hat{y}$  = Variável de resposta (% Rem)

% Rem – porcentagem de remoção

## LETRA GREGA

$\alpha$  - número de variáveis do planejamento experimental

---

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

---

A crescente preocupação com o meio ambiente tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas que visam minimizar os efeitos nocivos dos efluentes industriais. Indústrias do setor mineiro-metalúrgico, químico e metal-mecânico eliminam diariamente grandes volumes de resíduos aquosos, contendo elementos de toxicidade variada, como metais pesados, óleos, sólidos finos, poeiras e produtos químicos provenientes do processo produtivo (VILLAS BOAS, 1996). A escassez dos recursos hídricos e a necessidade de redução de descarga de efluentes provenientes das operações industriais são as principais razões para a reutilização da água de processo (ZOUBOULIS, 1993).

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento dos processos de separação tem sido objeto de muitas pesquisas na área de tratamento de efluentes. A contínua necessidade de se controlar os níveis de poluentes emitidos pelas indústrias tem levado a um melhor estudo dos processos que possibilitam a diminuição da concentração de contaminantes a níveis toleráveis. Atualmente, uma das maiores preocupações diz respeito ao controle do lançamento de metais no meio-ambiente, principalmente por seus efeitos nocivos à saúde humana.

Foi constatado que metais pesados presentes nos sedimentos de fundo e nas partículas em suspensão são mais facilmente absorvidos pelos seres vivos. Essa absorção ocorre através de processos fisiológicos de absorção (plantas) ou de nutrição (peixes) (CERQUEIRA, 1999).

Entre os adsorventes mais comuns podemos citar zeólitas, carvões ativados, sílica-gel, argilas ativadas e aluminas ativadas.

As argilas são utilizadas pelo homem nas mais diversas aplicações. Na antiguidade, eram usados na produção de utensílios domésticos e adornos de barro. A argila é responsável por uma série de processos considerados naturais, atuando como catalisadores, como por exemplo, em transformações químicas em solos e formação de petróleo.

Dentre os vários processos existentes, o da adsorção apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados presentes em baixas concentrações. Com isto, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar adsorventes naturais, como por exemplo, as argilas, as quais apresentam baixo custo e alta disponibilidade (OLIVEIRA, 2004).

Este trabalho faz parte de uma série que vem pesquisando argilas como adsorventes na remoção de metais pesados de efluentes sintéticos (SIQUEIRA, 2001; COSTA, 2002; SILVA, 2005; ALMEIDA NETO, 2007).

Desta forma o objetivo geral deste trabalho é colaborar com o estudo de argilas como adsorventes na remoção de níquel de efluentes contaminados.

---

Como objetivos específicos temos:

- 1 Classificar granulometricamente a argila com diâmetro médio de partículas de 0,855; 0,567 e 0,337 mm.
- 2 Modificar da argila chocolate por tratamento térmico a argila a temperaturas de 300, 400 e 500 °C; durante 24 horas.
- 3 Caracterizar das argilas chocolate natural e com tratamento térmico através das técnicas: Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Espectroscopia de raios – X por Energia Dispersiva (EDX) Difração de Raios – X (DRX), , Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG), Espectroscopia na Região do Infra Vermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).

---

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### 2.1 MEIO AMBIENTE

A história da humanidade é marcada por impactos ambientais, que ao longo do tempo vêm divergindo de acordo com a época e com os modelos da sociedade, isso porque, as características de cada sociedade estão de acordo com os conhecimentos que lhes são transmitidos por seus ascendentes e vão sendo acumulados no decorrer do tempo, constituindo o conhecimento empírico de cada ser humano, o qual influencia na maneira de cada um em agir perante as pessoas, e ao meio ambiente.

A grande influência da ciência moderna à sociedade contemporânea se deu por meio da Revolução Científica que proporcionou o surgimento de inúmeras tecnologias, acelerando a Revolução Industrial e como consequência à expansão do Capitalismo. As sociedades contemporâneas deixaram de se preocupar com a natureza, com os valores ambientais e passaram a valorizar o possuir, o ter em detrimento do ser. Esse pensamento trouxe como consequências, as grandes crises ambientais afetando a vida humana e ameaçando a sua própria sobrevivência como espécie.

No século XVIII com a consolidação do Capitalismo, o homem se apropria da natureza, surgindo o termo recursos naturais, que até então eram explicados pela existência de Deus. O homem compreendia que a terra, a água, o ar, as plantas, os minerais, eram infinitos e inesgotáveis e de que Deus

os criou para o homem ganancioso usar em benefício próprio, obtendo capital através da exploração da natureza.

Essa utilização desenfreada dos recursos naturais foi uma pré-condição, na época, para o aparecimento de novos conceitos, novos paradigmas e novas teorias. Por exemplo o termo ecologia surgiu em 1869, conceitos como: a produção de energia através dos ciclos do sol, da água e do vento; a tentativa de acabar com as devastações dos recursos naturais, o controle da poluição do ar efetuada pelos gases industriais e meios de transportes; surge em 1987, o conceito de desenvolvimento sustentável que vem sendo assimilado por parte da população, surgindo como destaque nos discursos e documentos oficiais que falam sobre meio ambiente e qualidade de vida, a adoção de tecnologias “limpas”, entre outras. (SOUSA & LEITE. 2002).

Um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica e/ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais. Muitos tipos de poluição ocorrem de maneira natural, completamente independente de qualquer atividade humana. Mas, quando falamos em poluição, geralmente nos referimos à presença de substâncias tóxicas introduzidas pelo homem ao meio ambiente. Isto não quer dizer que apenas a poluição causada pelo homem seja nociva, embora as súbitas mudanças introduzidas por ele sejam freqüentemente mais dramáticas que lentos efeitos do envenenamento de origem natural. A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano.

A poluição intensificou-se com o crescimento populacional, foi com esse crescimento e com a urbanização (ou seja, quando o homem passou a viver em cidades) que seus resíduos começaram a causar efeitos negativos, poluindo o ar e as águas. Deve ser lembrado que, em vários casos o homem não criou as substâncias químicas venenosas. Há grandes áreas onde a terra esterilizou-se pela presença de altos níveis de chumbo, níquel, cobre ou arsênio, antes mesmo que tais substâncias fossem mineradas e transportadas às instalações industriais (MELLANBY, 1982).

A disposição de resíduos sólidos de processos industriais é um problema que vem preocupando as autoridades responsáveis pela preservação do meio ambiente. Sem uma tecnologia adequada para dispor de forma segura este resíduos, muitas empresas acondicionam o lixo tóxico dentro de tambores, que por sua vez são jogados em aterros sanitários, sem qualquer sistema de prevenção contra possíveis vazamentos. Nos Estados Unidos já foram verificados casos de fontes de água serem contaminadas por vazamentos dos chamados lixões químicos que chegam aos mananciais de água subterrânea, e assim comprometeram o abastecimento de toda a região envolvida, o mesmo processo já está ocorrendo no Brasil (PAVAN, 1988).

A comunidade científica tenta esclarecer que as conseqüências do lançamento ao meio ambiente de substâncias como agrotóxicos, resíduos industriais, domésticos e compostos notadamente tóxicos, carcinogênicos ou geradores de doenças são tão problemáticas para a sobrevivência da vida do planeta quanto qualquer guerra ou catástrofe. É preciso desfazer a crença generalizada de que, se o homem cria determinado problema, a ciência não é e

---

nunca será onipotente. Muitos problemas provocados pelo homem são irreversíveis, outros de difícil solução (COSTA, 2002).

Um dos fatores complicantes, reside no fato de que a maioria dos resíduos acaba naturalmente se acumulando nas águas, o que é preocupante, pois sem água de qualidade não existiria vida na terra. O próprio ciclo da água na natureza, evaporação, precipitação em chuvas e retorno às reservas líquidas, acaba contribuindo para este acúmulo, pois lava periodicamente o ar e os solos. A contaminação das águas provoca vários distúrbios no equilíbrio ecológico do planeta, questionando assim as atitudes do homem em poluir o meio ambiente.

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna e como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (COUTO JUNIOR, 2005).

Apesar da constante preocupação da comunidade científica sobre as conseqüências trazidas para o meio ambiente, através da poluição aquática, ainda não se tem uma conscientização de que nem todos os problemas podem ser resolvidos rapidamente, que requer um espaço de tempo longo e tudo que se descobre é fruto de um estudo e de uma pesquisa minuciosa. O melhor que temos a fazer é implantar a prevenção, evitar a deterioração. Para minimizar os efeitos negativos da poluição sobre o meio ambiente, a sociedade desenvolveu leis e mecanismos para orientar, controlar e punir se for necessário, as pessoas e organizações envolvidas em alterações nas condições naturais do meio ambiente. Passou a se exigir que cada modificação fosse analisada, o

que é feito através de Estudos de Impacto Ambiental – EIA, e somente levada adiante se estivessem de acordo com as leis e políticas vigentes (SILVA, 2005).

Sensíveis às novas tendências da sociedade, algumas empresas tentam combinar ações lucrativas com políticas de gerenciamento ambiental, buscando tecnologias de tratamento e disposição adequada dos seus resíduos, mostrando-se consciente do seu dever perante a sociedade e o meio ambiente.

Sentimos a necessidade de buscar novas alternativas ou aperfeiçoar processos para o tratamento de efluentes contaminados, visando uma melhor qualidade de vida para a humanidade.

Neste contexto, a pesquisa busca a obtenção das melhores condições de tratamento dos efluentes contendo metais pesados, fazendo com que as reduções das concentrações do níquel sejam comparadas aos padrões de lançamento de efluentes conforme o tipo de classificação da água.

### 2.1.1 Poluição

Ao falarmos de poluição o que nos vem primeiro a memória é a presença de substâncias tóxicas introduzidas pelo homem ao meio ambiente. Deve ser lembrado que em vários casos o homem não criou as substâncias químicas venenosas.

Segundo ROBINSON (1986) poluição pode ser designada como toda matéria ou energia que, introduzido no meio ambiente, torna-se prejudicial ou perigosa para a saúde humana e para a própria natureza, criando condições

adversas as atividades sociais e econômicas e afetando as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente.

MEIRELLES (1990) define poluição como toda alteração das propriedades naturais do meio ambiente, causada por agente de qualquer espécie prejudicial à saúde, à segurança ou ao bem-estar da população sujeita aos seus efeitos.

Podemos definir poluição como qualquer alteração física, química ou biológica que acarrete modificação no ciclo biológico normal, interferido na fauna e flora de um determinado meio. A poluição ambiental resultante do lançamento de águas residuárias contendo material inorgânico em solução, já se tornou um problema de graves proporções.

A Lei n.º 6.938/81, art. 3º, III define poluição como “a degradação da qualidade ambiental resultante de atividade que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.” (BRASIL, 2007).

O acúmulo de lixo em vias públicas, a deficiência nos sistemas de coleta nas cidades e a destinação final inadequada de milhares de toneladas de lixo das mais variadas espécies produzidas nas grandes cidades são responsáveis por uma série de problemas ambientais e de saúde pública, causando vários tipos de poluição. Falaremos sobre três tipos de poluição:

### 2.1.1.1 Poluição Atmosférica

A poluição atmosférica, ou poluição do ar, pode ser definida como sendo a introdução na atmosfera de qualquer matéria ou energia que venha a alterar as propriedades físicas do ar. A Poluição atmosférica é uma mistura perigosa de gases residuais, poeira e outras pequenas partículas formadas na atmosfera. A poluição do ar tem muitas origens: os carros, os caminhões, os trens, os barcos os aviões e as indústrias são fontes de Poluição do Ar.

### 2.1.1.2 Poluição Hídrica

A poluição hídrica, ou poluição da água, pode ser definida como sendo a introdução na água de qualquer matéria ou energia que venha a alterar as propriedades físicas ou químicas dessa água, vindo a prejudicar quem dela utilizar. A poluição da água indica que um ou mais de seus usos foram prejudicados, podendo atingir o homem de forma direta, pois ela é usada por este para ser bebida, para tomar banho, para lavar roupas e utensílios e, principalmente, para sua alimentação e dos animais domésticos.

As indústrias produzem grande quantidade de resíduos em seus processos, sendo uma parte retida pelas instalações de tratamento da própria indústria, que retêm tanto resíduos sólidos quanto líquidos, e a outra parte despejada no meio ambiente. Na disposição de resíduos também é produzido outro resíduo chamado "*chorume*", líquido que precisa novamente de tratamento e controle. As cidades podem ser ainda poluídas pelas enxurradas, pelo lixo e pelo esgoto.

### 2.1.1.3 Poluição do Solo

A poluição do solo pode ser definida como sendo a introdução no solo de qualquer matéria ou energia que venha a alterar as propriedades físicas ou químicas desse solo.

O solo é um corpo vivo, de grande complexidade e muito dinâmico. Tem como componentes principais a fase sólida (matéria mineral e matéria orgânica), e a água e o ar na designada componente "não sólida". O solo deve ser encarado como uma interface entre o ar e a água (entre a atmosfera e a hidrosfera), sendo imprescindível à produção de biomassa.

Segundo MARTINS (2003) vêm sendo estudados desde 1995 na região de Campinas na Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) a presença de metais nos efluentes, na água e no ar, e os resultados vêm sendo bastante significativos.

Martins, 2003 detectou a presença de metais acima dos níveis permitidos pela legislação. Foram encontrados cromo e níquel em lixões e efluentes industriais, cobre, níquel, cobalto e ferro nas águas dos rios Capivari e Atibaia e cobre, chumbo e cobalto no ar de Campinas – SP.

Apesar de a poluição ser um problema enfrentado há muitos anos, somente hoje, devido à gravidade dos problemas ambientais e às perspectivas assustadoras, este assunto desperta realmente a atenção de líderes e da sociedade organizada.

A poluição interfere na integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetando significativamente o meio ambiente. O descarte de

produtos poluentes sem um tratamento adequado acaba violando o equilíbrio dos ecossistemas, destruindo sua capacidade de auto-regulação e renovação. Estes rejeitos são referidos como resíduos. Resultam de atividades humanas, seja um processo industrial ou o descarte de um produto industrializado (ROBINSON, 1986).

Vários estudos vêm sendo feitos em relação à quantidade de efluentes poluídos com metais tóxicos de origem industrial e/ou doméstica que na maioria das vezes voltam para nossas casas pelo sistema de abastecimento de água, sendo consumida. Por ter efeito cumulativo no organismo, prejudica a nossa saúde em vários aspectos.

## 2.2 METAIS PESADOS

Os metais pesados são elementos químicos que possuem densidade superior a  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ , sendo considerados “elementos traço” por serem naturalmente encontrados em poucas partes por milhão (ppm). (MATTIAZZO-PREZOTO, 1994)

Um dos principais problemas com metais pesados é o seu efeito cumulativo, mesmo em baixas concentrações, tornando-se potencialmente letais para a população de um corpo receptor.

A exposição humana aos metais pesados presentes no meio ambiente tem aumentado muito durante os últimos 50 anos. O excesso destes metais como níquel, mercúrio, chumbo, cádmio, alumínio entre outros, que vão se acumulando no organismo por exposição crônica aos mesmos, podem causar uma enorme variedade de sintomas, podendo ter uma influência direta em

alterações do comportamento por diminuição das funções cerebrais, influenciando na produção e utilização dos neurotransmissores e alterando processos metabólicos. Também são suscetíveis à exposição destes tóxicos os sistemas gastrointestinal, neurológico, cardiovascular e urológico, também causando disfunção dos mesmos. Elevados níveis de níquel no cabelo servem como possíveis indicadores de problemas cardiovasculares e disfunção imune, tendo sido observado alteração dos níveis de imunoglobulinas. A toxicidade causada pelo níquel, está freqüentemente associada à dermatites de contato, alergias, distúrbios renais e hepáticos, infertilidade, câncer pulmonar, estomatite, gengivite, cefaléias, insônia e náuseas (MEIRELES, 2004).

A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano. A toxicidade do metal ou do composto metálico tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos, incluindo seu potencial cancerígeno, mutagênico e efeitos teratogênicos. Essa toxicidade pode ser manifestada de forma aguda ou crônica; aguda refere-se aos efeitos adversos produzidos por tóxicos administrados por uma dose ou doses múltiplas num período menor ou igual a 24 horas. Verifica-se que a toxicidade crônica é difícil de avaliar através das condições de laboratório e do tempo requerido (PAVAN, 1988).

Os metais pesados exercem sua toxidade reagindo com átomos doadores de enxofre e proteínas, resultando comumente em enzimas desativadas. Substituindo elementos essenciais como cálcio e magnésio, os metais pesados podem desestabilizar a estrutura das biomoléculas. No caso dos ácidos nucléicos, a combinação certa de reação pode induzir a uma replicação

defeituosa, resultando em efeitos mutagênicos que produzem desordem genética hereditária e câncer.

Sendo o níquel um dos metais pesados que se apresentam freqüentemente em efluentes industriais, viu-se a necessidade de estudar e otimizar processos para a remoção do mesmo.

Dentre os vários métodos de tratamento de contaminantes, como precipitação e troca iônica, a adsorção é um dos mais empregados para a remoção de metais pesados (YARUZ, *et al*; 2003).

GUPTA *et al* (2003) utilizaram a cinza do bagaço proveniente da industria de açúcar para a remoção de cádmio e níquel de águas residuárias, conseguindo até 90 % de remoção dos metais, em aproximadamente 60 e 80 min, respectivamente, em ensaios batelada. A adsorção máxima do cádmio e níquel ocorreu a uma concentração de 14 e 12 ppm e a um pH de 6,0 e 6,5, respectivamente.

### 2.2.1 Níquel

O níquel é um metal de transição da 1ª série, tendo uma variação no seu estado de oxidação entre (-1 a + 4) sendo o estado mais importante o (+ 2), pois é o único encontrado em solução em forma de íon. Quando puro apresenta-se de cor branco-prateado. É um metal resistente, bom condutor de calor e eletricidade, forma ligas metálicas com outros metais, é pouco reativo, mas dissolve-se com rapidez em ácidos diluídos formando  $Ni^{2+}$ . O níquel quando finamente dividido reage com o ar (ocorrendo oxidação), mas no estado usual é inerte ao ar e a água a temperaturas comuns (LEE, 1999).

O níquel ocorre na natureza em forma de minerais como NiAs (arseneto de níquel), NiS (sulfeto de níquel), entre outros. Também é encontrado em quantidades de até 5% (percentagem em peso) em um mineral mais comum chamado pirrotita (sulfeto de ferro) onde sua extração é mais freqüente juntamente com outros minérios de enxofre.

A extração e separação do níquel ocorrem pelo aquecimento ao ar do mineral obtido (comumente usado minerais de sulfeto) sendo convertido a oxido de níquel, tendo seu estado mais estável e depois isolado pela redução com o monóxido de carbono, sendo um processo difícil devido a presença de outros metais nos minérios de níquel.

Devido sua pouca reatividade é usado como catalisador na obtenção de substância orgânica, reagindo lentamente com o flúor e é usado no tratamento de fluoretos corrosivos. Na indústria metal - mecânico é usado em diversas áreas, como na formação de ligas metálicas com o aço, alumínio e cobre, dando o revestimento protetor e aumentando a tenacidade do aço a certos reagentes químicos, ainda em uso próprio forma ligas que contém (75% de Ni, com Cr, Al e Ti). Essas ligas são classificadas em série pela variação da composição de níquel e são usadas em turbinas a gás e motores de jatos, pois, são resistentes a altas temperaturas e tensões e na indústria de curtumes no tratamento do couro (LEE, 1999).

Entre os numerosos complexos de níquel (II), são de referir o di-n-butilditiocarbamato, inibidor de oxidação na indústria de borracha sintética, o bis-dimetilgloximato, usado em análise e como pigmento em produtos de beleza, a ftalocianina-níquel (II), pigmento azul usado na indústria dos

corantes, o níqueloceno, composto organometálico usado como catalisador, dentre outros.

A maior parte da produção mundial de níquel é destinada ao fabrico de ligas: aços inoxidáveis para a indústria de construção metalomecânica, aços especiais para a indústria aeronáutica, cupro-níquel para a cunhagem de moedas, cromo-níquel para cutelaria, ferro-níquel para ímãs, cobre-níquel-zinco (prata alemã) para objetos decorativos e de uso doméstico, etc. Outra fração importante da produção é utilizada no revestimento de peças metálicas (níquelagem) quer com fins decorativos quer como proteção contra a corrosão. Entre as restantes aplicações são de referir ainda a fabricação de catalisadores, em especial o chamado níquel de Raney, e a de compostos para fins variados.

A exposição direta ao metal ocasiona, mais comumente, a dermatite. Dos compostos de níquel, a carbonila de níquel é o mais tóxico, cancerígeno e possui um nível máximo de tolerância da ordem de 1 ppb. Além disso, é absorvido facilmente pela pele. Doses da ordem de 0,1 ppm do metal causam problemas no fígado e coração e doses altas causam mal-estar, náuseas e desorientação (OELME, 1979).

#### 2.2.1.1 Propriedades do níquel

O níquel é o vigésimo segundo elemento mais abundante em peso na crosta terrestre. Em torno de 99 miligramas por tonelada de crosta (mg/Tcrosta), sua produção em todo o mundo chega a 864.200 toneladas por

ano, sua massa atômica é de aproximadamente 58.71 (uma) e número atômico 28, seu raio iônico 1,5 (Å) e eletronegatividade de Pauling é de 1,8, ponto de fusão e ebulição são respectivamente 1455 e 2920 °C, sua densidade 8,91 gramas por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>) e com resistividade elétrica de 6,84 micro ohm (LEE, 1999).

### 2.3 ARGILAS

FERREIRA (2000) define argila como sendo uma designação comum a silicatos de alumínio hidratados, que constitui os minerais ditos argilosos. Define também como sendo sedimento clássico predominantemente constituído por fragmentos inferiores a dois micra de diâmetro, e que, conforme o mineral argiloso existente pode ser plástico; barro.

*“E Deus criou o homem do barro da terra...” (GÊNESES).*

O trecho da bíblia evidencia como é antigo o conhecimento das argilas pelo homem. Há mais de dez mil anos encontramos vestígios da utilização das argilas pela humanidade, a fabricação de objetos é uma de suas mais antigas manifestações, seja como “barro moldado seco ao sol”, seja como “barro cozido ao fogo” (CHAGAS, 1996).

Um dos primeiros rastros do uso de barro por gênero humano que se tem conhecimento vem de muitos anos atrás. As pessoas primitivas na Europa e Ásia faziam figuras de barro e cerâmica. (RODRIGUES, 2000).

A argila é um material que tem a habilidade para demonstrar grande plasticidade após ter sido molhada. Em geral revela propriedades adsorptivas,

de hidratação, capacidade de troca iônica entre outras. A argila possui uma granulação fina, e possui matéria inorgânica em sua composição como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . (RODRIGUES, 2000).

O termo "argila" não tem um significado genérico: é usado para os materiais que são o resultado de intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositaram como sedimentos fluviais, eólicos, lacustres ou marinhos. (SOUZA SANTOS, 1989).

SOUZA SANTOS (1975) apresenta fundamentos e aspectos tecnológicos sobre argilas. Define argila como um mineral natural, de granulação fina, terroso, que geralmente quando umedecido com água adquire certa plasticidade. As argilas são essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Também define argila como sendo uma rocha finamente dividida, constituída por argilominerais, geralmente cristalinos, mas podendo também conter minerais, que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

De maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. (COSTA, 2002).

Nas últimas décadas as argilas têm sido utilizadas para diversos fins científicos e tecnológicos, tais como: na catálise, nos processos de adsorção, na purificação de óleos vegetais, dentre outros (FOLETTTO, E. L *et al*, 2001). Essas potencialidades são decorrentes das propriedades físico-químicas que as mesmas apresentam, como capacidade de troca de cátions (CTC), natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área

específica, porosidade, potencial eletrocinético, viscosidade em suspensão aquosa e plasticidade<sup>3</sup>, que podem ser alteradas visando aumentar a sua eficiência (SILVA, L. R. D. da; GARLA, L. C., 1999).

### **2.3.1 Classificação das argilas**

As argilas se classificam em duas categorias: Argilas Primárias e Argilas Secundárias ou Sedimentares. As primeiras são formadas no mesmo local da rocha mãe e têm sido pouco atacadas pelos agentes atmosféricos. Possuem partículas mais grossas e coloração mais clara, são pouco plásticas, porém de grande pureza e possuem alto nível de fusão. O caulim é uma das argilas deste tipo.

Argilas secundárias ou sedimentares são as que têm sido transportadas para mais longe da rocha mãe pela água, pelo vento e incluindo ainda o degelo. A água especialmente tritura a argila em partículas de diferentes tamanhos, fazendo com que as mais pesadas se depositem primeiro, as outras vão depositando de acordo com seu peso pelo decorrer do caminho, sendo que as mais leves se depositam onde a água pára. As secundárias são mais finas e plásticas que as primárias, podendo, no entanto conter impurezas ao se misturarem com outras matérias orgânicas.

Bentonita é uma rocha composta de argilominerais do grupo das esmectitas, sendo o principal a montmorilonita (SOUZA SANTOS, 1989).

No Brasil, usam-se termos "bentonita" e "argila bentonítica" para argilas montmorilonitas, sem informações quanto origem geológica ou composição mineralógica (SOUZA SANTOS, 1992).

Segundo VIEIRA COELHO & SOUZA SANTOS (1988), quimicamente os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados podendo conter certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos (como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina em camadas lamelares ou de estrutura fibrosa.

As argilas são caracterizadas por:

- possuírem um elevado teor de partículas de diâmetro abaixo de 2  $\mu\text{m}$ ;
- adquirirem geralmente propriedades plásticas quando pulverizadas e umedecidas;
- serem duras e rígidas, após a secagem e adquirirem a dureza do aço a temperaturas elevadas (acima de 1180 °C);
- possuírem capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq por 100 g de argila.

### **2.3.2 Aplicações industriais das argilas**

Existem produtos industriais que levam argilas na sua composição, quer como matéria prima fundamental, quer específica, ou como componente alternativo, por ser um produto de baixo custo e abundante na natureza.

SOUZA SANTOS (1975) nos mostra algumas aplicações das argilas, dentre elas citaremos:

- **Indústria Cerâmica** – usa argilas na fabricação de cerâmica vermelha (tijolos, telhas, ladrilhos de piso, lajes e material ornamental), argilas brancas (material sanitário, louça doméstica, azulejos e pastilhas, porcelana doméstica, de laboratório e técnica), material refratário (sílico – aluminosos e aluminosos).
- **Indústria de borrachas e plásticos** - que as utilizam como cargas ativas e inertes.
- **Indústria metalúrgica** – que usa as argilas como aglomerantes de areias de modelagem para fundição de metais e para pelletização de minérios de ferro.
- **Indústria Utiliza Argilas como diluentes Primários e Secundários (Pós Inertes)** – para inseticidas e pesticidas.
- Argilas são usadas como agentes tixotrópicos em lamas para a perfuração de poços de sondagem de petróleo e de água (artesianos).
- Argilas especiais são usadas como catalisadores no craqueamento de petróleo para a produção da gasolina.
- Argilas especiais são utilizadas com finalidades específicas, como por exemplo, na manufatura de minas de lápis, como carga para sabão e tecidos, como pigmentos para tintas, na fabricação de cimentos e de produtos farmacêuticos.

Grande parte das argilas utilizadas no mercado interno industrial é proveniente de jazidos brasileiros, havendo, entretanto, importações de argilas especiais. Grande parte destas argilas ainda é importada, já existindo argila nacional para esses usos, visando diminuir o custo do processo industrial utilizando argila estrangeira.

### 2.3.3 Argilas esmectitas

As argilas esmectitas conhecidas como montmorilonitas e bentonitas, caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca catiônica e também por apresentarem uma intensa expansão quando estão em suspensão. São materiais interessantes para as indústrias, por serem abundantes na natureza, e conseqüentemente possuírem um baixo custo.

As argilas se expandem, são caracterizadas por sua propriedade específica de expandir até vinte vezes o volume da argila seca, quando imersas em água (SOUZA SANTOS, 1992). As argilas esmectitas que expandem em água, quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água, apenas até a quantidade correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso, a argila adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água, expandindo e aumentando de volume, essa adsorção contínua promove o desfolhamento das partículas proporcionando a estas argilas esmectitas, os seus usos tecnológicos exclusivos típicos (VALENZUELA-DÍAZ, 1999).

Estas argilas esmectitas são policatiônicas no seu estado natural. Os argilominerais desse grupo são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura cristalina em substituição isomórfica. A estrutura cristalina peculiar dos argilominerais gera uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organo-metálicos. A troca por cátions específicos pode gerar centros ativos nos argilominerais, tornando-os catalisadores para um grande número de reações químicas de uso industrial.

As esmectitas possuem como características principais o alto poder de expandir, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m<sup>2</sup>/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia (PORTO *et al*, 2003).

Segundo VALENZUELA – DÍAZ, 1999, a troca do sódio por cálcio ou magnésio em uma argila sódica destrói a propriedade de expandir e dispersar espontaneamente em água, além da tixotropia. A argila, em dispersão aquosa, sedimenta permanecendo precipitada ou floculada e não formam géis tixotrópicos (isto é, não mais defloculam em água).

#### 2.3.3.1 Estrutura das esmectitas

As camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraedros ou octaedros. Na folha de tetraedros, Fig.1(b), o cátion dominante é o Si<sup>4+</sup>, mas o Al<sup>3+</sup> o substitui freqüentemente e o Fe<sup>3+</sup> ocasionalmente. A folha de octaedros, Fig.1(d), pode ser vista como dois planos de oxigênios estreitamente empacotados com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Esses cátions são usualmente: Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> (MOORE & REYNOLDS, 1989).

As características estruturais das esmectitas são:

- Unidade estrutural tipo 2:1; que significa duas camadas de tetraedros e uma camada de octaedros (segundo o Comitê Internacional para o estudo das

argilas, onde as camadas dispostas desta forma são denominadas trimórficas, e pertencem a 1ª classe de argilominerais, a classe dos silicatos cristalinos em camadas ou lamelas).

- Carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária;
- Apresentam expansão (afastamento das camadas) quando em presença de água.

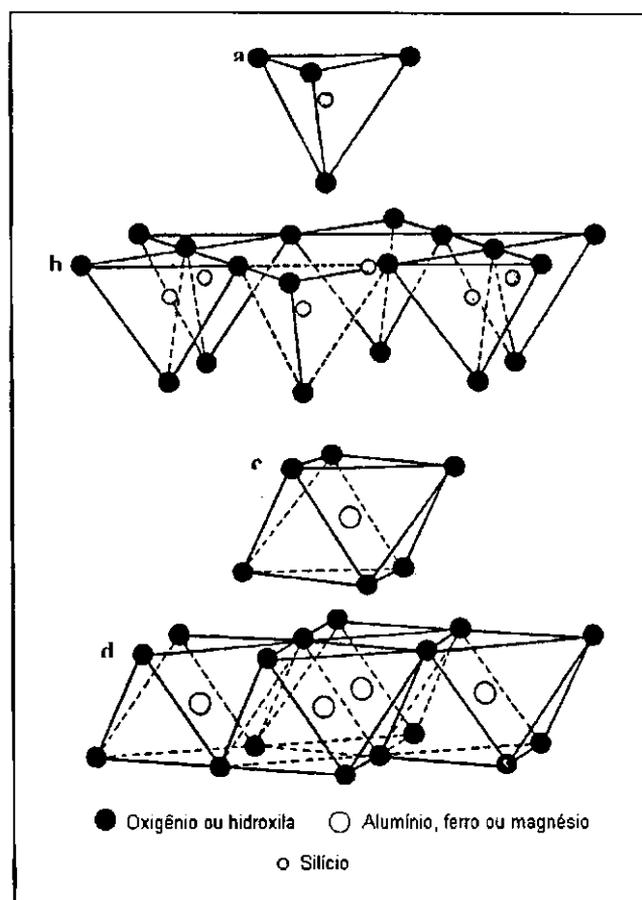


Fig. 1 – a) Tetraedro de  $\text{SiO}_4$ ; b) folha de tetraedros (os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  associam-se em arranjos hexagonais); c) octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; d) folha de octaedros. Fonte: GOMES (1988).

O alto poder de remoção dos metais pesados por parte das esmectitas, deve-se principalmente às substituições isomórficas que costumam ocorrer na

rede, provocando uma grande variação na sua composição química. As substituições mais comuns são de  $\text{Si}^{4+}$ , nos tetraedros, por cátions trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) e de  $\text{Al}^{3+}$ , nos octaedros, por cátions divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) levando a uma deficiência de cargas e a um potencial negativo na superfície do argilomineral. Outros fatores como as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a substituição do hidrogênio por hidroxila também contribuem para este desequilíbrio de cargas na estrutura. Para compensar essa deficiência, existem cátions hidratados entre as camadas estruturais, os quais podem ser trocados por outros cátions adsorvidos (Capacidade de troca catiônica) (MOORE e REYNOLDS, 1989).

## 2.4 OCORRÊNCIAS DE BENTONITAS NO BRASIL

De acordo com o SUMÁRIO MINERAL (2006) a abundância das reservas mundiais de bentonita torna impraticável a estimativa desse recurso. No Brasil, as reservas (medida + indicada) de bentonita perfazem, aproximadamente, 41,5 milhões de toneladas, das quais 81,5% são relativas às reservas medidas. O Município de Quatro Barras no Estado do Paraná representa 40,3% das reservas nacionais de argila bentonítica, seguido pelos Municípios de Boa Vista e Campina Grande, no Estado da Paraíba, com 31,4% e em São Paulo, os Municípios de Taubaté, Tremembé e Jacareí, com 28,3%.

Apesar de estar entre os dez principais produtores mundiais, a produção brasileira de bentonita beneficiada atingiu 221 mil T em 2005 representando, apenas 2,1% da produção global.

A produção de argila bentonítica bruta (*in natura*) em 2005 registrou acréscimo de 8,1% em relação ao mesmo período do exercício anterior, totalizando 463 mil toneladas. A Paraíba é o principal Estado produtor de bentonita, com 91,4% da produção nacional, seguido por São Paulo com 8,6%. No decorrer do período, as empresas nacionais comercializaram no mercado doméstico, aproximadamente, 283 mil toneladas de bentonita bruta gerando uma receita de, aproximadamente, R\$ 4,0 milhões.

A produção de bentonita beneficiada no Brasil – bentonita ativada (83,7% da produção interna) e argila moída seca (16,3%) – apresentou ligeiro decréscimo de 2,6% (226,9 mil toneladas, em 2004, para 221 mil toneladas em 2005). A empresa Bentonit União Nordeste S.A. (BUN), única fabricante de bentonita ativada do país, apresentou decréscimo de 8,2% em sua produção durante o exercício de 2005. Já a produção de argila moída seca registrou expressivo crescimento de 42,4% no mesmo período. Os produtores concentram-se da seguinte forma: no Estado de São Paulo, no município de Taubaté é representado pelas empresas Argos Extração e Beneficiamento de Minerais Ltda. (responsável por 47,2% da produção nacional de argila moída seca) e Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda. (19,7%) e no município de Tremembé pela empresa Sociedade Extrativa Santa Fé Ltda. (27,2%) e no Estado do Paraná, no município de Quatro Barras com a empresa Bentonita do Paraná Mineração Ltda. (5,9%).

Os principais mercados consumidores de argila bentonítica no território nacional são: indústria petrolífera (agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo); pelotização de minério de ferro (agente aglomerante); indústria de fundição (aglomerante em sistemas de areia a verde); indústria de

tintas, texturas e massas corridas (agente anti-sedimentante de cargas e pigmentos, auxiliando no controle reológico); indústria vinícola (elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos); indústria da construção civil (fundações, estaqueamentos, paredes de diafragma, impermeabilizante de solos em barragens, metrôs, aterros sanitários e aterramento elétrico); perfuração de poços artesianos (estabilizador de solos); indústria alimentícia animal (agente aglomerante de rações); indústria farmacêutica, agroindústria (isolamento de lagoas e açudes e como aceleradores de performance para sementes capa hidrofílica durante germinação); indústria de cosméticos; indústria de pisos e revestimentos cerâmicos (agente plastificante e/ou suspensor); indústria de detergentes, sabonetes, sabões (amaciante, dentre outros usos) e granulados sanitários (absorvente higiênico para animais domésticos).

## **2.5 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS**

A cada momento a necessidade de estudar processos para a remoção de metais pesados de efluentes vêm se destacando com relevância para minimização de questões ambientais sérias, devido principalmente à alta periculosidade destas substâncias.

A adsorção tem recebido atenção especial visto que em muitos casos proporciona altas porcentagens de remoção para baixas concentrações de metal (SILVA, 2005).

Vários métodos de remoção de metais pesados vêm sendo estudados nas últimas décadas e o uso de argilominerais, tais como as bentonitas, vem crescendo nos últimos anos (CERQUEIRA, 1999).

SIQUEIRA (2001) estudou o processo de remoção de chumbo (II) de efluentes sintéticos em leito fluidizado com zeólita, foram realizados estudos cinéticos utilizando-se sistemas de banho finito. A partir dos resultados foi traçada a curva de concentração em função do tempo de retenção, onde se observou que 85% de chumbo foi removido nos primeiros 10 minutos e que a capacidade máxima de remoção foi 95% em 30 minutos. A partir da determinação experimental.

RODRIGUES et al (2000) Estudou a argila esmectita natural chocolate proveniente de Boa Vista PB. Caracterizando-a quimicamente por Fluorescência de raios-X (XRF), Difração de raios-X (DRX) . Encontrando como principais componentes na sua composição SiO<sub>2</sub> (59,60 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,50 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10,41 %); tendo sido encontrados também em baixos percentuais óxidos de Cálcio, Sódio, Potássio, Manganês, Titânio, Magnésio e Fósforo.

MÁRQUEZ (2004) estudou o efeito da concentração inicial de Ni<sup>2+</sup> em solução, várias soluções com concentrações iniciais diferentes foram usadas (99,4; 524 e 1051 ppm) na eficiência de remoção com argila ZA-4. A eficiência de remoção é quase independente da concentração de contaminante e é maior que 80 %, aproximadamente ficou retido 1000 –1500  $\mu$ g de Ni<sup>2+</sup> por grama de argila.

SILVA (2005) estudou a remoção de Cd<sup>+2</sup> de efluentes sintéticos com argilas bentoníticas (Primavera e de Pernambuco) comparando as argilas

observou que elas apresentavam composição química e estrutura semelhantes de acordo com a análise química e o difratograma de Raios-X.

Foi observado quanto ao equilíbrio do processo de remoção de cádmio pelas argilas bentoníticas, em sistema de banho finito, ocorreu rapidamente para a argila primavera, sendo que nos primeiros 20 minutos 96,86 % do cádmio já havia sido removido, enquanto que a argila de Pernambuco só atingiu o equilíbrio decorridos 120 minutos de experimento e apresentou um percentual de cerca de 86,78 % de remoção de cádmio.

Ao comparar a Argila primavera calcinada a 300 °C e a de Pernambuco calcinada a 500 °C concluiu-se que a argila primavera apresentou resultados de remoção superiores aos apresentados pela argila de Pernambuco, provavelmente devido à sua maior área superficial comprovada pelo método BET.

ALMEIDA NETO (2007) estudou o desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em colunas de leito fixo. As duas argilas estudadas foram a argila bentonítica bofe e a verde-lodo.

No sistema  $\text{Cu}^{2+}$ /Argila bofe, observou-se que os valores ótimos de operação do sistema de leito fixo, considerando a quantidade útil adsorvida de metal, foi diâmetro de partícula 0,46 mm e concentração inicial de cobre em solução 50 ppm. O valor máximo alcançado de quantidade útil adsorvida foi de 3,75 mg de metal/g de argila. O modelo obtido pela metodologia de superfície de resposta, para a quantidade útil adsorvida, nas condições estudadas, mostrou-se altamente preditivo com 95 % de confiabilidade.

No sistema  $\text{Cd}^{2+}$ /Argila bofe nenhuma das variáveis de resposta estudadas recebeu influência das variáveis de entrada do planejamento

experimental os dados experimentais de equilíbrio do sistema  $\text{Cd}^{2+}$ / Argila bofe se ajustam satisfatoriamente aos modelos de Langmuir e Freundlich, no entanto, a adsorção do cádmio sobre a argila Bofe se ajustou melhor ao modelo de Langmuir.

No sistema  $\text{Cd}^{2+}$ /Argila verde-lodo, a remoção teve como valores ótimos de operação do sistema leito fixo, considerando a quantidade total adsorvida de metal, o diâmetro médio de partícula 0,46 mm, concentração inicial de cádmio em solução de 250 ppm e vazão de 4 ml/min. O valor máximo alcançado de quantidade total adsorvida foi de 12,3 mg de metal/g de argila. O modelo obtido pela metodologia de superfície de resposta, para a quantidade total adsorvida, nas condições estudadas, mostrou-se estatisticamente preditivo com 95 % de confiabilidade.

TAHIR E RAUF (2003) estudaram a influência da temperatura na adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  sobre uma bentonita comercial, utilizando o processo de banho finito. De acordo com os autores a espontaneidade do processo aumenta com certo aumento de temperatura.

RODRIGUES *et al*, (2004), realizaram caracterizações da argila Chocolate natural visando sua utilização na remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  de efluentes sintéticos utilizando banho finito, avaliando parâmetros como pH, tratamentos e granulometria da argila, os parâmetros que melhor se ajustaram de 99,6 % do metal foram: pH 4,5, granulometria entre 35 e 48 mesh e argila natural.

SOUZA *et al*, (2001) estudou a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em solução aquosa sobre uma alumina obtida por ativação térmica a 550°C de uma gibbsita Bayer. O estudo foi realizado submetendo 1 g da alumina ativada a contato com 100 ml da solução aquosa de cada cátion na forma de sulfato, a

200 ppm, sob agitação a 30°C, variando-se o tempo de contato alumina/solução de 2,5 a 30 minutos, para a análise cinética da adsorção. Observou-se que o  $\text{Cu}^{2+}$  foi mais adsorvido que o  $\text{Cd}^{2+}$  e o  $\text{Ni}^{2+}$ , a adsorção dos cátions de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram reduzidas significativamente, quando comparada ao processo de adsorção realizada em soluções contendo um único cátion.

## 2.6 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido), chamados adsorbato, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente.

A teoria da adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Na mistura, há um composto que está diluído na fase fluida, e um sólido, o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto ou íon que está diluído se difunde indo na fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do material sólido.

O fenômeno da adsorção envolve dois tipos de interações: quimissorção e fisissorção.

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

A fisissorção ocorre através de forças intermoleculares entre espécies, como forças de Van der Waals. Por serem interações de fraca intensidade, a fisissorção é um processo reversível.

Diversos fatores influenciam no processo de adsorção. Um dos fatores a ser observado é a velocidade de agitação: melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.

Outro fator a ser considerado é a temperatura: na maioria dos sistemas um aumento da temperatura implica em uma diminuição da quantidade adsorvida, o que significa que a adsorção é geralmente exotérmica.

O tamanho da partícula a ser estudada como uma variável: quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície de contato e maior adsorção, contudo as propriedades e as características estruturais e morfológicas têm se mostrado mais relevantes no estudo do processo (HOMEM, 2001).

O estudo sobre equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato em um processo de adsorção baseia-se na apresentação dos dados experimentais em forma de cinética e de isotermas de adsorção (quimissorção ou fisissorção), as forças predominantes (forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio), as características físico-químicas do adsorbato e as propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra.

Atualmente existem vários processos utilizados nas indústrias para o tratamento de efluentes contaminados com metal. Estes possuem como fundamentos principais a precipitação química/eletroquímica e a troca iônica/adsorção (HOMEM, 2001).

---

Das tecnologias desenvolvidas, as que vêm apresentando melhores possibilidades de aplicação na indústria, são aquelas que têm adsorção como princípio fundamental (ECCLES, 1999).

---

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

---

Este capítulo refere-se ao desenvolvimento da parte experimental. Será mencionada a metodologia aplicada.

#### 3.1 MATERIAIS

- Argila chocolate proveniente do município de Boa Vista estado da Paraíba.
- Nitrato de Níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), VETEC.
- Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), Merck.
- Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ ), Merck.
- Pipetas volumétricas de 5, 10 e 20 mL.
- Erlenmeyers de 250 mL em plástico.
- Balões volumétricos e Béquer de 1000 mL em plástico.
- Agitadores magnéticos, Quimis – 261.2.
- Agitador magnético, Shaker – Biotech International.
- pHmetro Digital, Gehaka - PG 2000.
- Balança analítica, Marte – AI 200 C.
- Bomba a vácuo, Quimis – O 355 B.

- Estufa Fanem – 315 SE.
- Mufla Supply – CSF 1200.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Classificação granulométrica

A argila Chocolate, proveniente da cidade de Boa Vista, Estado da Paraíba foi separada pela técnica de peneiração para obtenção de três diâmetros médios de partículas.

A peneiração é uma técnica de separação mecânica e classificação de matérias sólidas, baseada exclusivamente no tamanho das partículas. O material é colocado em um conjunto de peneiras de diversas aberturas, passando uma parte e ficando outra retida, o diâmetro das partículas pode ser obtido através da média dos diâmetros das peneiras, entre as quais o material está retido. Ver equação 3.1:

$$\overline{dp} = \frac{d_{\text{sup}} + d_{\text{inf}}}{2} (\text{mm}) \quad (3.1)$$

Onde:

$\overline{dp}$  = diâmetro médio de partícula (mm).

$d_{\text{sup}}$  = diâmetro da peneira superior (mm).

$d_{\text{inf}}$  = diâmetro da peneira inferior (mm).

A argila utilizada foi peneirada em um conjunto de peneiras com aberturas de 1,19 mm (16 mesh); 0,71mm (20-30 mesh); 0,42mm (40 mesh) e 0,25 mm (60 mesh), a partir delas obtivemos três diâmetros médios de partículas que são: 0,855 mm ; 0,567 mm e 0,337 mm.

As fig. 2 - a), b) e c) mostram a argila chocolate após preparação (*in natura*), as imagens se encontram em tamanho natural com diâmetro médio de partículas a) 0,855 mm; b) 0,567 mm e c) 0,337 mm respectivamente.



Fig. 2 (a) Argila Chocolate com diâmetro médio de partículas 0,855mm.

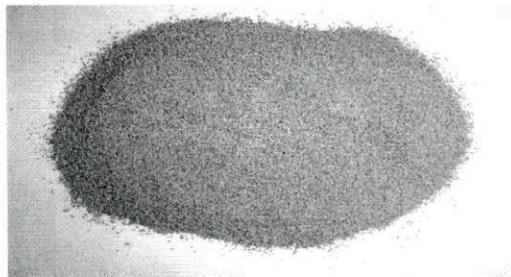


Fig. 2 (b) Argila Chocolate com diâmetro médio de partículas 0,567mm.

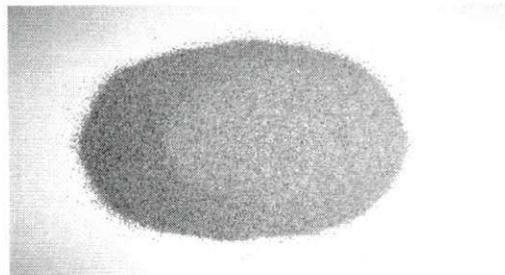


Fig. 2 (c) Argila Chocolate com diâmetro médio de partículas 0,337mm.

### **3.3 ATIVAÇÃO TÉRMICA DA ARGILA CHOCOLATE**

A ativação térmica foi realizado nas dependências da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), Campina Grande-PB.

A argila chocolate sem tratamento foi submetida a um tratamento térmico visando a sua menor expansão quando submetida à solução aquosa e à agitação. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico em mufla a diferentes temperaturas 300, 400 e 500 °C por período de 24 horas.

### **3.4 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA SEM TRATAMENTO E ATIVADA TERMICAMENTE**

As argilas Chocolate sem tratamento térmico foi caracterizada por diversas técnicas e métodos analíticos, tais como Difração de Raios-X (DRX), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Fluorescência de raios - X (EDX), Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### **3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)**

A Difração de Raios-X é uma técnica que permite o estudo de um sólido a nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração

para comprimentos de onda de sinal monocromático  $\lambda$ , apenas para ângulos de incidência específicos.

Neste trabalho, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios – X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. A análise foi realizada no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### 3.4.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

As medidas da CTC das amostras de argila chocolate foram realizadas por meio do Método do Azul de Metileno, que consiste nas seguintes etapas:

*1ª Etapa:* preparação da solução de Azul de Metileno de 0,01 N de concentração.

*2ª Etapa:* Formação da Dispersão da Argila, que consiste em pesar 0,5000 g da argila, previamente triturada e peneirada numa peneira ABNT nº 200, e adicionar lentamente a 300 mL de água deionizada sob agitação mecânica, com a finalidade de formar uma dispersão, verifica o pH ajustando-o para 9,0 utilizando uma solução de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a 1 N tornando-o alcalino e logo após deixa-o ácido utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 1 N.

*3ª Etapa:* Determinação do Volume de Solução de Azul de Metileno gasto (mL) até atingir o ponto de viragem, tara a bureta com a solução de Azul de Metileno e adiciona 2 mL do Azul de metileno a cada 5 min, verificando o ponto de saturação que significa o ponto de viragem.

4ª Etapa: Cálculo da CTC da amostra estudada consiste na utilização da equação 3.2:

$$CTC = V.C. \frac{100}{m} \quad (3.2)$$

Onde:

$V$  = volume da solução de azul de metileno gasto para atingir o ponto de viragem. (L)

$C$  = concentração da solução de azul de metileno. (0,01 N)

$m$  = massa da amostra em (g)

### 3.4.3 Análise Química por EDX

A análise química a partir do Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada a malha 200 mesh. A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu 720, no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### 3.4.4 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da Shimadzu, com uso de vazão de 100 mL/min. De ar, desde temperatura ambiente até 1000°C, utilizando razão de aquecimento de 10 °C/min. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de ATD, as análises foram realizadas na USP.

### 3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia das amostras foi realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. A amostra na forma de pó foi recoberta com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) por um metalizador, fixada ao porta amostra por uma fita adesiva de carbono. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN-SP) e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

### 3.4.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A caracterização por meio da espectroscopia de Infravermelho das amostras da argila chocolate natural e tratada termicamente a 300 °C, 400 °C, 500 °C, foi realizada com pastilhas feitas a partir de 0,0070 g de argila e 0,1000 g de KBr prensadas a 5 T durante 30 s.

Os referidos materiais foram caracterizados utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (IV) da marca AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P na região compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais (LEMa) na Universidade Federal de Campina Grande.

### 3.5 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para a obtenção da concentração de níquel a 30, 60 e 90 ppm foi utilizado o sal de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), e após a realização de cálculos obtivemos as concentrações iniciais de níquel em solução, sabendo-se que a concentração inicial é uma das variáveis da matriz de ensaios.

As soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) foram diluídas a 3%, com a finalidade de ajustar o pH a 4,5, sendo este pH um parâmetro previamente estipulado.

### 3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A quimiometria, uma das subdivisões mais recentes da química, consiste essencialmente na aplicação de técnicas estatísticas a problemas químicos. Ao contrário do que normalmente se pensa a estatística não é só análise de dados. Ela é também o planejamento dos experimentos em que esses dados são coletados. Talvez devêssemos até dizer que ela é *principalmente* planejamento, porque sem um planejamento adequado nunca se sabe se o experimento servirá para alguma coisa, por mais sofisticada que seja a análise que se faça depois (BARROS NETO *et al*, 1996).

A metodologia de Superfície de Resposta é uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas que são usadas para a modelagem e análise de problemas em que a resposta de interesse é influenciada por várias variáveis e o objetivo é otimizar a resposta (MONTGOMERY, 1997).

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. Os experimentos são realizados em todas as combinações possíveis para os níveis selecionados.

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por  $b^\alpha$  onde " $\alpha$ " é o número de fatores e "b" é o número de níveis escolhidos. Em função deste número de fatores e de níveis, um planejamento fatorial de 3 variáveis e 2 níveis pode ser indicado como sendo  $2^3$ , o que sugere que são 8 os experimentos diferentes a serem realizados.

Em geral os planejamentos fatoriais do tipo  $2^\alpha$  são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região do espaço das variáveis. Entretanto para aumentar a margem explorada utilizaremos um ponto central entre as variáveis, que será feito em triplicata, constituindo assim, onze (11) experimentos realizados. Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em dois níveis é comum codificá-las usando sinais (+) e (-). Como optamos por utilizar também um ponto central, este será representado por (0). A atribuição destes sinais aos níveis superiores, centrais e inferiores é feita de forma arbitrária e não interferem na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (BARROS NETO *et al*, 1996).

O planejamento teve a finalidade de avaliar a influência de três fatores como o diâmetro médio de partícula da argila ( $\overline{dp}$ ), concentração inicial do

metal em solução ( $C_0$ ) e temperatura de calcinação ( $T_c$ ), sobre as respostas porcentagem de remoção útil (%Rem) e capacidade de remoção total ( $q_{eq}$ ).

A tab.1 apresenta a matriz das variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o níquel sobre a argila chocolate.

Tab. 1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial  $2^3$

<i>Variáveis</i>	<i>Níveis</i>
Diâmetro médio de partículas ( $\bar{d}_p$ , mm).	(-1) = 0,337 (0) = 0,567 (+1) = 0,855
Concentração de níquel em solução ( $C_0$ , ppm).	(-1) = 30 (0) = 60 (+1) = 90
Temperatura de calcinação da argila ( $T_c$ , °C).	(-1) = 300 (0) = 400 (+1) = 500

A tabela 2 mostra a matriz de ensaios para o planejamento adotado.

Tab. 2 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial  $2^3$  incluindo o ponto central.

<i>Variáveis</i>	$T_c$	$\bar{d}_p$	$C_0$
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Foi usado o programa MINITAB 13.1 (2000) para a aplicação de técnicas estatísticas as respostas: percentual de remoção e quantidade útil de remoção.

### 3.7 REALIZAÇÃO DE ENSAIOS DE BANHO FINITO

Os ensaios foram realizados simultaneamente para cada argila ativada termicamente, seguiu-se rigorosamente a matriz de ensaios, pesou-se 0,5 g de argila com diâmetro médio de partículas e temperatura de calcinação previamente definidos. Colocou-se em contato com 50 ml da solução contendo níquel com concentrações de 30, 60 e 90 ppm. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH em torno de 4,5 e colocou-se sob agitação mecânica durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 min observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário).

A figura 3 mostra algumas soluções sob agitação mecânica, soluções contendo níquel a várias concentrações em contato com a argila bentonítica chocolate, onde se prevê que esteja havendo troca iônica. O equipamento utilizado foi um shaker com controle de agitação.

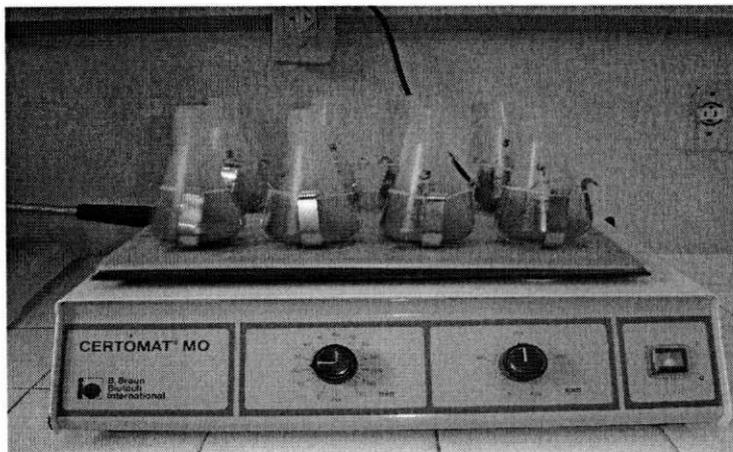


Fig. 3 – Solução contendo níquel em contato com a argila chocolate, sob agitação.

Após 5 horas de contato e sob agitação, as amostras foram retiradas e submetidas à filtração a vácuo. O filtrado foi enviado para análise de Absorção Atômica.

### 3.7.1 Determinação da quantidade de Níquel

A espectroscopia de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido, preciso e por usar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção útil serão obtidas através das equações, 3.3 e 3.4, respectivamente:

$$\%Rem = \left( \frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (3.3)$$

Onde:

%Rem = percentagem de remoção útil.

$C_o$  = concentração inicial (ppm).

$C$  = concentração final (ppm).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (3.4)$$

Onde:

$q_{eq}$  = capacidade de remoção útil (mg de metal/g do adsorvente)

$V$  = volume de solução (mL).

$m$  = massa de adsorvente (g)

$C_o$  = concentração inicial (ppm).

$C_{eq}$  = concentração no equilíbrio (ppm).

A Fig. 4 Mostra o espectrômetro de Absorção Atômica (AAS).

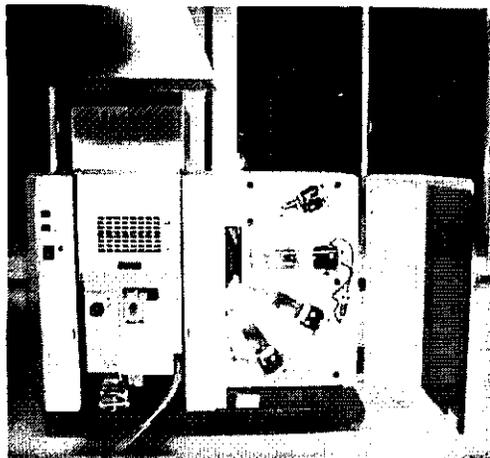


Fig. 4 - Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS).

Na Figura 5, está apresentado o Diagrama de blocos geral das etapas que foram e realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho de Dissertação.

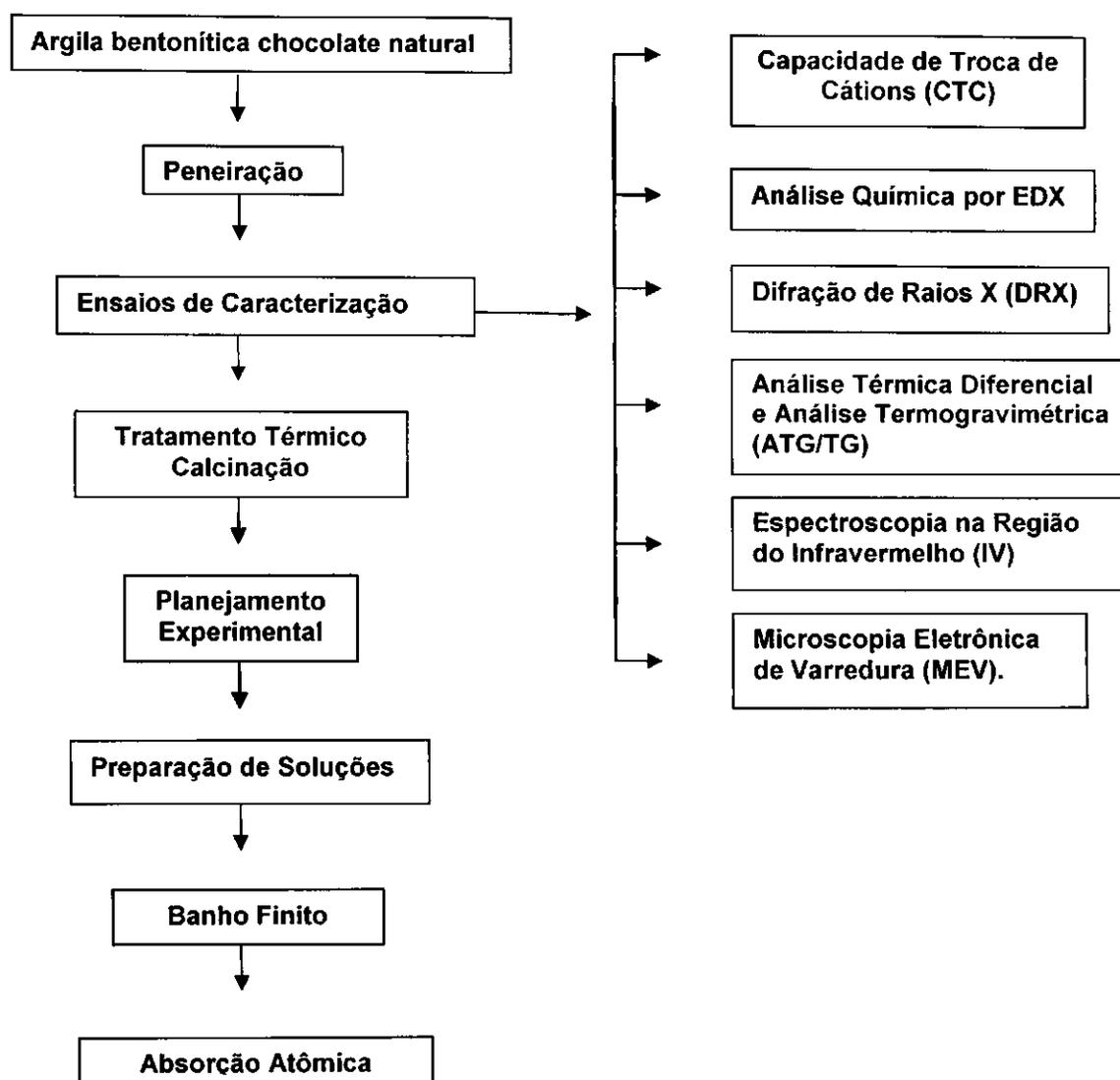


Fig. 5 – Diagrama de Blocos geral das etapas realizadas no trabalho de dissertação.

---

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir de técnicas analíticas das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C). Foi estabelecido o procedimento para remoção de Ni<sup>2+</sup> a partir de um efluente inorgânico sintético, utilizando as argilas chocolate ativadas termicamente. Para avaliar a influência dos principais parâmetros, como temperatura do tratamento térmico (300, 400 e 500 °C), diâmetro médio de partícula (0,337, 0,567 e 0,855 mm) e concentração inicial da solução de níquel (30, 60 e 90 ppm) sobre a remoção do Ni<sup>2+</sup>, foi utilizado o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS CHOCOLATE: SEM TRATAMENTO E ATIVADAS TERMICAMENTE

##### 4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A ativação térmica introduz algumas mudanças na estrutura cristalina dos argilominerais. A intensidade dos picos de DRX da esmectita é reduzida após a ativação térmica e o pico característico do quartzo aumenta. Isto implica em mudanças no padrão regular da estrutura da argila comparada a original (sem tratamento).

Os difratogramas de Raios X das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300 °C, 400 °C e 500 °C) estão apresentados nas Figuras 6 (a, b, c e d) respectivamente.

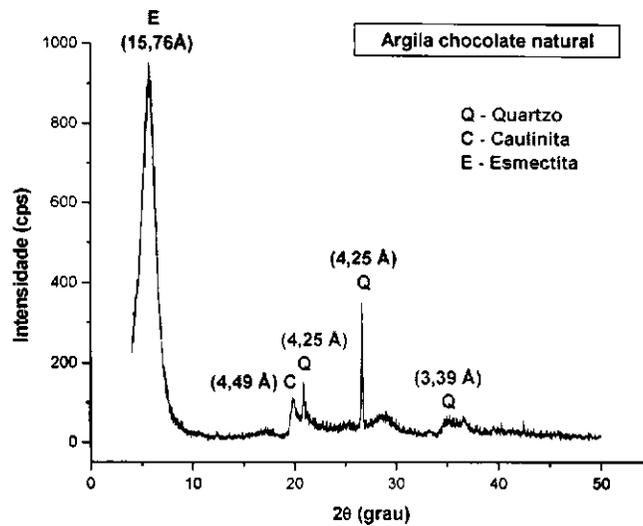


Fig. 6 (a) - Difratograma de Raios X da argila chocolate sem tratamento.

As seguintes observações podem ser retiradas a partir das medidas de DRX:

- (i) Para a argila chocolate sem tratamento, Fig. 6 (a), verifica-se a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 15,76 Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,25 Å e 3,39 Å, e em menor quantidade caulinita, caracterizada pela distância interplanar de 4,49 Å, com pico muito pouco intenso.
- (ii) Para a argila chocolate ativada a 300 °C, a distância interplanar expandiu de 15,76 Å para 21,76 Å ( $2\Theta = 4,06$ ).
- (iii) Analisando o difratograma da argila chocolate ativada a 400 °C, a distância interplanar expandiu de 15,76 Å para 21,24 Å ( $2\Theta = 4,16$ ).

(iv) Para a argila chocolate ativada a 500 °C, a distância interplanar expandiu de 15,76 Å para 21,04 Å ( $2\Theta = 4,2$ ).

(v) Comparando a argila chocolate sem tratamento térmico com as argilas chocolate tratadas termicamente (300 °C, 400 °C e 500°C) podemos observar um aumento do pico característico do quartzo, este aumento deve-se a quantidade de sílica livre SiO da argila chocolate que ocorre como estrutura tridimensional no quartzo.

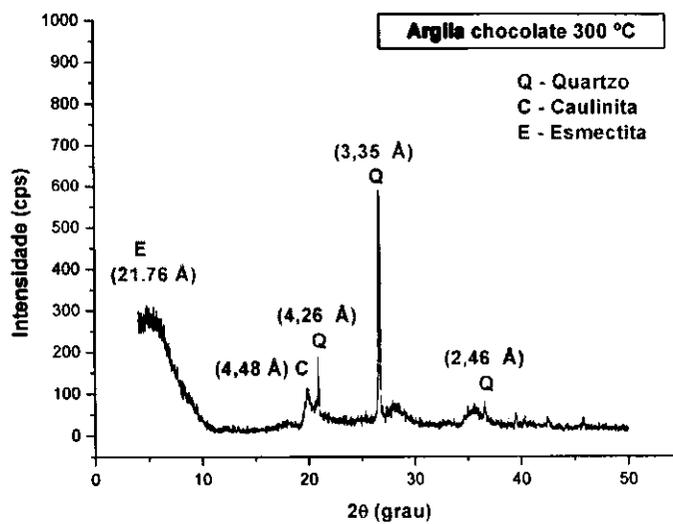


Fig. 6 (b): Difratograma de raios X da Argila Chocolate ativada termicamente a 300°C.

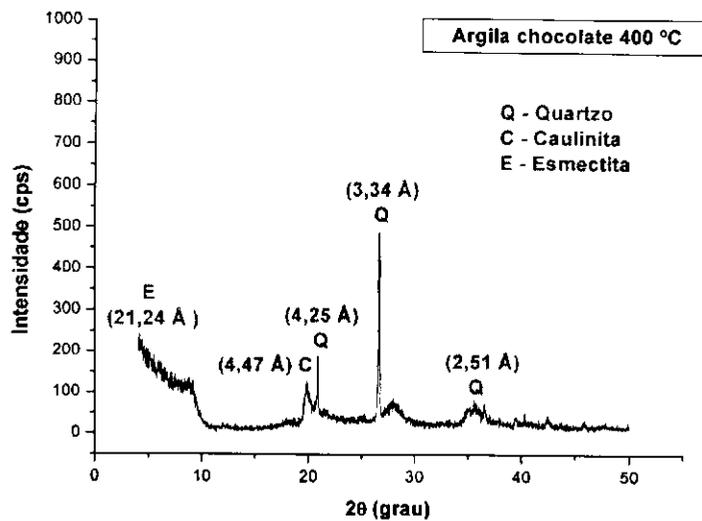


Fig. 6 (c): Difratoograma de raios X da Argila Chocolate ativada termicamente a 400°C.

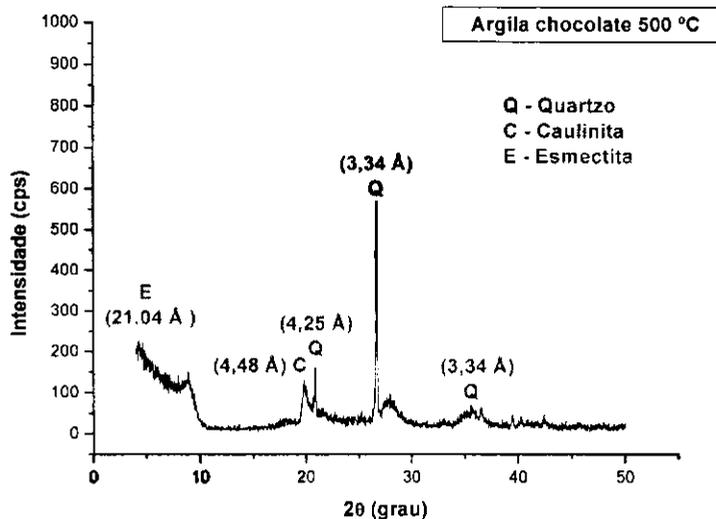


Fig. 6 (d): Difratoograma de raios X da Argila Chocolate ativada termicamente a 500°C.

Podemos observar que modificações estruturais foram obtidas pós a ativação térmica da argila como pode ser observado por Difração de Raios-X. Em todas as amostras ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C) respectivamente, os picos da esmeclita (21,76 Å, 21,24 Å, 21,04 Å) foram afetados pelo tratamento térmico, como evidenciado pela diminuição da

intensidade do pico característico da esmectita e aumento do pico característico do quartzo. Este comportamento pode ser explicado possivelmente por uma re-organização da estrutura da argila.

#### 4.1.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A capacidade de troca catiônica é a habilidade relativa das argilas de carregar cátions trocáveis e é definida em termos de miliequivalentes por 100 g de argila, (CHILINGARIAN, 1981). A CTC é o máximo de cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ) no interior do espaço interlamelar e sobre a superfície externa das partículas que um argilomineral pode adsorver num pH específico.

Na tabela 3 estão apresentados os resultados referentes à capacidade de Troca de Cátions das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C) determinados por meio do método de adsorção de azul de metileno.

Tab. 3: CTC das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C) obtidas pelo método do Azul de Metileno.

<b>AMOSTRA</b>	<b>CTC (meq/100g)</b>
Esmectita (VIEIRA COELHO & SOUZA SANTOS 1988)	3-180
Esmectita Montmorilonita (GOMES, 1988).	40 -150
Esmectita (PORTO <i>et al</i> , 2003).	60-170
Argila Chocolate sem tratamento	68,0
Argila Chocolate tratada termicamente a 300 °C	52,0
Argila Chocolate tratada termicamente a 400 °C	48,0
Argila Chocolate tratada termicamente a 500 °C	28,0

Observando os resultados apresentados na tabela 3, pode-se concluir que a amostra da argila chocolate natural apresentou maior CTC frente às amostras das demais argilas ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C). Este comportamento indica que a argila chocolate natural apresenta maior capacidade de dispersão frente as demais facilitando os mecanismos de adsorção das moléculas de azul de metileno com os argilominerais montmoriloníticos (VIEIRA COELHO & SOUZA SANTOS 1988).

É importante destacar que os altos valores de CTC das argilas correspondem à alta capacidade para reter metais pelo processo de adsorção.

#### 4.1.3 Análises Químicas por Espectrometria por Energia Dispersiva (EDX)

As análises químicas por EDX, fornecem dados importantes da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila estudada. As análises Químicas, expressas em óxidos, das argilas: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C) estão apresentadas conforme a Tabela 4:

Tabela 4 - Constituintes químicos das argilas Chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C) obtidos através do EDX.

<i>Componentes</i>	<i>Natural</i>	<i>300 °C</i>	<i>400 °C</i>	<i>500 °C</i>
SiO <sub>2</sub>	52,73 %	55,17 %	57,20 %	57,66 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,38 %	17,30 %	18,10 %	18,31 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,96 %	10,90 %	12,11 %	12,22 %
MgO	-----	Traços	-----	-----
CaO	0,343 %	0,291 %	0,362 %	0,347 %
Na <sub>2</sub> O	-----	-----	-----	-----
K <sub>2</sub> O	0,227 %	0,186 %	0,218 %	0,223 %
Demais óxidos	2,68 %	2,79 %	2,72 %	2,69 %
<b>PF</b>	<b>18,59 %</b>	<b>12,70 %</b>	<b>10,23 %</b>	<b>9,35 %</b>

A análise química da argila chocolate sem tratamento (Tabela 4) apresenta os principais componentes,  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , constituindo 81,07%.

A interpretação das composições químicas para as argilas ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C) conduz aos seguintes resultados:

(i) Aumento do teor de  $\text{SiO}_2$ , corroborando com o resultado de DRX, onde há aumento da intensidade do pico característico do quartzo. Quando todas as ligações são feitas através dos oxigênios tem-se como unidade estrutural  $\text{SiO}$ , que ocorre com uma estrutura tridimensional no quartzo (SOUZA SANTOS,1989). A ligação Si – O é identificada no espectro de Infravermelho (IV).

(ii) Segundo Souza Santos a presença do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em quantidade significativa na amostra vem na sua maior parte do Al que está combinado na estrutura como cátion trocável provavelmente proveniente dos minerais argilosos presentes nas amostras.

(iii) O teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  também se encontra em quantidade significativa na amostra provando que a argila é rica em ferro o que corrobora com a análise térmica diferencial. O acúmulo é proveniente das modificações do retículo cristalino dos argilominerais após a ativação térmica.

#### 4.1.4 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

As Fig. 7 (a) e (b) mostram as curvas de análise térmica diferencial (ATD) das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C).

Os efeitos térmicos observados sobre estas curvas tem sido interpretados a partir da literatura (GRIM, R.E., 1963; GRIM, R.E; KULBICKI, G., 1961.; MACKENZIE, R.C., CAILLÈRE, S., 1975; CAILLÈRE, S., HÉNIN, S., 1976; SOUZA SANTOS, P., 1992).

O tamanho, a forma e a temperatura deles dependem do cátion de intercalação (saturating). Isto é uma consequência natural das diferentes energias de hidratação dos diferentes cátions. (MACKENZIE, R.C., CAILLÈRE, S., 1975).

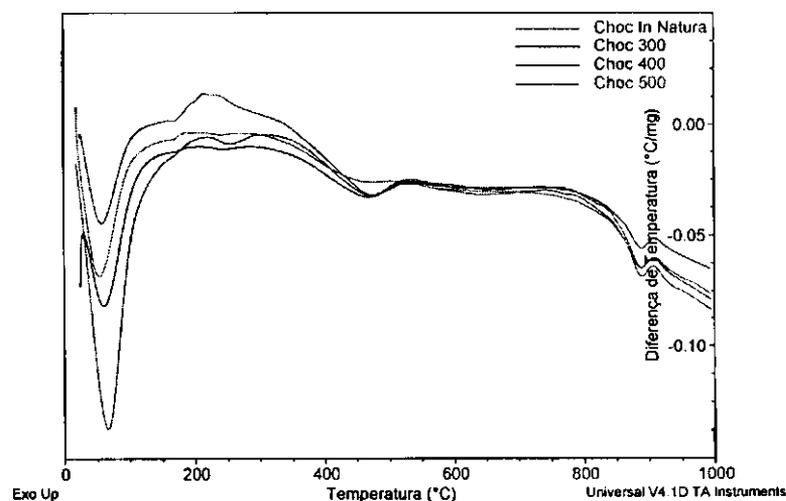


Fig. 7 (a): Curvas de ATD das argilas Chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C).

A interpretação das curvas ATD da argila chocolate sem tratamento e tratada termicamente conduz aos seguintes resultados:

- (i) Observa-se picos endotérmicos ocorrendo entre 70 °C e 80 °C, acompanhado pela perda de água livre (% perda de massa 18,59 %). Estas transformações são devidas a água intercalada e adsorvida do argilomineral. A alta intensidade do pico confirma a presença da fase esmectita expansível. Podemos observar uma diminuição na intensidade do pico para as argilas tratadas termicamente, esta diminuição deve-se ao fato de as argilas tratadas termicamente já haverem perdido água durante o tratamento térmico.
- (ii) Observa-se a presença de um pico endotérmico com máximo em 200 °C este pico também deve-se ao fato da água coordenada aos cátions desidratando-se para a formação do cátion anidro.
- (iii) Um pequeno pico endotérmico entre 480 °C e 500 °C causado pela perda de hidroxila estrutural a partir da estrutura do argilomineral. Este pico caracteriza a argila chocolate natural como rica em ferro, fato este confirmado pela análise de EDX.
- (iv) Geralmente na análise térmica diferencial se observa a presença de pico duplo endotérmico-exotérmico acima de 800 °C. Podemos observar um pico endotérmico com máximo em 890 °C que caracteriza a destruição do reticulado cristalino em novas fases e um pico exotérmico a 930 °C representando a formação do quartzo alfa ou beta mulita.

Os resultados de interpretação das curvas de ATD para as argilas ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C) são análogos a argila chocolate sem tratamento, exceto para 1º pico endotérmico, onde é observado uma diminuição.

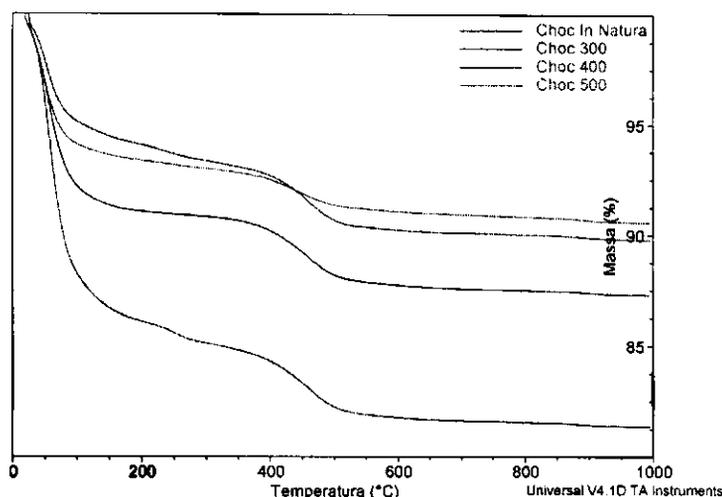


Fig. 7 (b): Curvas de TG das argilas Chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C).

A análise termogravimétrica identifica a perda de massa ao fogo (PF) dos argilominerais, a argila sem tratamento obteve a PF de 18,59 %; a argila ativada a 300 °C foi 12,70 %; a argila que foi ativada a 400 °C obteve perda ao fogo de 10,23 % e a argila ativada a 500 °C obteve a menor perda ao fogo que foi de 9,35 %. Como era esperado do resultado de perda ao fogo quanto maior o tratamento térmico menor a PF na análise termogravimétrica, pois, esta amostra já havia perdido massa durante o tratamento térmico realizado previamente.

#### 4.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As picos de absorção que surgem nos espectros infravermelhos de argilas, minerais argilosos ou outros minerais devem-se a excitação das vibrações atômicas sempre que a radiação IV tem a mesma energia ou frequência das vibrações atômicas que correspondem quer a movimentos de translação, quer a movimentos de rotação dos átomos ou moléculas. A absorção ocorre quando as vibrações estão associadas com modificações do momento dos dipolos.

Os espectros de absorção de IV podem proporcionar muita informação sobre identificação, quantificação e aspectos estruturais dos minerais argilosos, cristalinos ou amorfos. As frequências das bandas de absorção dependem da natureza dos átomos (massa e cargas elétricas) envolvidos nas vibrações, dos seus arranjos geométricos (influencia ou interação com átomos vizinhos) e energia das ligações entre eles.

Os espectros de absorção de IV além de permitirem a identificação por serem específicos dos edifícios cristaloquímicos das diferentes espécies cristalinas, fornecem informações não obtidas através de outras técnicas analíticas, tais como DRX e ATD (GOMES, 1988).

A Fig. 8a, b, c e d mostram espectros de infravermelho das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C), respectivamente:

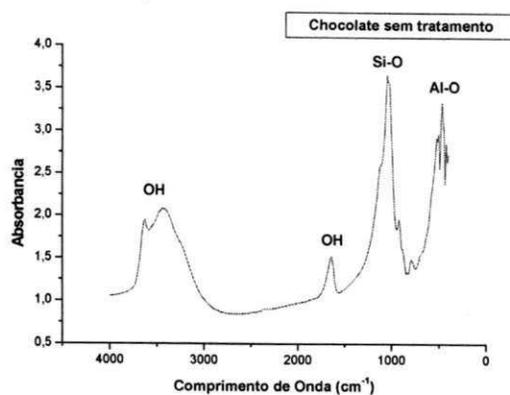


Fig. 8 (a) - Espectro de Infravermelho da argila chocolate sem tratamento.

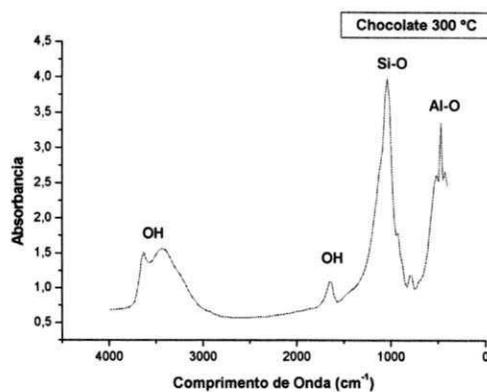


Fig. 8(b) – Espectro de Infravermelho da argila chocolate ativada termicamente à 300 °C.

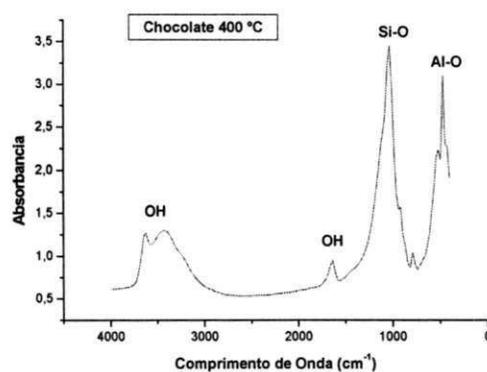


Fig. 8 (c) - Espectro de Infravermelho da argila chocolate ativada termicamente à 400 °C.

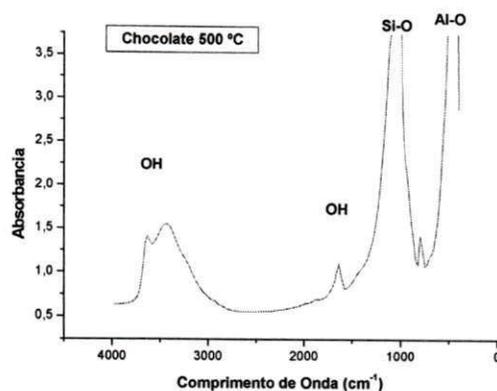


Fig. 8 (d) - Espectro de Infravermelho da argila chocolate ativada termicamente à 500 °C.

Observando os espectros de infravermelho das Figs. 7a, b, c e d da argila chocolate natural, pode-se verificar picos em  $3632\text{ cm}^{-1}$  referente à frequência de vibração dos grupos OH da montmorilonita, o pico presente a  $3435\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de H-O (estiramento) que na argila tratada termicamente diminui devido à perda de água durante o aumento de temperatura. E o pico a  $1048\text{ cm}^{-1}$  está provavelmente relacionado com as vibrações de grupos Si-O. Nas faixas de  $920\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $525\text{ cm}^{-1}$  e  $420\text{ cm}^{-1}$  observam-se os picos característicos das camadas octaédricas (KOZAC; DONKA, 2004).

Tabela 5 Atribuições das bandas espectrais na região do infravermelho para esmectita (Fonte: Duran et. al. 2007).

<i>N de onda cm<sup>-1</sup></i>	<i>Atribuições</i>
3730	OH (SiO <sub>4</sub> )
3624	OH estirando e dobrando vibração
1623	OH estirando e dobrando vibração
1057	[SiO <sub>4</sub> ] ou [AlSiO <sub>4</sub> ]
1184	[SiO <sub>4</sub> ] ou [AlSiO <sub>4</sub> ]
921	Al-OH
848	Mg-AlOH
802	SiO
521	Al-O
475	Si-O

Tabela 6 Atribuições das bandas espectrais na região do infravermelho para argila argila chocolate natural (Dados experimentais).

<i>N de onda cm<sup>-1</sup></i>	<i>Atribuições</i>
3632	OH (estiramento das ligações- SiO <sub>4</sub> )
3435	OH (estiramento das ligações)
1630	OH (estiramento das ligações)
1048	Si-O (SiO <sub>4</sub> ) ou Al-O (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); (Deformação angular)
920	Al-OH
800	Si - O (Deformação angular)
525	Al-O
420	Si - O

#### 4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados das micrografias eletrônicas de varredura das argilas chocolate: sem tratamento e ativadas termicamente (300, 400 e 500 °C) estão apresentadas na Fig. 9 - (a), (b), (c) e (d), respectivamente:

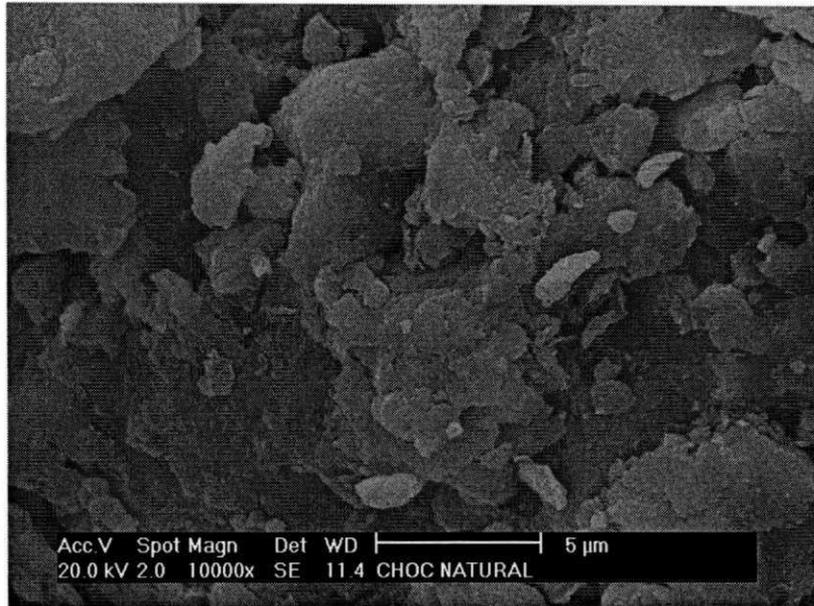


Fig. 9 (a) Micrografia da argila Chocolate sem tratamento, obtida a partir do MEV.

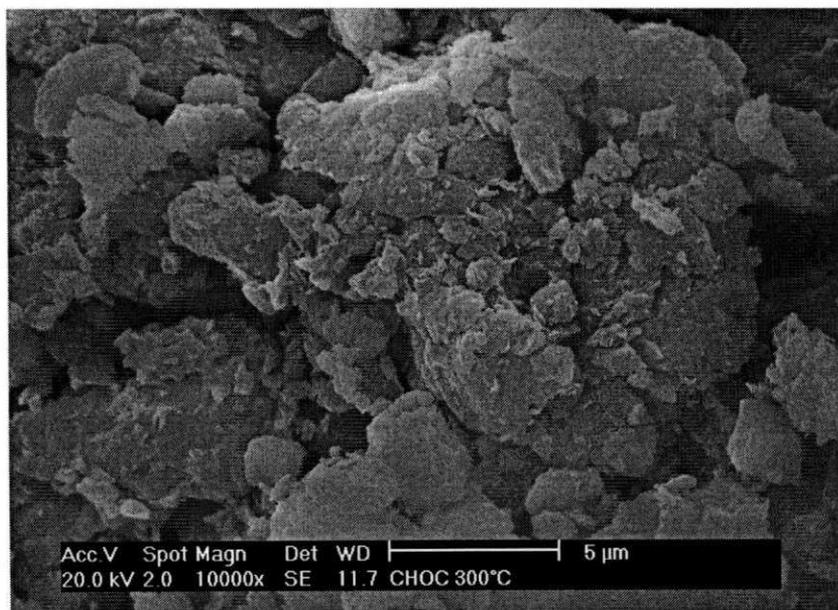


Fig. 9 (b) Micrografia da argila Chocolate ativada termicamente a 300 °C, obtida a partir do MEV.

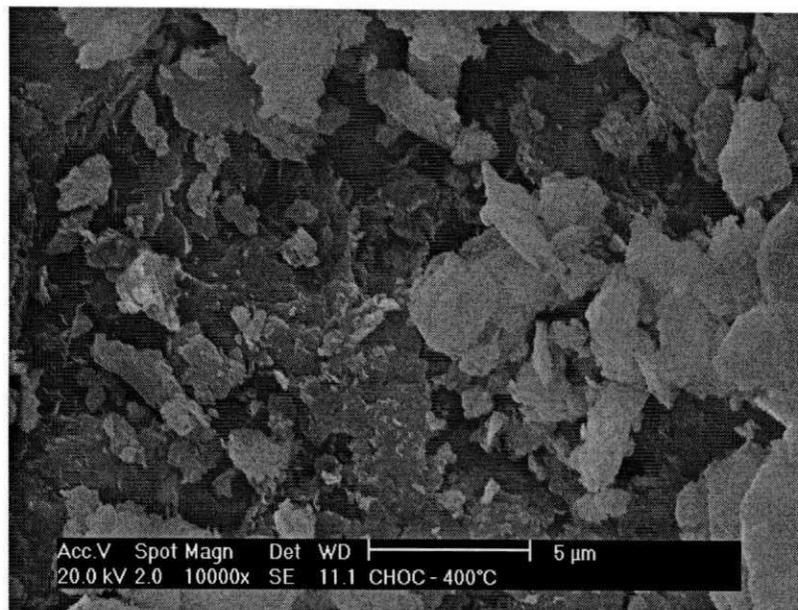


Fig. 9 (c) Micrografia da argila Chocolate ativada termicamente a 400 °C, obtida a partir do MEV.

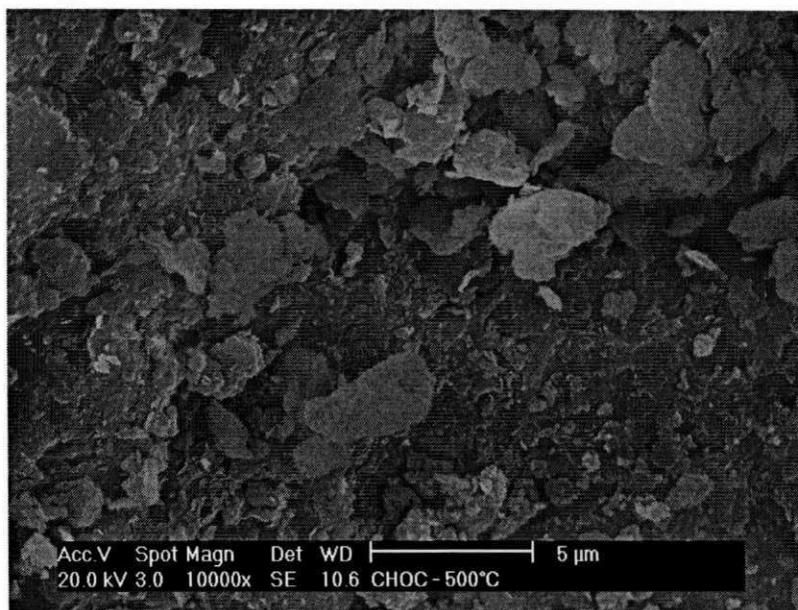


Fig. 9 (d) Micrografia da argila Chocolate ativada termicamente a 500 °C, obtida a partir do MEV

A partir das micrografias eletrônicas de varredura das argilas chocolate sem tratamento e ativadas termicamente a 300 e 400 °C verifica-se lamelas irregulares de diferentes tamanhos e presença de agregados não uniformes. É possível verificar que as amostras apresentaram morfologias semelhantes.

Na fig. 9 (d), na argila tratada a 500 °C observa-se o início de pequenas aglomerações de partículas individuais em forma de caroços compactos. Comportamento semelhante encontrado na literatura (HE. E.; MAKOVICKY, B.; OSBAECK, 2000). O que é explicado pela mudança estrutural que vem ocorrendo na argila ativada termicamente nas demais caracterizações.

#### 4.1.7 Análise estatística dos dados

Para a execução do planejamento experimental foi utilizado o planejamento fatorial  $2^3$  com três repetições no ponto central. Foi realizado um estudo da influência das combinações das variáveis, Concentração inicial da solução de níquel ( $C_0$ ), diâmetro médio de partículas ( $\bar{d}_p$ ) e temperatura do tratamento térmico ( $T_c$ ). A Tabela 7, apresenta os resultados obtidos através dos ensaios de banho finito, anteriormente propostos, em relação a combinação das variáveis e aos pontos centrais de acordo com BARROS NETO(1996). Para a elaboração da matriz de ensaio do planejamento para a remoção do metal pesado, níquel, de efluentes sintéticos utilizando como adsorvente argila chocolate, a tabela 7, também mostra as respostas do percentual de remoção (%Rem) e a quantidade útil de remoção ( $q_{eq}$ ).

Tabela 7 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial  $2^3$  incluindo os pontos centrais e as respostas de remoção de níquel pela argila chocolate.

<b>Ensaios</b>	<b>Temperatura do tratamento térmico (Tc)</b>	<b>Diâmetro médio de partícula (dp)</b>	<b>Concentração inicial (C<sub>0</sub>)</b>	<b>Percentual de remoção (% Rem)</b>	<b>Quantidade útil de remoção (q<sub>eq</sub>) mg. g<sup>-1</sup></b>
1	-	-	-	99,48	2,69
2	+	-	-	99,63	2,69
3	-	+	-	99,63	2,69
4	+	+	-	99,63	2,69
5	-	-	+	92,21	5,03
6	+	-	+	87,03	4,59
7	-	+	+	91,57	4,83
8	+	+	+	87,88	4,64
9	0	0	0	99,39	7,65
10	0	0	0	97,73	6,21
11	0	0	0	98,86	6,27

Os resultados de percentual e capacidade de remoção de níquel obtidos em sistema de banho finito, para a argila chocolate utilizando 3 variáveis: concentração inicial da solução de níquel (C<sub>0</sub>), diâmetro médio de partículas ( $\overline{dp}$ ) e temperatura do tratamento térmico (Tc), pode-se observar que a capacidade de remoção nos ensaios 2, 3 e 4, onde a concentração inicial é 30 ppm, ocorre a remoção máxima de 99,63 %, observa-se também que para a quantidade útil de remoção o melhor resultado foi obtido no ponto central, onde a reprodutibilidade foi boa para os ensaios 10 e 11, onde os valores de 6,21 e 6,27 são muito próximos, obtendo um resultado satisfatório, o melhor dos ensaios onde, 7,65 mg de níquel são removidos com 1 grama de argila chocolate tratada a 400 °C.

Pode-se concluir a partir dos dados da tabela 7 que as melhores variáveis de remoção de níquel no planejamento experimental  $2^3$  com um ponto central em triplicata, foram: Concentração inicial 60 ppm de níquel, diâmetro médio de partículas 0,567 mm e tratamento térmico a 400 °C para argila chocolate.

#### 4.1.7.1 Análise do modelo para a resposta percentual de remoção

O planejamento experimental fatorial  $2^3$  mais 3 repetições no ponto central foi analisado utilizando o software MINITAB, versão 13.1 para avaliar a regressão dos dados. O modelo quadrático foi que melhor se ajustou para a remoção do níquel em função das variáveis estudadas, sendo mostrado conforme a equação 4.1:

$$\hat{y} = B_0 + B_1C_0 + B_2Tc + B_3C_0^2 + B_4C_0*Tc \quad (4.1)$$

Onde:

- $\hat{y}$  = Variável de resposta (% Rem)
- $B_0$  = média geral
- $B_1, B_2, B_3$  e  $B_4$  = Coeficientes do modelo
- $C_0$  = concentração inicial (Ni)
- $C_0^2$  = concentração inicial quadrática
- $Tc$  = temperatura do tratamento térmico
- $Tc^2$  = temperatura do tratamento térmico quadrático
- $C_0*Tc$  = Interação entre concentração e Temperatura

A equação 4.2 mostra o modelo obtido para remoção de níquel no efluente sintético:

$$\hat{y} = 99,70 - 1,90.C_o - 4,96.T_c - 5,068.C_o^2 - 1,127.C_o*T_c \quad (4.2)$$

Segundo Montgomery e Runger (2003), para que o modelo estudado seja preditivo faz-se necessário analisar quatro aspectos:

- Regressão Significativa
- Falta de Ajuste não significativo
- Coeficiente de Determinação ( $R^2$ )
- Gráfico de distribuição de resíduos versus ordem de distribuição.

A tabela 8 mostra a análise da variância (ANOVA) para a resposta percentual de remoção (%Rem). O valor F tabelado utilizado em comparação com o F calculado foi igual a 8,89.

Tabela 8 - Análise da variância para % Rem.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Soma Quadrática ajustada	Quadrado médio Ajustado	Valor F	Valor P
Regressão	7	272,757	272,757	38,9653	243,13	0,000
Resíduos	3	0,481	10,395	0,1603	-----	-----
Falta de Ajuste	1	0,336	0,336	0,3362	4,65	0,164
Erro puro	2	0,145	0,145	0,0723	-----	-----
TOTAL	10	273,238	-----	-----	-----	-----

O percentual máximo de variação explicável é de 99,8 %  
 O percentual de variação explicável é de 99,4 % -  $R^2 = 0,994$

A tabela 8 também mostra que o percentual máximo de variação explicável pelo modelo é igual a 99,8 %. Deste total 99,4 % de variação dos dados foi explicado pelo modelo.

Para analisar a regressão significativa, faz-se necessário a realização do Teste F, que é um fator importante para observar o ajuste do modelo e testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Se verificarmos que o valor calculado de F é maior que o valor de F tabelado tem-se evidências estatísticas suficientes para acreditar na existência de uma relação entre as respostas do problema e as variáveis de entrada. MONTGOMERY & RUNGER (2003), sugerem que para que uma regressão seja não apenas significativa, mas, também útil para fins preditivos, o valor de F calculado deve ser, no mínimo, de quatro a cinco vezes o valor do F tabelado.

Obteve-se para F calculado o valor de 243,13. Comparando-o com o tabelado que é igual a 8,83 pode-se observar que F calculado é maior que F tabelado, o que implica dizer que a regressão é significativa ao nível de 95 % de confiança.

Para analisar a falta de ajuste não significativo, faz-se necessário à aplicação do Teste P, que consiste na observação do valor de P tabelado.

Na tabela 8, o valor P foi igual a 0,164. Se o valor for maior que 0,05 indica que não há falta de ajuste não significativo, eo modelo se adapta aos dados obtidos.

A tabela 8 mostra que, o valor obtido para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 0,994, este valor significa que 99,4 % dos dados são explicados pelo modelo.

A fig. 10 mostra a distribuição dos resíduos para o percentual de remoção (%Rem).

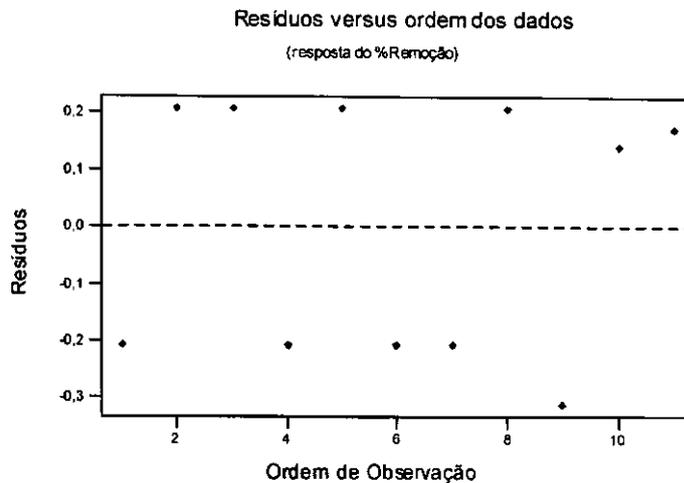


Fig. 10 – Gráfico da distribuição de resíduos.

Com base na figura 10, pode-se afirmar que o modelo ajustado (4.2) descreve-se de forma adequada os resultados experimentais. Os resíduos tiveram uma distribuição aleatória e com comportamento normal. Pode-se afirmar que não existe evidência da falta de ajuste e o modelo obtido pela regressão pode ser aceito como adequado, para a percentagem de remoção de níquel do efluente contaminado.

A Fig. 10 mostra a modelagem adequada dos resultados experimentais da variável percentual de remoção (%Rem). Na Fig. 10, pode-se observar que os resíduos encontram-se no intervalo  $(-0,3; +0,2)$ . Isto indica que os erros foram distribuídos normalmente. Segundo MONTGOMERY E ROUGER (2003), os valores residuais entre -2 e +2, indicam que os valores estão 95 % distribuídos normalmente.

A fig. 11 mostra o gráfico de superfície de resposta para a interação temperatura e concentração.

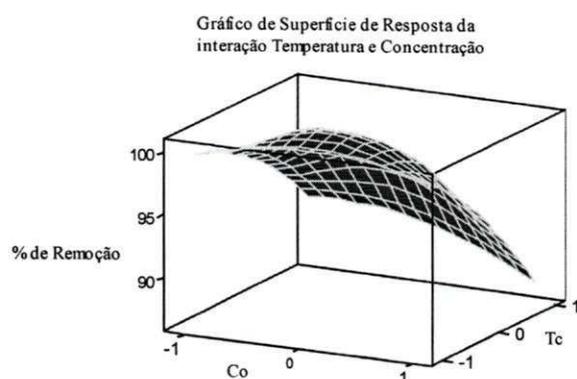


Fig. 11 – Gráfico de superfície de resposta da interação temperatura e Concentração

O gráfico da figura 11 mostra a superfície de resposta para a interação Concentração inicial e Temperatura de tratamento térmico e a resposta para o percentual de remoção de níquel. Segundo o modelo obtido (equação 4.2) a melhor significância foi para a concentração ( $C_0$ ) e para a Temperatura do tratamento térmico ( $T_c$ ).

No anexo A5 o valor da interação entre  $C_0 \times T_c$  foi significativo ao nível de 99,4 %, pois, o valor de P foi igual a 0,004.

#### 4.1.7.2 Variável resposta: quantidade útil de remoção

O modelo quadrático foi que melhor se ajustou para a quantidade útil de remoção de níquel em função das variáveis estudadas, sendo mostrado conforme a equação 4.3:

$$\hat{y} = 7,677 - 0,079.C_0 + 1,041.T_c - 3,945.C_0^2 - 0,079.C_0*T_c \quad (4.3)$$

A Tabela 9 mostra a análise da variância (ANOVA) para a resposta quantidade útil de remoção. O valor F tabelado utilizado em comparação com o F calculado foi igual a 8,89.

Tabela 9 - Análise da variância para quantidade de remoção útil (mg/g).

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Soma Quadrática ajustada	Quadrado médio Ajustado	Valor F	Valor P
Regressão	7	42,7491	42,7491	6,1070	$2.10^3$	0,000
Erro Residual	3	0,0089	0,0089	0,0030	-----	-----
Falta do Ajuste	1	0,0078	0,0078	0,0078	14,65	0,062
Puro erro	2	0,0011	0,0011	0,0005	-----	-----
TOTAL	10	42,7580	-----	-----	-----	-----

O percentual máximo de variação explicável é de 100,0 %

O percentual de variação explicável é de 99,9 % -  $R^2 = 0,999$

Foi obtido para o valor de F calculado o valor de  $2.10^3$ . Comparando-o com o valor tabelado que é igual a 8,89 podemos observar que F calculado é maior que F tabelado, o que implica dizer que a regressão é significativa ao nível de 95 % de confiança.

Analisando a falta de ajuste não significativo, foi obtido para o valor P o valor igual a 0,062 implicando em um valor superior onde  $P > 0,05$ . Portanto não há falta de ajuste não significativo para o modelo apresentado na equação 4.3.

Com relação ao coeficiente de determinação  $R^2$  pode-se concluir que a partir das respostas obtidas na tabela 9, obteve-se o percentual de variação explicável igual a 99,9 %.

A Fig. 12 mostra a distribuição dos resíduos para a quantidade útil de remoção ( $q_{eq}$ ).

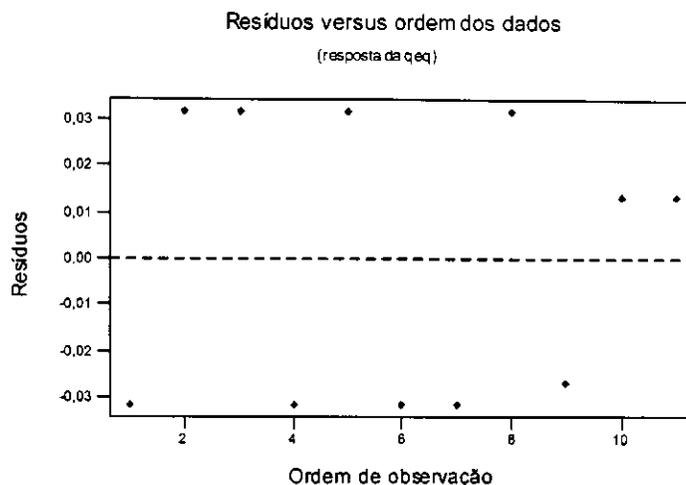


Fig. 12 – Gráfico da distribuição de resíduos.

Com base na figura 12, pode-se afirmar que o modelo ajustado (4.2) descreve-se de forma adequada os resultados experimentais. Os resíduos tiveram uma distribuição aleatória e com comportamento normal. Pode-se afirmar que não existe evidência da falta de ajuste e o modelo obtido pela regressão pode ser aceito como adequado, para a quantidade útil de remoção de níquel do efluente contaminado.

A Fig. 12 mostra a modelagem adequada dos resultados experimentais da resposta quantidade útil de remoção ( $q_{eq}$ ). Na Fig. 12, pode-se observar que os resíduos encontram-se no intervalo  $(-0,03; +0,03)$ . Isto indica que os erros foram distribuídos normalmente.

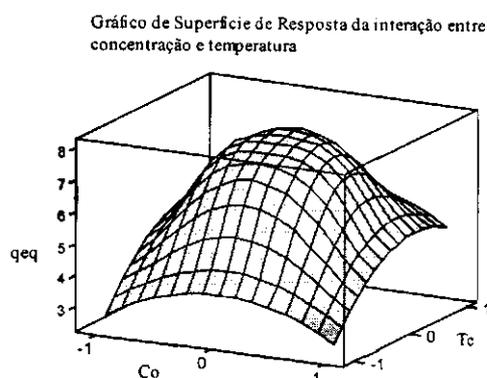


Fig. 13 – Gráfico de superfície de resposta da interação temperatura e Concentração

O gráfico da figura 13 mostra a superfície de resposta para a interação Concentração inicial e temperatura de tratamento térmico e a resposta para o percentual da quantidade de remoção útil de níquel. Segundo o modelo obtido (equação 4.3) a melhor significância foi para a  $C_0$  e para a temperatura do tratamento térmico  $T_c$ . Da mesma forma que ocorreu para a percentagem de remoção, a concentração e a temperatura de tratamento apresentaram melhor interação (Vide anexo A6). Pode-se afirmar com 97,4 % de confiança que existe as variáveis, pois, o valor de P foi igual a 0,026 (valor  $P < 0,05$ )

---

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

#### 5.1 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais permitem diversas conclusões a cerca do trabalho desenvolvido com a argila chocolate, proveniente de Boa-Vista, Estado da Paraíba.

As ativações térmicas (300 °C, 400 °C e 500 °C) à que a argila chocolate foi submetida provocaram:

- i) Alterações significativas na capacidade de troca de cátions, verificada pela adsorção do azul de metileno.
- ii) Modificações na composição química avaliada por espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva.
- iii) Mudanças significativas na estrutura da argila chocolate analisada por difração de Raios-X, aumento da distancia interplanar da esmectita e aumento do pico característico do quartzo.
- iv) Alterações nas análises térmica Diferencial e gravimétrica, quanto maior a temperatura da ativação térmica menor a quantidade da perda de massa ao fogo.
- v) Modificações nas bandas referentes a OH, observada por Espectroscopia na região do Infravermelho.

---

Os resultados mostraram ainda que o estudo realizado em banho finito com as argilas ativadas termicamente (300 °C, 400 °C e 500 °C) permitiram chegar as seguintes conclusões:

O planejamento experimental fatorial  $2^3$  com três repetições no ponto central, mostrou que o modelo quadrático ajustou-se melhor ao percentual de remoção e a quantidade útil de remoção. Os valores que tiveram maior influência na adsorção foram: temperatura do tratamento térmico de 400 °C e concentração inicial da solução de níquel de 30 ppm.

Como conclusão final, este trabalho apresenta dados para suportar a aplicabilidade da argila chocolate ativada termicamente num processo de adsorção. Os resultados comprovam que a argila é um material potencial para adsorção do níquel.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- Recomenda-se o aprofundamento nos estudos sobre as caracterizações das argilas ativadas termicamente, fazer o teste do inchamento de *Foster* e BET.
- Realizar as isotermas de equilíbrio e testes cinéticos para as melhores variáveis do planejamento experimental.
- Ajustar as isotermas de equilíbrio a modelos de adsorção clássicos com as Isotermas de Langmuir e Freundlich.
- Estudar o comportamento com concentrações iniciais e temperaturas de tratamento térmico diferentes utilizando coluna de leito fixo.
- Otimizar o processo, em função da significância dos fatores concentração e temperatura.
- Estudar o comportamento da argila chocolate utilizando metais diferentes, bem como a utilização de dois metais ao mesmo tempo.
- Utilizar efluentes reais e assim tentar compreender melhor o fenômeno adsorativo.
- Aumentar a escala do estudo de remoção de níquel com argila chocolate.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ALMEIDA NETO, A. F. **Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2ª ED. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1996.

BRASIL. Lei n. 6938, de 2 de setembro de 1981. **Dispõe sobre a Política Nacional de meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências**. Lex: Vade Mecum, São Paulo, 5ª edição, 2007.

CAILLÈRE, S.; HÉNIN, S. **Physical and chemical properties of phyllosilicates**. In: LÉVY, F. \_Ed., Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures. Reidel, the Netherlands, pp. 185–268, 1976.

CERQUEIRA, L. Lixo Domiciliar: O Desafio de Gerar Menos. **Revista Saneamento Ambiental**, junho/julho, São Paulo, 1999.

CHAGAS, A.P. **Argilas a essência da terra**. 2ª ed.: Moderna, São Paulo, 1996.

CHILINGARIAN, G. V. and VORABUTR, P. **Drilling and Drilling Fluids**. Elsevier Scientific Publish Company. Amsterdam , Oxford, New York, USA, 1981.

COSTA, R. A. S. **Remoção de Pb<sup>2+</sup> de efluente sintético utilizando zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2002.

COUTO JUNIOR, O. M.; ARIAS, J. B.; SANTOS, O. A. A. **Influência da temperatura de calcinação na redução do cromo (VI) a cromo (III)**. Anais do VI COBEC 2005.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F. **Materials Research**. 4ª ed. 211, 2001.

GÊNESIS. **Bíblia Sagrada**. Cap. 2, versículo. 7ª ed. diagramação: Sociedade Bíblica do Brasil. Série D40e, 2005.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem?**. 1ª ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. 457p. 1988.

GRIM, R.E. Propriedades das argilas: comportamento térmico. **Cerâmica** 9, 1–10, 1963.

GRIM, R.E.; KULBICKI, G. **Montmorillonite: high-temperature reactions and classification**. *Am. Miner.* 46, 1329–1369, 1961.

GUPTA, V. K.; JAIN, C. K.; ALI, I.; SHARMA, M.; SAINI, V. K. **Removal of cadmium and nickel from waster water using bagasse fly ash-a sugar industry waste**. *Water Research*, v. 37, Issue 16, p. 4038-4044, 2003.

HE, C.; E. Makovicky, B. Osbaeck, **Applied Clay Science**. 17, 141 – 161, 2000.

HOMEM, E. M., **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistemas de leito fluidizado**. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Editora: EDGAR Bücher. 5ª ed. São Paulo, SP, 1999.

MACKENZIE, R.C., CAILLÈRE, S., 1975. **Thermal analysis, DTA, TG, DTG**, In: H. van Olphen and J. J. Fripiat (eds.), *Data Handbook for Clay Materials and other Nonmetallic Minerals*, Pergamon, Oxford, p. 243,1979.

MÁRQUEZ, G. E., RIBEIRO, M.J.P.; VENTURA, J.M.; LABRINCHA, J.A. **Removal of nickel from aqueous solutions by clay-based beds**. *Ceramics International*. 30, 111-119, 2004.

MARTINS, José Pedro. Metais agravam poluição em Campinas. Sala de Imprensa. **Jornal da Unicamp**. 210ª ed., 2003. Disponível em: <[http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp\\_hoje/ju/abril2003/ju210pg03.html](http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/abril2003/ju210pg03.html)>, acesso em: abril de 2007.

---

MEIRELLES, Hely Lopes. **Direito administrativo Brasileiro**, Malheiros Editores, 1990, p.164.

MELLANBY, Kenneth. **Biologia da poluição**. Editora da Universidade de São Paulo, 1982.

MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of experiments**. United States of América. John Wiley & Sons ed. ISBN 0-471-15746-5. 1997.

MONTGOMERY, D. C; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A; Rio de Janeiro, RJ. 2003.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JUNIOR, R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford University Press, 332p. 1989.

OLIVEIRA, S. A. **Limpeza Urbana: Aspectos Sociais, Econômicos e Ambientais**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2004.

PAVAN, C. **Meio Ambiente Questão de Consciência**. Ciência Hoje, 8 (45): 68-70, 1988.

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

PORTO, J. P. P.; CORREIA, J. C. G.; RIBEIRO, R. C. C. **Utilização do Rejeito final da Remoção de Cromo por esmectita em síntese orgânica**. UFRJ. XI Jornada de Iniciação Científica CETEM, Rio de Janeiro, 2003.

ROBINSON, W. D. **The solid Waste Handbook: a practical Guide**. 1986.

RODRIGUES, M. G. F., **Characterization of chocolate smectite clay of Boa – Vista, Paraíba, Brazil by SEM, XRF and RXD**. Acta Microscópica. 9, 217 , 2000.

\_\_\_\_\_. **SEM, XRF, XRD and nitrogen adsorption characterization of red smectite clay from Boa – Vista, Paraíba, Brazil.** Acta Microscópica, 9, 219. 2000.

\_\_\_\_\_. **Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba.** Brazil Cerâmica. 156(49), 146, 2003.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. da. **Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos.** Cerâmica. v. 50, p. 190-196, 2004.

SILVA, M. L. P. **Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonítica.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

SILVA, L. R. D. da; GARLA, L. C.; **Atividade e Seletividade de Catalisadores a Base de Calcium Modificado.** Química Nova. 22, 169. 1999.

SOUSA, J. T. de; LEITE, V. D. **Tratamento e Utilização de Esgotos Domésticos na Agricultura.** Campina Grande: EDUEP, 2002.

SOUZA, N. M.; SOFFIATTI, I. H. B.; MARTELLI, M. C.; PENA, R.S.; NEVES, R.F. **Avaliação da adsorção dos íons  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em solução aquosa sobre uma alumina obtida por avaliação térmica de uma Gibbsita Bayer.** Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, 2001.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia das argilas.** 2ª ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1, 1989.

\_\_\_\_\_. **Ciência e tecnologia das argilas.** 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 2, pp. 277 – 302, 1992.

\_\_\_\_\_. **Ciência e tecnologia das argilas.** 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 3, 1992.

\_\_\_\_\_. **Tecnologia de argilas,** aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 2, 1975.

---

SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2006. Disponível em: <[http://paginas.terra.com.br/educacao/br\\_recursosminerais/fapesp\\_polu\\_camp.html](http://paginas.terra.com.br/educacao/br_recursosminerais/fapesp_polu_camp.html)>, Acesso em 10 de abril de 2007.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2 HT – 75"**, Anais do 43º congresso brasileiro de cerâmica (CD-Rom), Florianópolis – SC, 1999.

VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P. **Argilas como catalisadores industriais**. uma revisão – 1ª parte. Revista Brasileira de Eng. Química, 11, (2), 35-44, 1988.

VILLAS BOAS, R. C.; BARRETO, M. L. **Clean technologies for the mineral industries: the need of P2 solutions**. Clean technologies for the mining industry, Santiago-Chile. Sanchez, M. Vergara, F. e Castro, S. (Eds). 43, 1996.

YAVUZ, Ö; ALTUNKAYNAK, Y.; GÜZEL, F. **Water research**, 2003, 37.

ZOUBOLIS, A. I.; KYDROS, K. A.; MATIS, K. A. **Removal of toxic metal ions from solutions using industrial solid byproducts**. Separation Science and Technology, v. 27, n. 10, 83-93, 1993.

---

## REFERÊNCIAS CONSULTADAS

---

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B. BOSCHI, A. O. **A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction.** *Cerâmica*. 48 (305), 2002.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. **Estudo Comparativo entre variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista.** *Revista matéria*. v. 11, n. 1, Paraíba, 2006.

BHATTACHARYYA, Krishna G; GUPTA, Susmita Sen. **Journal of Colloid and Interface Science.** 310 (2007) 411–424.

CARRIZOSA, M. J.; CALDERON, M. J.; HERMOSIN, M. C., J. CORNEJO. Organosmectites as sorbent and carrier of herbicide benzatone. **The Science of Total Environment**, 247, 285-293, 2000.

CLARK, Kenneth. **The Potter's Manual.** London: Quarto Publishing Limited, 1992.

COOLBEK, John. **Materiales para el Ceramista.** Barcelona: Ediciones CEAC. 1ª ed. Ed: Española, 1989.

DEL RIO, D. T. **Biossorção de cádmio por leveduras Sacaromyces Cerevisiae, Dissertação de mestrado.** Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz. Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2004.

FARMER, V.C. In: OLPHEN, H. Van; FRIPIAT, J.J. (Eds.), **Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals.** Pergamon Press. Oxford, 1979.

FERREIRA, Aurélio Buarque de Holanda, 1910/1989. **Miniaurélio Século XXI Escolar**. 4ª ed. Ver. Ampliada. Rio de Janeiro, Nova Fronteira, 2000.

HAIR, M.L. **Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry**. Marcel Dekker, New York, 1967.

HAJJAJI, Mohamed; KACIM, Salah; ALAMI, Abdellah; BOUADILI, Abdelaziz El; MOUNTASSIR, Mohamed El. **Applied Clay Science**. 20 (2001) 1–12.

JACKSON, M. L.; MACKENZIE, R. C. **Chemical analysis in the quantitative mineralogical examination of clays, Soil Clay Mineralogy**, University of North Carolina press. p. 313. Raleigh, Carolina do Norte, EUA, 1964.

LAGALY, G. **Clays and Clay Minerals**. 30, 215 – 222, 1982.

LEACH, Bernard. **Manual del Ceramista**. Barcelona Editorial H. Blume. 1ª ed.: Española, 1981.

LINS, F. A. **Remoção de Níquel e Zinco Utilizando Zeólita Natural Estilbita Através do Processo de Troca Iônica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2003.

MACKENZIE, R.C., Caillère, S. **The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soils**. In: GIESEKING, J.E.\_Ed., **Soil Components. Inorganic Components 2** Springer-Verlag, Berlin, pp. 529–572, 1975.

MEIRELES, L. Os metais tóxicos e seus efeitos delitérios. Disponível em: <<http://www.fisiculturismo.com.br/artigo.php?id=168&>>, acesso em: 06 de abril de 2007.

MENA-DURAN, C.J.; SUN KOU, M. R.; LOPEZ, T.; AZAMAR-BARRIOS, J. A.; AGUILAR, D. H.; DOMINGUEZ, M. I.; ODRIUZOLA, J. A.; QUINTANA, P. **Applied Surface Science**. 253 (2007) 5762 – 5766.

A5 - Dados obtidos no software MINITAB, versão 13.1, para o percentual de remoção.

```

Welcome to Minitab, press F1 for help.

Response Surface Regression: % Rem versus Co; Dp; Tc

The following terms cannot be estimated and were removed
Dp*Dp
Tc*Tc
The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for % Rem

Term          Coef      SE Coef      T          P
Constant      99,700     0,2311     431,354   0,000   sig --> valor P <0,05
Co            -1,090     0,1415     -7,701    0,005   sig --> valor P <0,05
Dp            0,045     0,1415      0,318    0,771
Tc           -4,960     0,1415    -35,043   0,000   sig --> valor P <0,05
Co*Co        -5,068     0,2710    -18,697   0,000   sig --> valor P <0,05
Co*Dp         0,168     0,1415      1,183    0,322
Co*Tc        -1,127     0,1415     -7,966    0,004   sig --> valor P <0,05
Dp*Tc         0,007     0,1415      0,053    0,961

S = 0,4003      R-Sq = 99,8%      R-Sq(adj) = 99,4%

Modelo: Y = 99,70 - 1,90.Co - 4,96.Tc - 5,068.Co^2 - 1,127.Co*Tc

Analysis of Variance for % Rem

Source          DF      Seq SS      Adj SS      Adj MS      F          P
Regression      7        272,757     272,757     38,9653    243,13    0,000
  Linear        3        206,334     206,334     68,7779    429,15    0,000
  Square        1         56,028      56,028      56,0281    349,59    0,000
  Interaction    3         10,395      10,395       3,4650     21,62    0,016
Residual Error   3          0,481       0,481       0,1603
  Lack-of-Fit   1          0,336       0,336       0,3362      4,65    0,164
  Pure Error    2          0,145       0,145       0,0723
Total           10       273,238

```

Observation	% Rem	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	99,480	99,685	0,374	-0,205	-1,45
2	99,630	99,425	0,374	0,205	1,45
3	99,630	99,425	0,374	0,205	1,45
4	99,630	99,835	0,374	-0,205	-1,45
5	92,210	92,005	0,374	0,205	1,45
6	87,030	87,235	0,374	-0,205	-1,45
7	91,570	91,775	0,374	-0,205	-1,45
8	87,880	87,675	0,374	0,205	1,45
9	99,390	99,700	0,231	-0,310	-0,95
10	99,840	99,700	0,231	0,140	0,43
11	99,870	99,700	0,231	0,170	0,52

```

Estimated Regression Coefficients for % Rem using data in uncoded units

Term          Coef
Constant      99,7000
Co            -1,09000
Dp            0,0450000
Tc           -4,96000
Co*Co        -5,06750
Co*Dp         0,167500
Co*Tc        -1,12750
Dp*Tc         0,00750000

```

**Normplot of Residuals for % Rem**

**Residuals vs Fits for % Rem**

---

**11/12/2007 21:43:06**

---

Welcome to Minitab, press F1 for help.  
 Retrieving project from file: C:\Arquivos de programas\MTBWIN\Data\Waleska Modelo Final %Rem.MPJ

---

**12/12/2007 05:31:24**

---

Welcome to Minitab, press F1 for help.  
 Retrieving project from file: C:\DOCUME~1\MICRO1~1\DESKTOP\WALESKA MODELO FINAL %REM.MPJ  
 \* NOTE \* Grid is irregular.

**SurfacePlot % Rem \* Co \* Dp**

A6 - Dados obtidos no software MINITAB, versão 13.1, para a quantidade de remoção útil.

Welcome to Minitab, press F1 for help.

**Response Surface Regression: qeq versus Co; Dp; Tc**

The following terms cannot be estimated and were removed  
 Dp\*Dp  
 Tc\*Tc  
 The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for qeq

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	7,677	0,03141	244,404	0,000
Co	-0,079	0,01923	-4,094	0,026
Dp	-0,019	0,01923	-0,975	0,402
Tc	1,041	0,01923	54,135	0,000
Co*Co	-3,945	0,03683	-107,122	0,000
Co*Dp	0,031	0,01923	1,625	0,203
Co*Tc	-0,079	0,01923	-4,094	0,026
Dp*Tc	-0,019	0,01923	-0,975	0,402

S = 0,05440      R-Sq = 100,0%      R-Sq(adj) = 99,9%

Modelo:  $Y = 7,677 - 0,079.Co + 1.041.Tc - 3,945.Co^2 - 0,079.Co*Tc$

Analysis of Variance for qeq

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	7	42,7491	42,7491	6,1070	2E+03	0,000
Linear	3	8,7260	8,7260	2,9087	982,75	0,000
Square	1	33,9629	33,9629	33,9629	1E+04	0,000
Interaction	3	0,0602	0,0602	0,0201	6,78	0,075
Residual Error	3	0,0089	0,0089	0,0030		
Lack-of-Fit	1	0,0078	0,0078	0,0078	14,65	0,062

Pure Error	2	0,0011	0,0011	0,0005	
Total	10	42,7580			
Observation	qe	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	2,690	2,721	0,051	-0,031	-1,62
2	2,690	2,659	0,051	0,031	1,62
3	2,690	2,659	0,051	0,031	1,62
4	2,690	2,721	0,051	-0,031	-1,62
5	5,030	4,999	0,051	0,031	1,62
6	4,590	4,621	0,051	-0,031	-1,62
7	4,830	4,861	0,051	-0,031	-1,62
8	4,640	4,609	0,051	0,031	1,62
9	7,650	7,677	0,031	-0,027	-0,60
10	7,690	7,677	0,031	0,013	0,30
11	7,690	7,677	0,031	0,013	0,30

Estimated Regression Coefficients for qe using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	7,67667
Co	-0,0787500
Dp	-0,0187500
Tc	1,04125
Co*Co	-3,94542
Co*Dp	0,0312500
Co*Tc	-0,0787500
Dp*Tc	-0,0187500

### Normplot of Residuals for qe

### Residuals vs Fits for qe

Saving file as: C:\Documents and Settings\Micro 1\Desktop\Waleska Modelo Final qe.MPJ

12/12/2007 06:11:42

Welcome to Minitab, press F1 for help.

Retrieving project from file: C:\DOCUME~1\MICRO1~1\DESKTOP\WALESKA MODELO FINAL QEQ.MPJ

\* NOTE \* Grid is irregular.

### SurfacePlot qe \* Co \* Tc