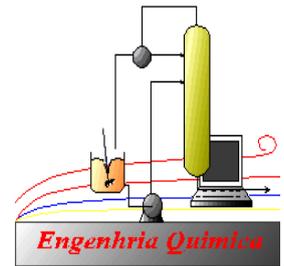




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA - UAEQ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. QUÍMICA - PPGEQ



## REMOÇÃO DE CROMO PROVENIENTE DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO ARGILAS ORGANOFÍLICAS

**SHÂMIA BORBOREMA CABRAL**

Campina Grande – PB

Setembro – 2008

SHÂMIA BORBOREMA CABRAL

**REMOÇÃO DE CROMO PROVENIENTE DE EFLUENTES  
SINTÉTICOS UTILIZANDO ARGILAS ORGANOFÍLICAS**

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 Mestre.

Área de Concentração: **Recursos Regionais e Meio Ambiente**

Orientadora: **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)**

Campina Grande – PB

Setembro – 2008

SHÂMIA BORBOREMA CABRAL

REMOÇÃO DE CROMO PROVENIENTE DE EFLUENTES  
SINTÉTICOS UTILIZANDO ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Dissertação apresentada ao Programa de

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

Universidade Federal de Campina Grande.

em cumprimento das exigências para

C117r

2008

Cabral, Shâmia Borborema.

Remoção de cromo proveniente de efluentes sintéticos utilizando argilas organofílicas / Shâmia Borborema Cabral. — Campina Grande, 2008.

96f. : il. color

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

Referências.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

1. Argila Bentonita. 2. Argila Organofílica. 3. Cromo. 4. Remoção de Cromo. I. Título.

Área de Meio Ambiente CDU-032.61 (043)

Orientadora: Prof. Dr. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAB/CCT/UFCG)

Campina Grande – PB

Setembro – 2008

SHÂMIA BORBOREMA CABRAL



**REMOÇÃO DE CROMO PROVENIENTE DE EFLUENTES  
SINTÉTICOS UTILIZANDO ARGILAS ORGANOFÍLICAS**

DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: 30 / 09 / 2008

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues  
(Orientadora – UAEQ/CCT/UFCG)

---

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz  
(Examinador externo – DEQ/EPUSP)

---

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito  
(Examinador interno – UAEQ/CCT/UFCG)

Campina Grande – PB

Setembro – 2008

*Dedico ao meu filho Nicolas, motivo de incentivo em todos os dias de minha vida e a quem tenho o mais verdadeiro e imenso amor.*

*Dedico à grande mulher Cíntia, minha mãe, a que sempre me acolheu e me amou, ao meu pai Maurício, o homem do coração mais puro que tive o privilégio de conhecer, e aos meus irmãos Grázia, Thiago e Kaio.*

*Dedico ao meu companheiro e grande amigo Paulo Eduardo, pelo carinho, compreensão e incentivo, mesmo nos momentos difíceis.*

*Amo muito todos vocês!*

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pela confiança, dedicação, competência e excelente orientação prestada durante o período de elaboração desta dissertação.

Aos membros da banca examinadora, pela disposição e correções indispensáveis a este trabalho.

Aos meus pais queridos, Maurício e Cíntia, que por nenhum momento me desampararam.

Aos meus irmãos, Grázia, Thiago e Kaio, pelo carinho.

Ao meu filho maravilhoso Nicolas, a quem amo mais que tudo.

Ao meu companheiro Paulo Eduardo, pela cumplicidade e carinho em todos os momentos.

Aos amigos de graduação, em especial a Humberto Freitas, Patrícia Sampaio e Rodrigo Moura, grandes amigos.

Aos amigos de mestrado, em especial ao grupo do meio ambiente, Lívia, Patrícia, Walesca e Simone, pelo companheirismo.

As amigas de sempre, Thaíse Nogueira e Ana Paula Trindade, por estarem sempre na torcida.

Aos professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, em especial, ao prof. Dr. André Fiquene, pela disponibilidade e ensinamentos prestados.

A coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo profissionalismo e dedicação aos alunos.

A todos que fazem parte do Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), pelo companheirismo.

Ao Laboratório de Engenharia de Materiais (LEMa) da Universidade Federal de Campina Grande, na pessoa de Bianca Sousa, pelas análises concedidas.

Ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), na pessoa de Kleber Pereira, pela simpatia e disponibilidade.

A CAPES, pelo auxílio financeiro.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização desta pesquisa.

*“Tudo o que somos é resultado do que pensamos.”*

*Buda*

## RESUMO

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados por metais pesados, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimulam pesquisas nesta área. Em particular, o cromo vem se destacando pela larga utilização em diversos setores industriais. Em amostras ambientais, o cromo ocorre principalmente como cromo trivalente  $\text{Cr}^{3+}$  e cromo hexavalente  $\text{Cr}^{6+}$ . Vários tipos de sorventes vêm sendo estudados visando atenuar a contaminação de áreas por íons metálicos. A proposta dessa pesquisa foi utilizar as argilas: Verde-Lodo sem tratamento e organofílica como adsorventes, para tratar soluções sintéticas de cromo trivalente. Este trabalho foi realizado em duas etapas, a 1ª etapa consistiu em preparar a argila Verde-Lodo organofílica, partindo-se da argila Verde-lodo sem tratamento e do sal quaternário de amônio (brometo de cetiltrimetilamônio). Os materiais obtidos foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG), teste de Inchamento de Foster e teste de Capacidade de Adsorção. Os resultados indicam que foram obtidos materiais organofílicos e que os mesmos apresentaram capacidade de adsorção nos solventes orgânicos testados. A 2ª parte teve por finalidade avaliar a remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  em solução preparada em laboratório utilizando-se um sistema de banho finito e tendo como adsorventes as argilas: Verde-Lodo sem tratamento e organofílica. Os ensaios em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial completo  $2^3$  com 3 experimentos no ponto central utilizando o Software Minitab 13.0, avaliando-se a influência dos fatores escolhidos: agitação mecânica variando de 150 a 250 rpm; potencial hidrogeniônico variando de 3,0 a 5,0 e concentração inicial de cromo variando de 10 a 70 ppm, em relação as variáveis de respostas: porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ). Os resultados finais após tratamento estatístico mostraram que, de forma geral, a argila Verde-Lodo sem tratamento apresentou maior eficiência na remoção de cromo, quando comparada a argila Verde-Lodo organofílica.

**Palavras-chave:** Argila Bentonita, Argila Organofílica, Cromo, Remoção de Cromo.

## ABSTRACT

Serious environmental impacts consequence of the increasingly high rates of industrial wastewater disposal containing large amounts of heavy metals along with more strict environmental regulations have stimulate a myriad of promising papers in this field. Particularly, chromium removal has called for important researches due to its large use in processing plants throughout the globe. In wastewater samples chromium has been found basically in the form trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) and hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Several kinds of solvents have been tested so as to reduce the contamination of areas infested with such metals. This work proposes the use of untreated and organophilic green-slit clays as adsorbents for the treatment of synthetic solutions containing  $\text{Cr}^{3+}$ . This work was carried out in two stages: The first stage consisted of preparing an organophilic green-slit clay sample by combining the Verde-Lodo clay untreated and quaternary ammonium salt (cetyltrimethylammonium bromide). The composites were characterized by X-rays Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis (ATD / ATG), puffup Foster test and adsorption capacity test. The results showed that the organophilic green-slit clay was indeed obtained and that they were able to absorb the organic solvents tested. The second part intended to assess the removal of  $\text{Cr}^{3+}$  in a solution sample using the finite bath technique, and taking the untreated and organophilic green-slit clays as adsorbents. Finite bath tests were conducted in accordance with a full  $2^3$  factorial design factorial with three experiments in central point using the Software Minitab 13.0. The input variables consisted of stirring from 150 to 250 rpm; pH ranging from 3.0 to 5.0; and initial concentration of chromium within 10 and 70 ppm. The output variables were chosen as removal of chromium (% Rem) and net chromium removal ( $q_{\text{eq}}$ ). Statistical treatment of the resulting data showed that, in general, the untreated green-slit clay performs better than the organophilic green-slit clay in terms of chromium removal.

**Keywords:** Bentonite Clay, Organophilic Clay, Chromium, Removal of Chromium.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	1
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	2
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	3
<b>LISTA DE GRÁFICOS</b> .....	4
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	5
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	11
2.1. Argilas .....	11
2.1.1. Argilominerais .....	13
2.1.2. Aplicações Industriais das Argilas .....	16
2.1.3. Argilas Bentonitas .....	17
2.1.4. Classificação das Argilas Bentonitas .....	20
2.1.5. Ocorrências de Bentonitas no Brasil .....	21
2.2. Argilas Organofílicas .....	23
2.2.1. Sais Quaternários de Amônio .....	26
2.3. Metais Pesados .....	28
2.3.1. Cromo .....	30
2.3.2. Remoção de Cromo .....	32
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	35
3.1. Preparação da Argila Organofílica .....	35
3.1.1. Método .....	36
3.1.1.1. Método Direto .....	37
3.2. Caracterização das Argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica .....	38
3.2.1. Difração de Raios-X (DRX) .....	39
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	39
3.2.3. Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG) .....	40
3.2.4. Inchamento de Foster .....	40
3.2.5. Capacidade de Adsorção .....	42
3.3. Ensaio de Banho Finito .....	43
3.3.1. Preparação das Soluções .....	43

3.3.2. Planejamento Experimental .....	43
3.3.3. Realização dos Ensaios de Banho Finito .....	46
3.4. Determinação da Quantidade de Cromo .....	48
3.5. Análise Estatística dos Dados .....	49
3.5.1. Valor P e Análise de Variância (ANOVA) .....	49
3.5.2. Modelo: Fatorial 2 <sup>3</sup> com Ponto Central .....	51
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
4.1. Difração de Raios – X (DRX) .....	53
4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	56
4.3. Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG) .....	57
4.4. Inchamento de Foster .....	59
4.5. Capacidade de Adsorção .....	63
4.6. Porcentagem (% Rem) e Quantidade Útil de Remoção de Cromo (q <sub>eq</sub> ) .....	65
4.6.1. Análise estatística dos dados quando a argila Verde-Lodo sem tratamento foi utilizada como adsorvente .....	66
4.6.1.1. Porcentagem de remoção de cromo (% Rem) .....	66
4.6.1.2. Quantidade útil de remoção de cromo (q <sub>eq</sub> ) .....	69
4.6.2. Análise estatística dos dados quando a argila Verde-Lodo organofílica foi utilizada como adsorvente .....	72
4.6.2.1. Porcentagem de remoção de cromo (% Rem) .....	72
4.6.2.2. Quantidade útil de remoção de cromo (q <sub>eq</sub> ) .....	74
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>78</b>
5.1. Conclusões .....	78
5.2. Sugestões para Pesquisas Futuras .....	81
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>82</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 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 .....	14
FIGURA 2	Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros .....	15
FIGURA 3	Diagrama esquemático da estrutura dos argilominerais esmectíticos	19
FIGURA 4	Estrutura de uma bentonita que expande .....	20
FIGURA 5	Estrutura de uma bentonita que não expande .....	21
FIGURA 6	Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) Esquema de estrutura de argila sódica; e (c) Esquema de argila organofílica .....	24
FIGURA 7	Hidrofilicidade e Hidrofobicidade da argila esmectítica sódica e da organofílica .....	25
FIGURA 8	Diagrama esquemático referente à preparação de argilas organofílicas pelo método direto .....	38
FIGURA 9	Inchamento de Foster da argila Verde-Lodo organofílica nos solventes: tolueno, diesel e gasolina (sem agitação) .....	41
FIGURA 10	Equipamento shaker com controle de agitação .....	48
FIGURA 11	Difratograma da argila Verde-Lodo sem tratamento .....	53
FIGURA 12	Difratograma da argila Verde-Lodo organofílica .....	54
FIGURA 13	Micrografia da argila sem tratamento ampliada 800X .....	56
FIGURA 14	Micrografia da argila organofílica ampliada 800X .....	56
FIGURA 15	Curvas de ATD e TG referentes a argila Verde-Lodo sem tratamento	57
FIGURA 16	Curvas de ATD e TG referentes a argila Verde-Lodo organofílica .....	58

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Níveis reais e codificados dos fatores do planejamento fatorial $2^3$ incluindo os pontos centrais .....	45
TABELA 2	Matriz do planejamento fatorial $2^3$ incluindo os pontos centrais .....	46
TABELA 3	Resultados das análises de DRX referentes às argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica .....	55
TABELA 4	Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster .....	60
TABELA 5	Resultados numéricos obtidos para o teste de Inchamento de Foster utilizando a argila Verde-Lodo organofílica em solventes orgânicos ..	61
TABELA 6	Dados de adsorção para as argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica .....	63
TABELA 7	Resultados obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) referente à argila Verde-lodo sem tratamento .....	66
TABELA 8	Análise de Variância (ANOVA) para porcentagem de remoção de cromo referente à argila Verde-lodo sem tratamento .....	67
TABELA 9	Resultados obtidos para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente à argila Verde-lodo sem tratamento .....	69
TABELA 10	Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente à argila Verde-lodo sem tratamento .....	70
TABELA 11	Resultados obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) referente à argila Verde-Lodo organofílica .....	73
TABELA 12	Análise de Variância (ANOVA) para porcentagem de remoção de cromo referente à argila Verde-Lodo organofílica .....	73
TABELA 13	Resultados obtidos para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente à argila Verde-Lodo organofílica .....	75
TABELA 14	Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente à argila Verde-Lodo organofílica .....	75

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1	Pesquisas desenvolvidas no LABNOV .....	8
QUADRO 2	Empresas beneficiadoras de bentonita na Paraíba .....	22
QUADRO 3	Principais poluentes de despejos industriais .....	29
QUADRO 4	Análise de variância (ANOVA) para três fatores .....	50

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1	Inchamento de Foster utilizando a argila Verde-Lodo organofílica (sem e com agitação) em solventes orgânicos .....	60
GRÁFICO 2	Capacidade de adsorção das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica .....	64
GRÁFICO 3	Superfície de resposta (% Rem) para a interação $A_m$ x pH (argila sem tratamento) .....	68
GRÁFICO 4	Superfície de resposta (% Rem) para a interação $A_m$ x $C_o$ (argila sem tratamento) .....	68
GRÁFICO 5	Superfície de resposta (% Rem) para a interação pH x $C_o$ (argila sem tratamento) .....	69
GRÁFICO 6	Superfície de resposta ( $q_{eq}$ ) para a interação $A_m$ x pH (argila sem tratamento) .....	71
GRÁFICO 7	Superfície de resposta ( $q_{eq}$ ) para a interação $A_m$ x $C_o$ (argila sem tratamento) .....	71
GRÁFICO 8	Superfície de resposta ( $q_{eq}$ ) para a interação pH x $C_o$ (argila sem tratamento) .....	72
GRÁFICO 9	Superfície de resposta ( $q_{eq}$ ) para a interação pH x $C_o$ (argila organofílica) .....	77

# 1. INTRODUÇÃO

---

Atualmente, um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação das águas através de efluentes industriais com concentrações de metais pesados acima do estabelecido pela Legislação vigente. Quando essa concentração excede o valor permitido, podem ocorrer vários efeitos toxicológicos para o meio ambiente, inclusive à saúde humana. Por este motivo é muito importante a utilização de processos de tratamento para reduzir ou eliminar metais como mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, cromo e outros presentes em efluentes industriais. Dentre os vários processos existentes, o da adsorção apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados (LINS, 2003).

A conscientização e o interesse da população a respeito da poluição por metais pesados, que causam problemas à saúde pública e à qualidade ambiental, têm levado os órgãos governamentais a conduzir, nos últimos anos, o estabelecimento de limites rígidos e níveis ambientais aceitáveis desses poluentes (HAITAIO *et al.*, 2004).

Dentre os metais pesados, o elemento cromo vem despertando interesse de estudo devido a sua ação tóxica sobre os sistemas biológicos. Os desempenhos e efeitos bioquímicos do cromo são estritamente dependentes do seu estado de oxidação. As espécies de Cr (III) e Cr (VI) entram no ambiente devido aos efluentes descartados nas indústrias químicas, de curtimento, aço, eletroplatação, tintas oxidantes, das torres de resfriamento de água e de lixiviação de aterros sanitários. O metal também pode entrar no sistema de água potável, oriundo de inibidores de corrosão usados nos tanques de água ou por contaminação da água subterrânea. Independente do estado de oxidação, o cromo pode chegar a afetar a saúde, quando em concentrações suficientemente altas, acima do limite permitido para descarte. Embora o cromo (III) seja menos tóxico que o cromo (VI), este pode ser facilmente oxidado gerando os mesmos problemas do cromo (VI) (GASPAR, 2003).

Como resultado destes efeitos nocivos, o nível de cromo total dos efluentes é estritamente regulado em muitos países (YUN *et al.*, 2001). De acordo com a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, descrita através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o valor máximo permitido de cromo total lançado através de efluentes ao meio ambiente é de 0,5 mg/L. No caso de empreendimentos de significativo impacto, o órgão ambiental competente exigirá, nos processos de licenciamento ou de sua renovação, a apresentação de estudo de capacidade de suporte de carga do corpo de água receptor, não ocasionando a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência (CONAMA, 2005).

Os métodos tradicionais para tratamentos de efluentes contendo íons de metais pesados são a precipitação química ou flotação. Embora esses métodos sejam de baixo custo e simplicidade operacional, a baixa seletividade, capacidade limitada e formação de um lodo de elevada periculosidade faz com que novas tecnologias venham sendo desenvolvidas. Desta forma, diversos materiais sorventes não convencionais têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de contaminantes orgânicos e íons de soluções aquosas. Esses sorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial (LEON *et al.*, 2001).

O estudo de argilas como adsorventes, por sua vez, ganha cada vez mais espaço nas pesquisas acadêmicas por se apresentar como um material de baixo custo, abundante no país e com boa capacidade de remoção.

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

Bentonita é uma rocha com argilominerais do grupo da esmectita. As argilas esmectíticas, caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca catiônica e também por apresentarem uma intensa expansão quando estão em suspensão. São materiais importantes para as indústrias, encontrados em abundância na natureza e, portanto, apresentam baixo custo (SOUZA SANTOS, 1989). As argilas esmectíticas formam diversos complexos com substâncias orgânicas. Desses complexos, os que tem encontrado maior uso são as argilas organofílicas.

As argilas organofílicas são obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Elas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente utilizadas na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina, como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, no refino de petróleo e em revestimento de aterros (VALENZUELA-DÍAZ, 2001).

O presente trabalho faz parte de uma série de pesquisas que vem sendo estudadas no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à unidade acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG), visando a preparação argilas organofílicas e suas potencialidades na remoção de metais pesados. O QUADRO 1 apresenta algumas dessas pesquisas.

**QUADRO 1 – Pesquisas desenvolvidas no LABNOV.**

<b>Título do Trabalho</b>	<b>Autor (es)</b>	<b>Ano</b>
Remoção de Pb <sup>2+</sup> de efluente sintético utilizando zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural.	COSTA, R. A. S.	2002
Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba.	PEREIRA, K. R. O.	2003
Argila verde-claro, efeito da temperatura na estrutura: caracterização por DRX.	SILVA <i>et al.</i>	2004
Caracterização da argila bentonítica submetida a tratamentos térmicos e químicos por FRX, DRX e ATD.	SILVA <i>et al.</i>	2004
Síntese de uma argila organofílica a partir da argila choco-bofe proveniente da cidade de Boa-Vista.	SOUSA <i>et al.</i>	2004
Obtenção e caracterização de argilas organofílicas a partir de diferentes sais quaternários de amônio.	SOUSA <i>et al.</i>	2004
Remoção de metal pesado (Ni) de efluente sintético por argila.	SILVA <i>et al.</i>	2004
Obtenção e caracterização de bentonita organofílica partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba.	OLIVEIRA <i>et al.</i>	2004
Comparação no uso de 2 métodos para obtenção de argilas organofílicas.	OLIVEIRA <i>et al.</i>	2004
Avaliação da remoção de níquel e zinco pela argila nacional.	SEBOK <i>et al.</i>	2004
Estudo comparativo entre argilas organofílicas preparadas a partir de esmectitas visando sua utilização na indústria de petróleo.	SILVA <i>et al.</i>	2004
Preparação de argilas organofílicas usando uma bentonita verde claro e de um sal quaternário de amônio (CTMA).	GONZAGA <i>et al.</i>	2004
Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonítica.	SILVA, M. L. P.	2005
Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise.	PEREIRA <i>et al.</i>	2006

(cont.)

Estudo das propriedades cerâmicas de argilas paraibanas- Bentonitas Chocolate e Aço I.	PEREIRA <i>et al.</i>	2006
Caracterização de argila organofílica visando seu uso na separação óleo/água.	ALMEIDA NETO <i>et al.</i>	2006
Caracterização de argila bentonítica para remoção de cátions Cr <sup>3+</sup> .	ALMEIDA NETO <i>et al.</i>	2006
Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry.	GONZAGA <i>et al.</i>	2007
Síntese e caracterização de argilas organofílicas: Comparação no uso de dois métodos.	PEREIRA <i>et al.</i>	2007
Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio.	SILVA <i>et al.</i>	2007
Processo de remoção de zinco em efluente sintético utilizando a argila sódica de Wyoming.	SOUSA <i>et al.</i>	2007
Preparação de argila organofílica a partir de bentonitas do estado da Paraíba.	GONZAGA <i>et al.</i>	2007
Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo.	ALMEIDA NETO, A. F.	2007
Mistura de Bentonitas na remoção de cobre em colunas de leito poroso.	ALMEIDA NETO <i>et al.</i>	2007
Remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila nacional.	VILAR, W. C. T	2007
Preparação da argila organofílica verde-lodo visando sua aplicação na adsorção de derivados de petróleo.	CABRAL <i>et al.</i>	2008
Remoção de níquel a partir da argila chocolate ativada termicamente em sistema de banho finito.	VILAR <i>et al.</i>	2008
Preparação de argila organofílica destinada à utilização de adsorvente de derivados de petróleo.	RODRIGUES <i>et al.</i>	2008
Remoção de Chumbo (Pb <sup>2+</sup> ) utilizando argila nacional como adsorvente.	SOUZA <i>et al.</i>	2008
Estudo da remoção de metais pesados (zinco) utilizando argila nacional como adsorvente.	VASCONCELOS <i>et.al.</i>	2008

Portanto, o objetivo geral deste trabalho é contribuir com o estudo das argilas organofílicas, preparadas a partir da argila Verde-Lodo nacional, fornecida pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda. destinadas à remoção de cromo (III) proveniente de efluentes sintéticos.

Tendo como objetivos específicos:

- Preparar a argila organofílica, partindo-se da argila Verde-Lodo sem tratamento, utilizando como sal quaternário de amônio o brometo de cetiltrimetilamônio através do método direto.
- Caracterizar as argilas Verde-Lodo (sem tratamento e organofílica) através das técnicas: Difração de Raios-X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG); Inchamento de Foster e Capacidade de Adsorção.
- Realizar ensaios em um sistema de banho finito, de acordo com as condições fornecidas pelo planejamento experimental fatorial completo  $2^3$  com três experimentos no ponto central utilizando o Software Minitab 13.0.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1. Argilas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente, são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa-se ainda o nome argila a um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores (SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio componentes de rochas, quer de origem magmática, metamórficas ou sedimentares. Os silicatos de alumínio mais abundantes são os feldspatos e as micas. É principalmente da decomposição desses minerais que resultam as grandes massas de argila que cobrem a superfície do solo e enchem as depressões dos terrenos (ABREU, 1973).

Os minerais constituintes das argilas são denominados de argilominerais. Assim, os argilominerais são geralmente constituintes de algumas argilas especiais (que recebem nomes específicos como caulim e bentonita), também chamadas “argilas industriais”, são matérias-primas para alguns segmentos das Indústrias de Processamento Químico e também são objeto de estudo da Engenharia Química e da Ciência e Tecnologia dos Materiais (VALENZUELA-DIAZ *et al.*, 1992).

Segundo Souza Santos (1975) as argilas são caracterizadas por:

- Serem constituídas por argilominerais, geralmente cristalinos, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita,

gibbsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

- Possuir elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de 2  $\mu\text{m}$ .
- Quando pulverizadas e umedecidas, tornam-se plásticas e após secagem são duras e rígidas e após queima (superior a 1000°C) adquirem dureza de aço.
- Possuir capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g de argila.

A argila é um material que tem a habilidade para demonstrar grande plasticidade após ter sido molhada. Em geral revelam propriedades adsorptivas, de hidratação, capacidade de troca iônica entre outras. A argila possui uma granulação fina, e possui matéria inorgânica em sua composição como: a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), além de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnésio ( $\text{MgO}$ ), cálcio ( $\text{CaO}$ ), sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (RODRIGUES, 2000).

Desde os primeiros tempos da história do homem, a argila sob a forma de lama ou sob a forma de tijolos de lama, misturada com folhas e seca ao sol, tem sido usada na construção de habitações (GOMES, 1988) e na manufatura de vasos, estatuetas e outros artefatos (CHRISTIDIS *et al.*, 1997). Atualmente, em praticamente todos os campos industriais, as argilas são utilizadas nos processos de fabricação ou servem como matérias-primas fundamentais ou alternativas (VALENZUELA-DIAZ *et al.*, 1992).

Nos últimos cinqüenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes, não somente das argilas como dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também muito estudadas (LUNA, 1999). Diversas argilas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de troca para vários metais pesados e, por esta razão, estão sendo estudadas para remoção

dos mesmos de efluentes industriais e para recuperação de metais preciosos e/ou semi-preciosos (VIRAGHAVAN *et al.*, 1994).

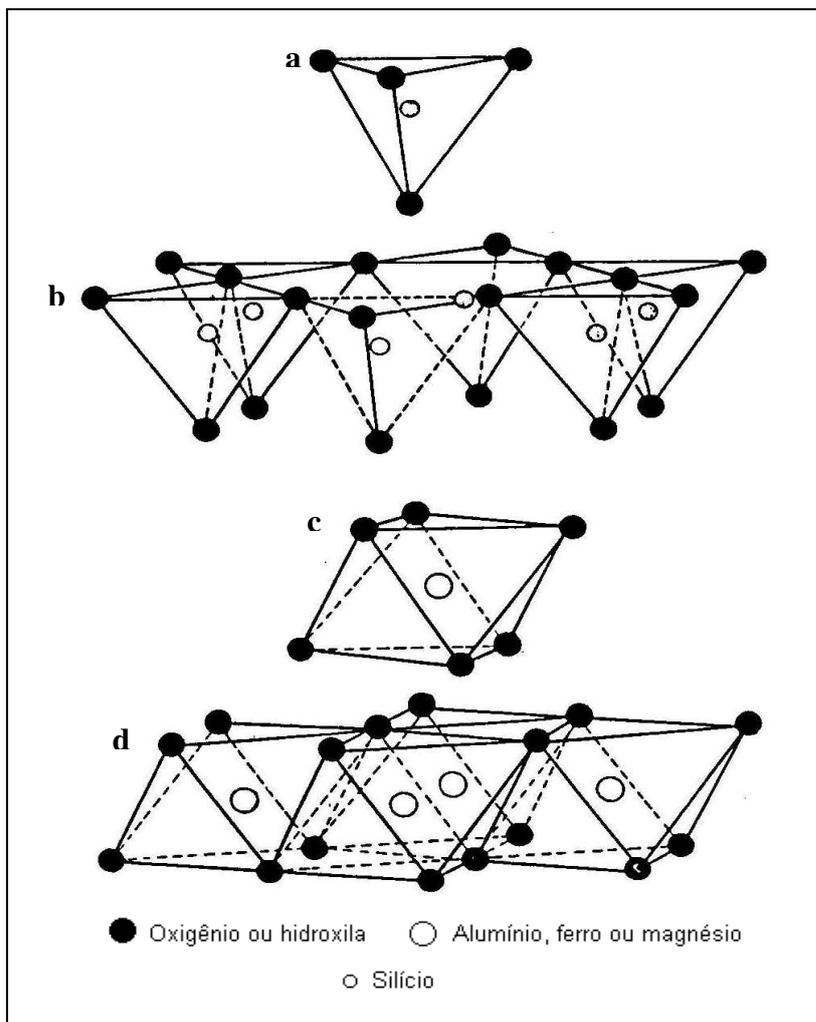
As argilas são empregadas numa série de produtos acabados, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, etc. (SOUZA *et al.*, 2000). Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (MELO *et al.*, 2000).

Segundo Gomes (1988) o termo argila, é de fato, utilizado com vários sentidos: para o ceramista, a argila é um material natural que quando misturado com água, em quantidade adequada, se converte numa pasta plástica; para o petrologista, a argila é um agregado de partículas minerais muito finas e não identificáveis ao olho nu; para o mineralogista, a argila designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados argilominerais que são silicatos hidratados em que podem participar cátions Al, Fe, Mg, K, entre outros, apresentando uma granulometria muito fina.

### **2.1.1. Argilominerais**

Argilominerais são os minerais constituintes das argilas, geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos. Após moagem, formam com água uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após a secagem ou após a queima (SOUZA SANTOS, 1989).

As camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos (FIG. 1): de tetraedros ou de octaedros. Na folha de tetraedros, FIG. 1(b), o cátion dominante é o  $\text{Si}^{4+}$ , mas o  $\text{Al}^{3+}$  o substitui freqüentemente e o  $\text{Fe}^{3+}$  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:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (MOORE *et al*, 1989).



**FIGURA 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.

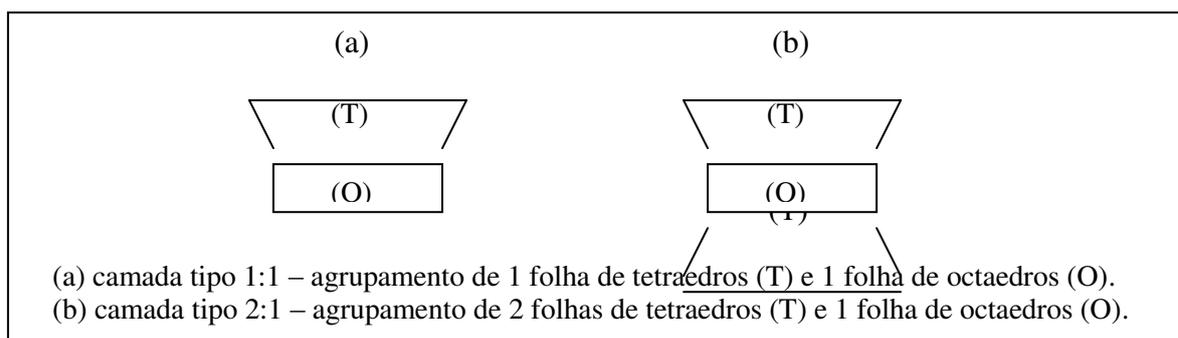
Fonte: GOMES, 1988.

Desde 1935, muitos estudos têm sido realizados sobre a composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos;

têm sido estudadas as formas de ocorrência e a gênese das várias formas de argilas, dos solos e dos depósitos de interesse industrial e, em especial, a relação do argilomineral ou argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas (BARAÚNA, 2006).

Segundo o comitê Internacional para o Estudo de Argilas há a recomendação de uma subdivisão em duas classes gerais para os argilominerais cristalinos. Na primeira, leva-se em consideração os silicatos cristalinos estruturados em camadas ou lamelas, e na segunda os silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. No caso da primeira classe ainda dividindo-se em dois grupos ou famílias: Camada 1:1 ou Difórmicos ou Camadas 2:1 ou Trifórmicos (MACKENZIE, 1959). Sendo assim, um argilomineral com camada 1:1 simboliza ter uma folha tetraédrica e uma octaédrica. Já outro argilomineral com camada 2:1 terá duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica (NEUMANN *et al.*, 2000).

A nomenclatura 1:1 e 2:1 (FIG. 2), se prende ao número de camadas de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).



**FIGURA 2** – Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros.

Fonte: ABREU, 1997.

O maior número de argilominerais tem a estrutura lamelar e existem subdivisões que são satisfeitas em função de propriedades estruturais tais como:

a) distância interplanar basal (basal spacing) que é de cerca de 7 Å nos minerais 1:1 e de 10 Å nos minerais 2:1 na forma anidra; b) grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária o que caracteriza os argilominerais em dioctaédricos e trioctaédricos. Dioctaédricos são aqueles em que cerca de duas das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions e trioctaédricos são aqueles em que cerca de três das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions; c) possibilidade de as camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, como as de água, etilenoglicol ou glicerol, aumentando a distância interplanar basal, isto é, a distância entre as camadas que definem a estrutura cristalina lamelar do argilomineral; e d) tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo. Assim, têm-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos principais (SOUZA SANTOS, 1992):

- a) Grupo da caulinita.
- b) Grupo da esmectita.
- c) Grupo da vermiculita.
- d) Grupo das micas hidratadas.
- e) Grupo das cloritas.
- f) Grupo dos argilominerais de camada mista.

### **2.1.2. Aplicações Industriais das Argilas**

Segundo Souza Santos (1975), o Brasil possui inúmeras indústrias que utilizam argilas de diversos tipos, suas grandes aplicações industriais são mencionadas a seguir:

- ❖ **Cerâmica:** na fabricação de cerâmica vermelha, branca e material refratário. A argila pode ser trabalhada facilmente e, após queima, a forma escolhida permanece e o objeto torna-se resistente, térmica e mecanicamente (GOMES, 1988).

- ❖ **Borracha e plástico:** utilizam as argilas como cargas inertes. Quando incorporadas a borracha conferem propriedades mecânicas superiores às da borracha vulcanizada sem carga (GOMES, 1988).
- ❖ **Papel:** utilizam as argilas como carga e cobertura. Se na composição do papel entrasse só celulose, ele não permitiria boa impressão e reprodução devido à transparência e irregularidade da superfície e, estas deficiências são corrigidas pela incorporação de cargas ou enchimentos minerais e a adição de agentes ligantes. Num quilo de papel de revista entram cerca de 200 g de caulim (GOMES, 1988).
- ❖ **Metalúrgica:** aglomerante de areias de moldagem. Para a fundição de metais e para pelletização de minérios de ferro. A função do aglomerante é proporcionar ao molde resistência mecânica.
- ❖ **Inseticidas:** diluente primário e secundário.
- ❖ **Óleos e derivados do petróleo:** agente descorante de óleos. Argilas especiais são usadas como componentes de catalisadores para craqueamento de petróleo para produção de gasolina e seu alto poder adsorvente é usado na clarificação de óleos minerais, vegetais e animais (GOMES, 1988).
- ❖ **Sondagem de petróleo:** agentes tixotrópicos. Em fluidos para a perfuração de poços.
- ❖ **Agricultura:** adsorvente. Os minerais argilosos do solo adsorvem fácil e rapidamente minerais livres que estando debilmente fixados, podem ser facilmente trocados por outros com maior valor para as plantas (GOMES, 1988).
- ❖ **Outros usos** (ABREU, 1973): tem ainda largo emprego na fabricação de pigmento e de sulfato de alumínio; como cargas em tintas e diversos produtos calcinados; em fundição; na arte.

### **2.1.3. Argilas Bentonitas**

Seu nome foi dado em função do depósito descoberto em folhelhos argilosos do Fort Benton, Wyoming (EUA), onde essa argila foi pela primeira vez caracterizada como um tipo especial (SOUZA SANTOS, 1975). Apresentam aspecto de cera, podem ser cortadas em finas fatias; molhadas adquirem uma untuosidade semelhante à do sabão molhado (ABREU, 1973).

Bentonita é uma rocha com argilominerais do grupo da esmectita (SOUZA SANTOS, 1989), composta de camadas individuais ligadas por forças de Van der Waals e eletrostáticas, devido a substituições isomórficas nas camadas. Para satisfazer a eletroneutralidade, cátions de metais alcalinos estão entre elas, hidratados em água ou em moléculas polares, penetrando no espaço interlamelar até completa esfoliação (MINISINI *et al.*, 2004).

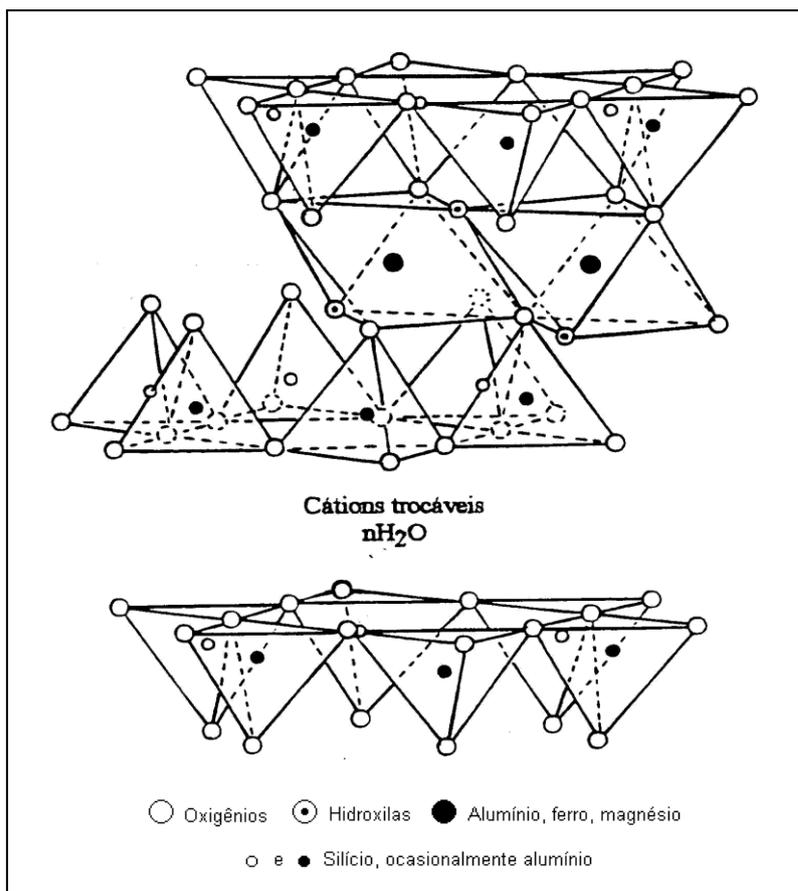
A montmorilonita é um filossilicato de camadas 2:1, com  $Al^{+3}$  ou  $Mg^{+2}$  entre camadas tetraédricas, unidas entre si por oxigênios comuns as camadas, onde  $Al^{+3}$  ou  $Mg^{+2}$  é coordenado octaédricamente a 6 oxigênios ou hidróxidos (XI *et al.*, 2004; KOZAK *et al.*, 2004).

As folhas de montmorilonita podem ser separadas por penetração de moléculas de água entre elas, levando às bentonitas a incharem em água. Por causa das folhas serem separadas no interior da argila, não só área externa, como áreas superficiais internas ficam disponíveis para adsorção, sendo mais expressivo nas bentonitas sódicas (BILGIÇ, 2005).

Segundo Abreu (1973), as argilas bentoníticas possuem alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal, ou ainda, grande possibilidade de ativação. Tem composição química muito variável e suas aplicações são numerosas. Todos os tipos de bentonita têm alguns ou vários argilominerais do

grupo das esmectitas geralmente, com a montmorilonita propriamente dita como argilomineral predominante.

A FIG. 3 apresenta a estrutura esquemática dos argilominerais esmectíticos com espaço interlamelar, onde se alojam as moléculas de água com os respectivos cátions trocáveis.



**FIGURA 3** - Diagrama esquemático da estrutura dos argilominerais esmectíticos.

Fonte: GOMES, 1988.

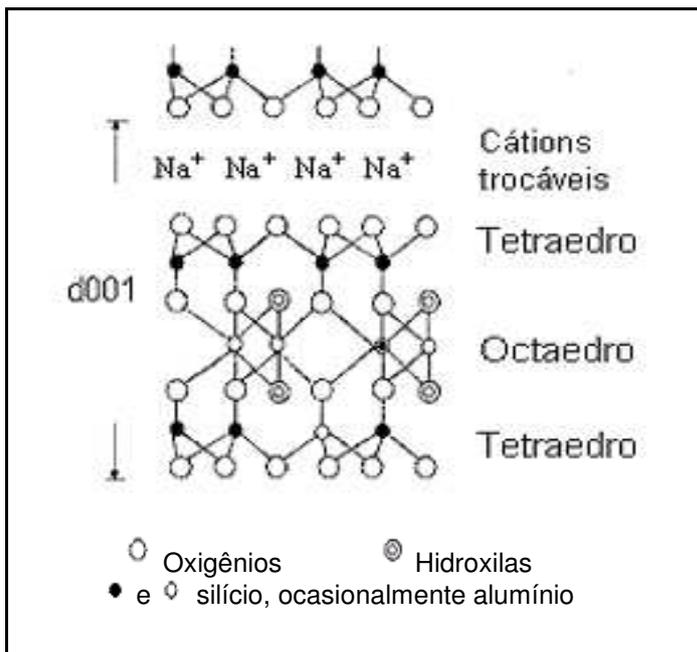
As esmectitas possuem como características principais o alto poder de expandir até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m<sup>2</sup>/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia (PORTO *et al.*,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

As esmectitas sódicas, isto é, contendo o sódio como cátion interlamelar preponderante são as de maior utilização industrial. Os usos industriais das argilas dependem dos cátions trocáveis existentes. Quando a argila não é na sua forma natural predominantemente sódica, isso pode ser conseguido por meio de reação química de dupla troca, reversível, usando o carbonato de sódio.

#### **2.1.4. Classificação das Argilas Bentonitas**

Classificam-se bentonitas em: sódicas ( $\text{Na}^+$ ), cálcicas ( $\text{Ca}^{+2}$ ) e policatiônicas. A diferença no inchamento das sódicas e cálcicas decorre da força de atração entre camadas, que é maior na presença de  $\text{Ca}^{+2}$ , reduzindo a quantidade de água adsorvida, e com  $\text{Na}^+$  há menor força, permitindo mais água adsorvida entre camadas (SOUZA SANTOS, 1989; AMORIM *et al.*, 2002).

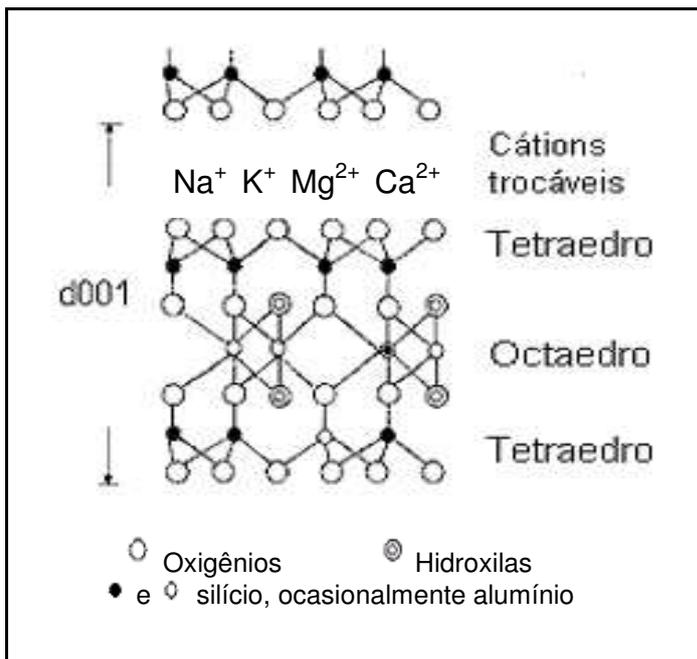
**Bentonitas que expandem:** Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas sódicas (FIG. 4) adsorvem água, apenas o correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso, a bentonita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água inchando e aumentando de volume. A adsorção de água, de modo contínuo, para bentonita sódica, podendo provocar um desfolhamento ou delaminação individualizado das camadas 2:1 dos cristais até completa dispersão em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos exclusivos típicos e característicos (VALENZUELA DÍAZ, 1999).



**FIGURA 4** – Estrutura de uma bentonita que expande.

Fonte: José, 2001.

**Bentonitas que não expandem:** são constituídas por argilominerais esmectíticos, cujo cátion adsorvido é o cálcio, podendo ser também, isolado ou conjuntamente, o magnésio, o potássio, o ferro e o alumínio (FIG. 5). Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; o inchamento é pequeno e as partículas se depositam (se precipitam ou floculam) rapidamente quando em dispersões aquosas (MORGADO, 1993).



**FIGURA 5** – Estrutura de uma bentonita que não expande.

Fonte: José, 2001.

### 2.1.5. Ocorrências de Bentonitas no Brasil

A abundância das reservas mundiais de bentonita inviabiliza sua estimativa. Avalia-se, contudo, as reservas medidas e indicadas oficiais brasileiras, respectivamente, em 40,2 e 7,0 milhões de toneladas para 2006. O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (43%), enquanto a Paraíba tem a maior porção das indicadas (65%). No total (medida + indicada), as reservas paranaenses representam 36% do total e as paraibanas, 31%.

Em relação a 2005, foi estimado um decréscimo de 8,8% na produção de argila bentonítica (in natura). A Paraíba, em 2006, produziu 86,5% de toda a bentonita bruta brasileira. São Paulo vem em seguida, com 13% e, por último, o Paraná, com apenas 0,5%. Oficialmente, treze empresas atuam neste segmento no país, a maior delas é a Bentonit União Nordeste.

Já a produção interna de bentonita beneficiada cresceu 6,4% em relação a 2005, sendo que a do tipo ativada cresceu 2,91% e a argila moída, 24,25%. Sua distribuição geográfica deu-se da seguinte forma: Boa Vista/PB (com 80,9% do total), Taubaté/SP (com 13,9%), Tremembé/SP (4,3%) e de Quatro Barras/PR (0,9%). A Bentonit União Nordeste produz exclusivamente bentonita do tipo ativada e contribuiu com 80,9% do total produzido. Seguindo-a vêm a Argos Extração e Beneficiamento de Minerais Ltda. (12,1%), a Sociedade Extrativa Santa Fé Ltda. (4,3%), a Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda. (1,8%) e a Bentonita do Paraná Mineração Ltda. (0,9%), todas produtoras de argila moída seca (DNPM, 2007).

As empresas paraibanas beneficiadoras de bentonita estão listadas no QUADRO 2.

**QUADRO 2** – Empresas beneficiadoras de bentonita na Paraíba.

<b>EMPRESAS</b>	<b>LOCALIZAÇÃO</b>
DOLOMIL – Dolomita Minérios Ltda	Campina Grande
BUN – Bentonit União Nordeste	Campina Grande e Boa Vista
BENTONISA – Bentonita do Nordeste S/A	Boa Vista
DRESCON S/A – Produtos de Perfuração	Boa Vista
EBM – Empresa beneficiadora de Minérios Ltda	Pocinhos
MIBRA Minérios Ltda	Pocinhos
NERCON	Boa Vista
PEGNOR – Pegmatitos do Nordeste Ltda	Soledade
MPL – Mineração de Pedra Lavrada Ltda	Soledade

Fonte: TRINDADE, 2000.

## 2.2. Argilas Organofílicas

Poluentes orgânicos, no meio ambiente, são adsorvidos pelos minerais argilosos de solos e sedimentos. As respectivas moléculas orgânicas são hidrofóbicas e, portanto, sem afinidade para as superfícies hidrofílicas dos minerais argilosos. Mas, o caráter hidrofílico dos minerais argilosos pode ser alterado para hidrofóbico e organofílico se os cátions inorgânicos trocáveis forem substituídos por cátions orgânicos. Tudo isto sugere que nos sistemas naturais, os compostos intercalados possam atuar como meios adsorventes para alguns compostos orgânicos poluentes (DNPM, 2001).

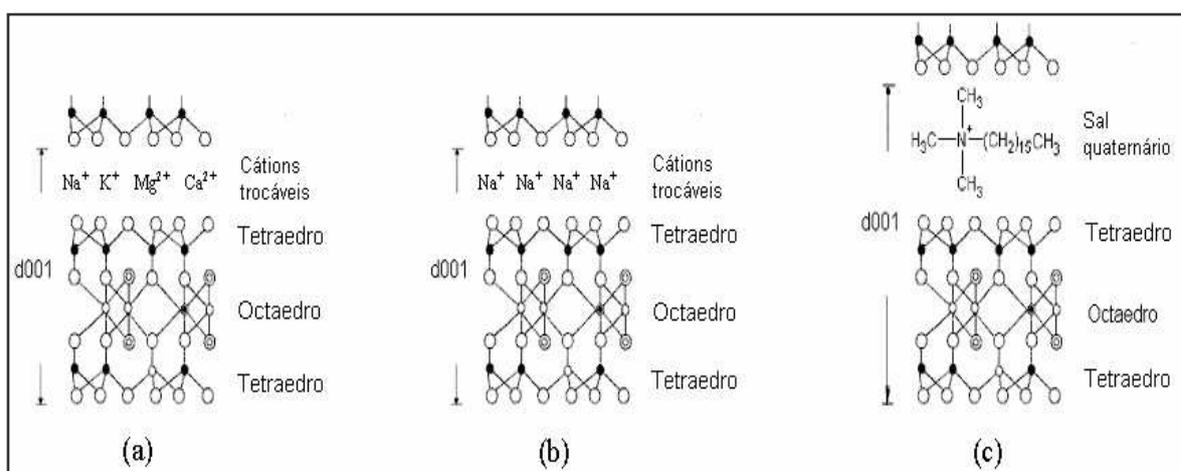
As argilas organofílicas podem ser sintetizadas pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas, que são altamente hidrofílicas. Nestas dispersões aquosas, as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas (VALENZUELA-DÍAZ, 2001; REDDING *et al.*, 2002).

No Brasil não se conhecem depósitos de argilas esmectíticas naturalmente sódicas e, é prática industrial usual a transformação de parte das suas argilas esmectíticas policatiônicas em argilas esmectíticas sódicas por meio de processos de troca catiônica por sódio, adicionando-se carbonato de sódio (SILVA *et al.*, 2002).

Devido os cátions trocáveis dentro dos espaços interlamelares e na superfície da bentonita não fazerem parte da estrutura interna, os mesmos podem ser substituídos por cátions orgânicos, chamados surfactantes orgânicos, os mais

comuns são os sais quaternários de amônio (VALENZUELA-DÍAZ, 1999; REDDING *et al.*, 2002).

A FIG. 6 apresenta um esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas, partindo-se de argila bentonita policatiônica, a qual é submetida à troca catiônica por sódio.

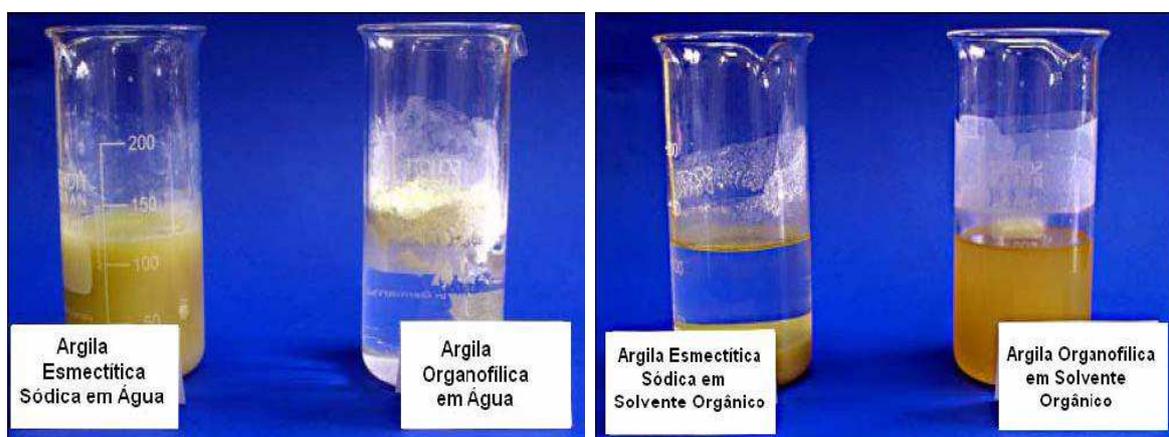


**FIGURA 6** – Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) Esquema de estrutura de argila sódica; e (c) Esquema de argila organofílica.

Fonte: PEREIRA *et al.*, 2007.

Laba (1993) descreve o comportamento das argilas organofílicas em sistemas orgânicos. Segundo Laba, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. Estando essa argila na presença de um solvente orgânico adequado, adsorve continuamente moléculas do solvente, inchando, aumentando de volume e fornecendo dispersões tixotrópicas a baixas concentrações de argilas. Frequentemente o “desfolhamento” ou delaminação das partículas do argilomineral só é obtido após forte agitação da dispersão.

As argilas esmectitas sódicas são hidrofílicas, adsorvendo água na forma de esferas de hidratação dos cátions  $\text{Na}^+$  intercalados. As argilas organofílicas são dispersáveis em meio orgânico, e, de modo similar às esmectitas sódicas adsorvem compostos orgânicos, esta descoberta abre uma nova e vasta aplicação industrial para este tipo de argila (VALENZUELA-DÍAZ, 2001). Na FIG. 7, a seguir, é ilustrado o comportamento diferenciado quanto à dispersabilidade entre esmectitas sódicas e argilas organofílicas.



**FIGURA 7** - Hidrofilicidade e Hidrofobicidade da argila esmectítica sódica e da organofílica.

Fonte: GROßMANN, 2004.

Souza Santos (1992) afirma que a preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes.

A efetiva intercalação das moléculas dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios-X dos materiais organofílicos na forma de pó (GRIM, 1968; JORDAN *et al.*, 1950), observando-se o aumento da distância interlamelar  $d_{001}$ , a qual passa de valores geralmente situados entre 12 a 16 Å da bentonita sódica que serviu de matéria-prima, para valores situados geralmente entre 20 e 40 Å (argilas com sais

quaternários de amônio intercalados entre as camadas dos argilominerais). O valor da distância  $d_{001}$  vai variar com o comprimento da molécula orgânica.

Devido a afinidade que possuem por compostos orgânicos, as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos (JOSÉ, *et al.*, 2002; VIANNA *et al.*, 2002). Podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG, *et al.*, 1998), tratamento de efluentes, derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimentos de aterros (ZHANG, *et al.*, 1993).

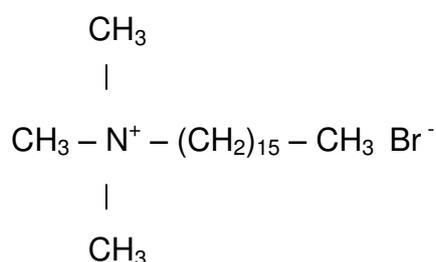
### **2.2.1. Sais Quaternários de Amônio**

Sais quaternários de amônio, em que um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais. Esses compostos não são tóxicos, mas biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes.

Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas esmectíticas sódicas em organofílicas (introduzem hidrofobicidade). Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila esmectíticas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica (BOTELHO, 2006).

A intercalação de surfactantes entre camadas das argilas modificam propriedades da superfície de hidrofílica para hidrofóbica, expandindo e formando gel tixotrópico em meio orgânico, aumentando o espaço basal entre camadas (XI *et al.*, 2004; LE PLUART *et al.*, 2004).

O brometo de cetiltrimetilamônio é o sal quaternário de amônio de fórmula:



Ou seja, a uma cadeia saturada e linear de 16 átomos de carbono está ligado um grupo amino que por sua vez está ligado a três grupos metila, conferindo com isto uma carga positiva ao nitrogênio. O brometo liga-se ionicamente ao nitrogênio, como ânion da molécula.

Os métodos de preparação dos sais quaternários de amônio são muitos e variados, dependendo da estrutura do composto final. A reação mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes. As aminas de cadeia longa são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos (que por sua vez são produzidos de óleos ou gorduras naturais como sebo, babaçu, coco e dendê), os quais são misturas de ácidos com comprimentos diferentes de cadeia alquílica, por tratamento com amônia, seguida de hidrogenação catalítica do nitrilo obtido; obtendo-se amina primária, secundária ou terciária, segundo o ajuste das condições da reação. A amina quaternária (sal quaternário de amônio) é obtida pela adição de grupos metil ou benzil; as condições de conversão determinam se aminas quaternárias mono, di ou trialquílicas são produzidas, se o processo visa produzir uma delas, as outras duas sempre formam impurezas. Dada a variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio pode-se obter um grande

número de sais quaternários de amônio. No Brasil, os principais fabricantes de sal quaternário de amônio são Clariant, Henkel e a Akzo (SILVA, Adriana, 2005).

### **2.3. Metais Pesados**

Um dos grandes problemas ambientais promovidos pelo crescimento das atividades industriais em todo o mundo é a contaminação do meio ambiente por íons metálicos. Dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 850 mil toneladas recebem tratamento adequado, conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE). Os 72 % restantes são depositados indevidamente em lixões ou descartados em cursos d'água sem qualquer tipo de tratamento.

A atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação. Embora alguns metais sejam biogênicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo (AGUIAR, *et al.*, 2002).

Metais pesados em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo cádmio, cromo, cobre, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades (JIMENEZ, *et al.*, 2004).

Os metais pesados de maior ocorrência em despejos industriais encontram-se listados no QUADRO 3 (GASPAR, 2003).

**QUADRO 3** – Principais poluentes de despejos industriais.

POLUENTES	ORIGEM DOS DESPEJOS
Bário (acetato)	Mordente em tinturarias
Bário (cloreto)	Manufatura de tintas, operações de curtimento
Bário (fluoreto)	Tratamento de metais
Cromo	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tinta explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordent tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica
Cobalto	Tecnologia nuclear, pigmentos
Cobre (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels
Cobre (nitrate)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas
Cobre (sulfato)	Curtimento, tintura, galvanoplastia, agricultura
Chumbo (acetato)	Impressoras, tinturarias e fabricação de outros sais e chumbo
Chumbo (cloreto)	Fósforos, explosivos, mordentes
Chumbo (sulfato)	Pigmentos, baterias, litografia
Mercúrio (cloreto)	Fabricação de monômeros
Mercúrio (nitrate)	Explosivos
Composto organo-mercuroso	Descargas de águas brancas em fábricas de papéis
Níquel (cloreto)	Galvanoplastia e tinta invisível
Níquel (nitrate)	Galvanização
Zinco	Galvanização
Zinco (cloreto)	Fábrica de papel, tintas

Fonte: BRAILE *et al.*, 1993.

Segundo Gonçalves Jr. *et al* (1999) os metais pesados compreendem um grupo mal-definido de aproximadamente 65 elementos metálicos, e os mais freqüentes e presentes na maioria dos processos são os elementos Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Ag, Au, Cd, Cr, Hg, Pb e elementos radioativos como U, Th etc.

Quando a concentração destes metais, lançados ao meio ambiente por inúmeros processos industriais é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, significa que um processo de degradação dos recursos naturais está ocorrendo, tendo por conseqüência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana.

Esses metais se constituem em significativos poluentes do mar, solo, águas residuárias industriais e mesmo tratadas. O estabelecimento de normas rígidas, bem como a consciência ambiental estão apontando para a necessidade de pesquisas visando o desenvolvimento de novas tecnologias para remoção de metais pesados do ambiente, com o objetivo de se atingir os limites de toxicidade permitidos (GASPAR, 2003).

Particularmente, o cromo pode causar sérios efeitos em seres humanos, tanto no sistema psíquico quanto biológico. A maioria dos processos industriais que utiliza cromo, leva à geração de efluentes contendo este metal na forma  $\text{Cr}^{3+}$  (SCHNEIDER, *et al.*, 2005).

### **2.3.1. Cromo**

Descoberto em 1797 por Louis Nicolas Vauquelin no mineral crocoita encontrado na Rússia. O cromo é um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza semelhante ao aço e muito resistente à corrosão.

A utilização de cromo está associada a uma série de processos diferentes: produção de ligas metálicas, como o aço inoxidável, produção de corantes e catalisadores, na indústria de material refratário, no curtimento de couros, na preservação da madeira, etc. (CAO *et al.*, 2006).

De acordo com dados recentes, o Brasil é praticamente o único produtor de cromo no continente americano. Porém, sua participação no mercado mundial ainda é modesta, representando cerca de 0,4% das reservas, sendo esta concentração distribuída entre os estados da Bahia (90,8%), Amapá (7,2%) e Minas Gerais (2,0%).

As reservas mundiais de cromo, no ano de 2004, somaram 1,8 bilhão de toneladas em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido, das quais 40,4% estão distribuídas entre o Cazaquistão (26,1%), África do Sul (11,1%) e Índia (3,2%), segundo dados do DRM (2007) (ZIDAN, 2007).

O cromo é um elemento de considerável importância ambiental e geológica e, no ambiente, ocorre principalmente como cromo (III) ou cromo (VI). As funções bioquímicas e os efeitos do cromo são dependentes de seu estado de oxidação, pois enquanto o cromo (VI) é tóxico por ser um agente carcinogênico, o cromo (III) é considerado um nutriente essencial para os humanos. As maiores fontes de cromo (VI) são antropogênicas originando-se principalmente de indústrias têxteis, de refinarias de petróleo e de galvanizações, e este é transferido ao meio ambiente por meio de emissões pelo ar ou pela água. Já o cromo (III) aparece difundido em níveis diminutos na natureza (SUSSULINI, *et al.*, 2006).

O cromo (VI) causa mais preocupação do que na forma trivalente, uma vez que esse integra a listagem da EPA (Agência Ambiental dos EUA) dos 129 poluentes mais críticos. Uma das alternativas para a remoção do cromo (III) é a utilização de adsorventes (SCHNEIDER, *et al.*, 2005).

Sabe-se que o Cr (III) é um metal pesado essencial para animais e o Cr (VI) é não essencial e tóxico em baixas concentrações. Portanto, visto que os processos de oxidação podem resultar na formação de Cr (VI), atividades antropogênicas que liberam o Cr (III) ou o Cr (VI) são igualmente indesejáveis.

A solubilidade do Cr (III) decresce com valores de pH próximo a 4,0 e, ocorre completa precipitação em forma de hidróxidos quando o pH se eleva a 5,5 (ZANELLO, 2006).

O cromo tem uma ampla aplicação industrial devido às suas características que favorecem sua utilização. Essas características decorrem essencialmente da sua forma predominante que é como óxido trivalente. O cromo trivalente é estável com tendência à formação de complexos inertes e é um nutriente essencial aos humanos no metabolismo da glicose (PINTO, 2005).

De acordo com a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, descrita através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o valor máximo permitido de cromo total lançado através de efluentes ao meio ambiente é de 0,5 mg/L.

No caso de empreendimento de significativo impacto, o órgão ambiental competente exigirá, nos processo de licenciamento ou de sua renovação, a apresentação de estudo de capacidade de suporte de carga do corpo de água receptor, não ocasionando a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência (CONAMA, 2005).

### **2.3.2. Remoção de Cromo**

O interesse pelo estudo de métodos de remoção de metais pesados por pesquisadores é tão significativo quanto à variedade de tecnologias empregadas em pesquisas científicas podendo, ainda, haver variações dentro de um mesmo método.

A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais. Na literatura, encontram-se diversos tipos de estudos com aluminossilicatos usados como adsorventes de metais pesados. Zeólitas naturais, como a clinoptilolita, utilizada para a retirada de chumbo, cádmio e cromo, terra diatomácea utilizada como adsorvente também de íons chumbo, kianita usada para adsorver metais pesados de corpos d'água, argila natural estratificada (mistura de diversos argilominerais) empregada para retirar íons de cobre, zinco e níquel de esgoto, montmorilonitas adsorvendo íons de cobre e íons de cromo são alguns dos diversos exemplos do emprego destes materiais como adsorventes de metais pesados (AGUIAR, *et al.*, 2002).

Conforme Vollesky *et al.* (2001), a remoção destes metais é mais eficiente quando realizada diretamente na fonte de tais emissões, ou seja, antes que aqueles de natureza tóxica atinjam o ecossistema. Controlar as descargas de metais tóxicos e removê-los tornou-se um desafio para o século XXI.

Barnes *et al.* (1990), utilizaram caulinitas e bentonitas para a remoção de cromo de despejos do estado de New Jersey, e encontraram que o cromo trivalente precipita a um pH acima de 5,5, onde o cromo hexavalente não precipita. Observaram também que as bentonitas eram melhores adsorventes que as caulinitas para essa adsorção.

Volzone (1995), estudou a adsorção de cromo como hidróxido em esmectita. De acordo com a autora, essa adsorção pode ser observada por análises de: área superficial específica, onde o aumento na concentração de cromo adicionada aumenta a área superficial e, difração de raios-X, pelo qual notou-se o aumento no espaçamento basal  $d_{001}$  para maiores quantidades de cromo presente, mostrando a intercalação do cromo na argila. Observou-se também, que no sobrenadante encontrou-se sódio, potássio e cálcio, evidenciando a troca catiônica desses metais por cromo na argila.

Calvanese *et al.* (2002), estudaram o processo de estabilização/solidificação de resíduo de curtume contendo cromo, utilizando argila organofílica como pré-adsorvente. A argila organofílica foi preparada em laboratório a partir de uma bentonita comercial italiana. Inicialmente, a matéria orgânica foi removida e o restante do lodo mantido em contato com a argila organofílica. Em seguida, solidificou-se o sistema com dois materiais: cimento pozolânico e uma mistura de cimento pozolânico com escória de alto forno numa proporção de 3:7. Segundo os autores, a presença da argila organofílica aumentou a eficiência da estabilização do resíduo e o sistema com cimento pozolânico obteve melhores resultados em termos ambientais e tecnológicos do que com cimento pozolânico e escória de alto forno.

Gonçalves *et al.* (2003), observaram que a argila de Candiota (mistura de argilas montmorilonita e de caulinita), serviu como trocador catiônico, sendo possível tratar resíduos de indústrias de curtume contendo íons  $\text{Cr}^{6+}$ , uma vez que, a concentração de íons  $\text{Cr}^{6+}$  das amostras de águas residuais coletadas no curtume foi de  $1,035 \text{ mol.L}^{-1}$ . Após a passagem pela coluna de troca iônica de 3:1 de sílica e argila, as amostras apresentaram um teor médio de  $0,340 \text{ mol.L}^{-1}$  de cromo hexavalente, indicando assim, uma satisfatória eficiência, pois houve uma redução de 34% na concentração inicial de íons  $\text{Cr}^{6+}$  da amostra do efluente.

Almeida Neto *et al.* (2006) avaliaram a remoção de cromo (III) através do processo de adsorção utilizando-se um sistema de banho finito e tendo como adsorvente a argila bentonita Verde-Lodo (sem tratamento). Os testes em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial completo  $2^3$ , com 3 experimentos no ponto central. Os resultados finais do planejamento fatorial mostraram que a porcentagem de remoção obtida para o processo de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  foi de 90, 58 % sob as seguintes condições: agitação mecânica 200 rpm, pH 3,75 e concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  60 ppm.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

---

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à unidade acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

A pesquisa compreendeu atividades assim distribuídas: preparação da argila organofílica, caracterização das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica, ensaios de banho finito, determinação da quantidade de cromo e análise estatística dos dados.

#### 3.1. Preparação da Argila Organofílica

##### ❖ **Amostra**

- Foi utilizada uma amostra (argila esmectítica) sem tratamento de cor Verde-Lodo, fornecida na forma de aglomerados, pela DOLOMIL Industrial Ltda., empresa situada no distrito industrial da cidade de Campina Grande/PB. Dado a amostra ter sido fornecida na forma de aglomerados, ela foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 *mesh*.

##### ❖ **Reagentes**

- Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Merck.
- Brometo de cetiltrimetilamônio, Vetec.
- Água destilada.

### ❖ **Materiais**

- Vidros de relógio.
- Béquer de 2000 mL.
- Pipeta volumétrica de 10 mL.
- Papéis de filtro.
- Peneira (200 mesh), Endecotts.

### ❖ **Equipamentos**

- Balança analítica, Marte – AI 200 C.
- Agitador, Fisatom – 713 D.
- Agitador/Aquecedor – IKA.
- Bomba a vácuo, Quimis – O 355 B.
- Estufa, Fanem – 315 SE.

#### **3.1.1. Método**

Os experimentos envolveram duas etapas. A primeira etapa foi a troca catiônica por sódio e a segunda, a adição do sal quaternário de amônio brometo de cetiltrimetilamônio à amostra sódica.

A amostra de argila sem tratamento na forma de aglomerados foi inicialmente desagregada, moída e peneirada em malha 200 *mesh*. Em seguida, submetida a técnica de troca catiônica por sódio, utilizando-se carbonato de sódio. Partindo-se da amostra sódica, a argila organofílica foi obtida a partir do sal quaternário de amônio brometo de cetiltrimetilamônio através do método de preparação descrito a seguir, o qual foi denominado de Método Direto (PEREIRA, 2003).

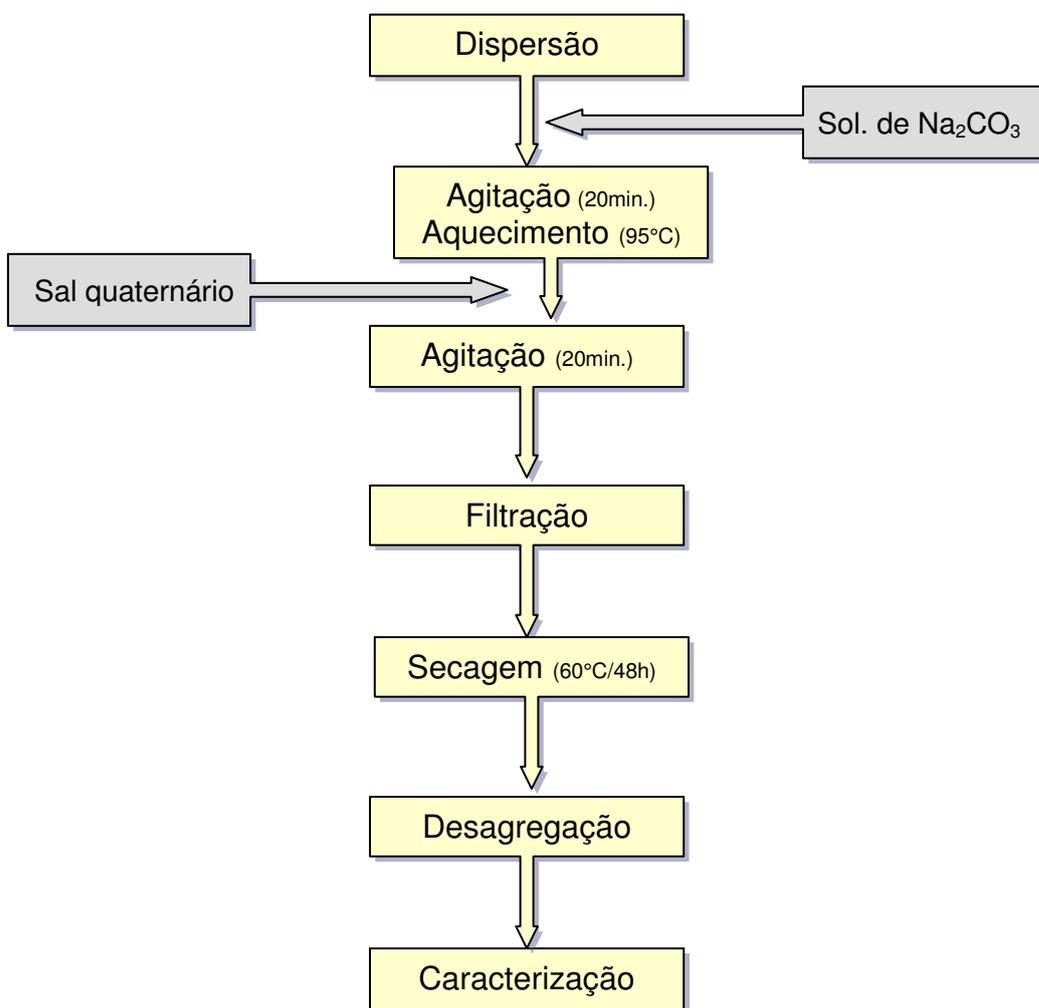
### **3.1.1.1. Método Direto**

Inicialmente, a argila desagregada, moída e passada em peneira (200 *mesh*) foi sendo adicionada aos poucos e sob agitação mecânica constante, em recipiente de vidro contendo água destilada, visando a obtenção de uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila. Em seguida, foi acrescentada à dispersão aquosa, uma solução de carbonato de sódio concentrado, na proporção de 100 meq/100 g de argila seca, sob agitação constante e aquecimento entre 95 e 97 °C.

Após o procedimento de troca catiônica e, portanto, a argila estando na forma sódica, foi sendo acrescentada, aos poucos, a solução de sal quaternário de amônio (brometo de cetiltrimetilamônio) a 25 % na proporção de 110 meq/100g de argila seca. Após adição completa do sal quaternário de amônio, continuou-se a agitação por 20 minutos.

Posteriormente, a dispersão foi filtrada em funil de Büchner acoplado a uma bomba à vácuo usando-se papel de filtro comum e, em seguida, lavada sucessivamente com água destilada. Após as etapas de lavagem e filtração, a amostra obtida foi encaminhada para secagem em estufa a aproximadamente 60 °C por 48 horas.

A FIG. 8 apresenta o diagrama esquemático referente a preparação de argilas organofílicas pelo método direto.



**FIGURA 8** – Diagrama esquemático referente a preparação de argilas organofílicas pelo método direto.

Fonte: PEREIRA, 2003.

### 3.2. Caracterização das Argilas Verde-Lodo: Sem Tratamento e Organofílica

As argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica foram caracterizadas através das técnicas descritas a seguir.

### **3.2.1. Difração de Raios-X (DRX)**

A difração de Raios-X (DRX) é empregada para identificar as principais fases presentes nas amostras. A técnica que responde à cristalinidade da substância permite identificar os materiais quanto às suas características cristalinas e a quantificação de elementos de constituição, desde que em faixa adequada de concentração. Aplicável a substâncias orgânicas e principalmente minerais (GOMES, 1988).

As amostras foram analisadas mediante o método do pó, empregando-se um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de  $0,02^\circ$  e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $5^\circ$  a  $45^\circ$ . A referida análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais (LEMA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite o exame de superfícies, sendo adequada para o estudo de texturas (GOMES, 1988).

As amostras em forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro, decorrente da grande condutividade de elétrons desse metal, por um metalizador, fixado em um porta-amostra de alumina por uma fita adesivo de carbono. As micrografias para realização de estudos morfológicos e microestruturais das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX. A referida análise foi realizada na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais.

### **3.2.3. Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG)**

As técnicas de análises térmicas consistem na medida das mudanças de determinadas grandezas de um sistema com a variação de temperatura. O método de análise térmica diferencial (ATD) consiste no aquecimento, em velocidade constante, de uma amostra, juntamente com uma substância termicamente inerte, registrando as diferenças de temperatura; quando ocorrem transformações endo e exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma. Pela posição, forma e intensidade dos picos endo e exotérmicos dos termogramas é possível identificar as transformações que sofrem as argilas, quando as mesmas estão submetidas a altas temperaturas (SOUZA SANTOS, 1989).

A análise termogravimétrica (ATG) consiste no aquecimento da amostra em velocidade constante em ligação com uma balança, o que permite o registro das variações de massa em função da temperatura. É instrumento de pesquisa útil, trabalhando em paralelo com a análise térmica diferencial (SOUZA SANTOS, 1989).

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (ATD) de marca TA Instruments e modelo SDT Q600, com uso de vazão de 100 mL/min. De ar, desde temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando razão de aquecimento de 10 °C/min. A referida análise foi realizada na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais.

### **3.2.4. Inchamento de Foster**

O teste de Inchamento de Foster é utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes e foi realizado segundo o método obtido por Valenzuela-Díaz (1999).

O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0 g de argila Verde-Lodo organofílica a 50 mL do solvente contido em proveta de 100 mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas (FIG. 9). Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação).



**FIGURA 9** – Inchamento de Foster da argila Verde-Lodo organofílica nos solventes: tolueno, diesel e gasolina (sem agitação).

Os solventes orgânicos testados foram: gasolina e óleo diesel comerciais, tolueno (ControlTec) e p-xileno (Merck).

O teste de Inchamento de Foster foi realizado no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à unidade acadêmica de Engenharia Química,

localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCCG).

### **3.2.5. Capacidade de Adsorção**

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado na norma ASTM F 726 – 99. Esse teste foi aplicado às argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica.

Inicialmente, colocou-se em um recipiente Pyrex o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Posteriormente, em uma cesta (fabricada manualmente a partir de tela de Aço Inoxidável com abertura de 0,044 mm) adicionou-se 1,0 g do material adsorvente (argilas Verde-lodo: sem tratamento e organofílica) a ser testado.

Em seguida, o sistema argila-cesta foi pesado e colocado no recipiente Pyrex com o solvente, onde permaneceu por 15 minutos. Após o tempo decorrido, deixou-se escorrer o excesso de solvente orgânico por 15 segundos e, realizou-se uma nova pesagem.

Esse procedimento foi repetido por três vezes para a argila Verde-Lodo organofílica. A quantidade adsorvida de solvente foi calculada a partir da expressão 1.

$$A_d = [(P_1 - P_2)/P_1]*100 \quad (1)$$

Onde:

P<sub>1</sub>: Peso do material adsorvido.

P<sub>2</sub>: Peso do material adsorvente seco.

A<sub>d</sub>: Eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado.

Os solventes orgânicos testados foram: gasolina e óleo diesel comerciais, tolueno (ControlTec) e p-xileno (Merck).

O teste de Capacidade de adsorção foi realizado no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à unidade acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

### **3.3. Ensaio de Banho Finito**

Para a realização dos ensaios de banho finito, fez-se necessário a preparação das soluções em diferentes concentrações de cromo, bem como a utilização do planejamento experimental.

#### **3.3.1. Preparação das Soluções**

Previamente, foi definida como variável da matriz de ensaios, a concentração inicial de cromo nos seguintes valores: 10, 40 e 70 ppm, os quais foram obtidos a partir de soluções, utilizando-se o sal de nitrato de cromo III nonahidratado ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), Vetec.

Os valores 3, 4 e 5 foram também predefinidos para os ajustes de pH das soluções contendo metal em contato com o adsorvente, sendo o pH variável da matriz de ensaios. Para os ajustes, foram preparadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), diluídas à 3 %.

#### **3.3.2. Planejamento Experimental**

Grande parte dos experimentos envolve uma série de variáveis (ou fatores) com maior ou menor grau de importância para o processo em estudo. Uma das

principais questões que surgem em trabalhos experimentais é a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. Uma prática comum em laboratório é realizar os experimentos alterando uma variável de cada vez, enquanto as demais permanecem constantes. Entretanto, a maneira mais eficiente de realizar um experimento é utilizar uma abordagem científica denominada planejamento estatístico de experimentos. Nele, todas as variáveis são modificadas ao mesmo tempo, de forma cuidadosamente planejada, através de um planejamento experimental. A razão para isso é que as variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra (BARROS NETO *et al.*, 1995). Desta forma, dados apropriados são coletados em tempo e a custos mínimos. Uma das técnicas mais conhecidas é o planejamento fatorial, no qual estão envolvidos “ $\alpha$ ” fatores (ou variáveis) cada um deles presente em diferentes níveis “ $b$ ” escolhidos (ROUTH *et al.*, 1977).

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. São realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados (BRERETON, 1987; EIRAS *et al.*, 1994).

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 (BARROS NETO *et al.*, 1995).

Neste trabalho foi adotado o planejamento experimental fatorial  $2^3$  com três pontos centrais, totalizando onze ensaios. A adição de três pontos centrais (0) permite uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial  $2^3$  (MONTGOMERY *et al.*, 2003). O experimento teve por objetivo verificar se existe efeito significativo entre os três fatores escolhidos, além das interações entre eles, através da análise de variância (Analysis of Variance - ANOVA) utilizando o Software Minitab 13.0 (MINITAB, 2000).

Os fatores escolhidos foram: agitação mecânica ( $A_m$ ), potencial hidrogeniônico (pH) e concentração inicial de cromo em solução ( $C_o$ ), sendo as respostas dos fatores: porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ). A TAB. 1 apresenta os níveis reais e codificados dos fatores escolhidos do planejamento fatorial  $2^3$  com três pontos centrais.

**TABELA 1** – Níveis reais e codificados dos fatores do planejamento fatorial  $2^3$  incluindo os pontos centrais.

Fatores	Níveis
Agitação mecânica ( $A_g$ )	(-) = 150
	(0) = 200
	(+) = 250
Potencial hidrogeniônico (pH)	(-) = 3
	(0) = 4
	(+) = 5
Concentração inicial de $Cr^{3+}$ ( $C_o$ )	(-) = 10
	(0) = 40
	(+) = 70

A TAB. 2 apresenta a matriz do planejamento utilizada nos ensaios de banho finito, com base nos níveis dos fatores escolhidos apresentados na TAB. 1, tendo como respostas dos fatores: a porcentagem de remoção de cromo (Rem %) e a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ).

**TABELA 2** – Matriz do planejamento fatorial  $2^3$  incluindo os pontos centrais.

Variáveis	Agitação	pH	Concentração	Porcentagem de remoção (%)	Quantidade útil
	mecânica ( $A_m$ ) (rpm)		inicial de Cr ( $C_o$ ) (ppm)		de remoção ( $q_{eq}$ ) ( $mg \cdot g^{-1}$ )
1	-	-	-	$Y_1$	$X_1$
2	+	-	-	$Y_2$	$X_2$
3	-	+	-	$Y_3$	$X_3$
4	+	+	-	.	.
5	-	-	+	.	.
6	+	-	+	.	.
7	-	+	+	.	.
8	+	+	+	.	.
9	0	0	0	.	.
10	0	0	0	.	.
11	0	0	0	$Y_n$	$X_n$

### 3.3.3. Realização dos Ensaio de Banho Finito

#### ❖ Amostras

- Argila Verde-Lodo sem tratamento, fornecida pela DOLOMIL Industrial Ltda.
- Argila Verde-Lodo organofilizada com o sal brometo de cetiltrimetilamônio.

#### ❖ Reagentes

- Sal de nitrato de cromo III nonahidratado ( $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), Vetec.
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) diluída a 3 %.
- Solução de ácido clorídrico (HCl) diluída a 3 %.
- Água deionizada.

### ❖ **Materiais**

- Vidros de relógio.
- Erlenmeyers plásticos de 125 mL.
- Tubos pequenos de vidro.
- Pipeta volumétrica de 50 mL.
- Pipetas volumétricas de 10 mL.
- Papéis de filtro.
- Peneira (200 mesh), Endecotts.

### ❖ **Equipamentos**

- Balança analítica, Marte – AI 200 C.
- Bomba a vácuo, Quimis – O 355 B.
- Shaker com controle de agitação, CERTOMAT.
- pHmetro, GEHAKA – PG 2000.

As realizações dos ensaios de banho finito foram conduzidas rigorosamente de acordo com a TAB. 2, que apresenta a matriz do planejamento experimental fatorial  $2^3$  incluindo os pontos centrais.

Os ensaios foram realizados colocando-se 50 mL da solução contendo cromo, com concentrações de 10, 40 e 70 ppm, em erlenmeyers de 125 mL contendo 0,5 g de argilas Verde-Lodo (sem tratamento e organofílica). O pH pôde ser ajustado em 3, 4 e 5, adicionando-se sempre que necessário, soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3%. A agitação mecânica foi controlada pelo equipamento shaker (FIG. 10), com controle de agitação variando entre 150, 200 e 250 rpm. Após 5 horas de contato e sob agitação (a cada 60 min o pH era ajustado quando necessário), as amostras foram retiradas e submetidas a filtração a vácuo. O filtrado foi enviado para análise de Espectroscopia de Absorção Atômica.



**FIGURA 10** – Equipamento shaker com controle de agitação.

### **3.4. Determinação da Quantidade de Cromo**

Para a determinação do teor de cromo presente na fase líquida das soluções preparadas (filtrado) e submetidas aos experimentos realizados de acordo com as variáveis da matriz de ensaios em seus diferentes níveis foi utilizada a análise por Espectroscopia de Absorção Atômica, devido a mesma ser relativamente rápida, precisa e necessitar de pequenas quantidades de amostra.

As expressões 2 e 3 são utilizadas para obtenção da porcentagem de remoção de cromo (% Rem), bem como a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ).

$$\% Rem = \left( \frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde:

% Rem: Porcentagem de remoção.

$C_o$  : Concentração inicial (ppm).

$C$  : Concentração final (ppm).

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(C_o - C_{eq}) \quad (3)$$

Onde:

$q_{eq}$  : Quantidade útil de remoção (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).

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica pertencente ao Laboratório de Análises de águas e Efluentes (LANAE), Blumenau-SC, marca VARIAN, Modelo AA 220, com lâmpada de cátodo-oco para análise de cromo.

### 3.5. Análise Estatística dos Dados

Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos foi realizada a Análise de Variância (*Analisis of Variance* - ANOVA) utilizando o Software Minitab 13.0 (MINITAB, 2000). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança (MONTGOMERY *et al.*, 2003; MONTGOMERY, 1996).

#### 3.5.1. Valor P e Análise de Variância (ANOVA)

Foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), para decidir com certo nível de confiança, se os efeitos são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura. A análise de variância obedece ao seguinte esquema básico, mostrado no QUADRO 4.

**QUADRO 4** - Análise de variância (ANOVA) para três fatores.

Fontes de Variação	G.L	Soma do	Quadrado Médio	Valor P <sup>1 e 2</sup>
		Quadrado (SQ)	Ajustado (QM)	
Efeito principal	3	SQ <sub>efeito principal</sub>	QM <sub>efeito principal</sub>	<0,05 ou ≥ 0,05
Interação 2 fatores	3	SQ <sub>interação</sub>	QM <sub>interação</sub>	< 0,05 ou ≥ 0,05
Interação 3 fatores	1	SQ <sub>interação</sub>	QM <sub>interação</sub>	< 0,05 ou ≥ 0,05
Curvatura	1	SQ <sub>curvatura</sub>	QM <sub>curvatura</sub>	< 0,05 ou ≥ 0,05
Erro residual	2	SQ <sub>erro residual</sub>	QM <sub>erro residual</sub>	-
Erro puro	2	SQ <sub>erro puro</sub>	QM <sub>puro erro</sub>	-
Total	10	SQ <sub>total</sub>		-
R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> max			-

1: Efeito Significativo ( $p < 0,05$ ); 2: Efeito Não Significativo ( $p \geq 0,05$ ); G.L: Graus de liberdade.

Fonte: MONTGOMERY *et al.*, 2003; MINITAB, 2000.

A curvatura será importante para analisar a linearidade das variáveis. Se houver a curvatura, não há linearidade entre as variáveis. Se não houver curvatura, existe a linearidade entre as variáveis.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi calculado usando a expressão 4, e representa que a porcentagem de variação total em torno da média foi explicada pelo efeito principal, ou seja, pelos fatores  $A_m$ , pH e  $C_o$ .

$$R^2 = \frac{SQ_{Efeito\ principal}}{SQ_{Total}} \quad (4)$$

Onde:

$R^2$ : Coeficiente de determinação.

$SQ_{Efeito\ principal}$ : Soma do quadrado do efeito principal.

$SQ_{Total}$ : Soma do quadrado total.

Enquanto que a porcentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a expressão 5, e representa um valor a ser comparado com o  $R^2$  e não 100 %.

$$R^2 \text{ max} = \frac{SQ_{Total} - SQ_{Puro\_erro}}{SQ_{Total}} \quad (5)$$

Onde:

$R^2$  max: Porcentagem máxima de variação explicável.

$SQ_{Total}$ : Soma do quadrado total.

$SQ_{Puro\ erro}$ : Soma do quadrado do erro puro.

O QUADRO 4 mostra também, que pode-se encontrar um Valor P para a estatística de teste, conforme critério de decisão:

- Se o valor de P for < do que 0,05/0,10 há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade;
- Se o valor de P for  $\geq$  do que 0,05/0,10 não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade.

### **3.5.2. Modelo: Fatorial $2^3$ com Ponto Central**

No planejamento fatorial  $2^3$  com três (3) pontos centrais, o modelo que pode ser adotado é o apresentado na expressão 6, admitindo-se que as superfícies de resposta sejam uma função quadrática dos fatores:

$$VR = \beta_0 + \beta_1 \times A_m + \beta_2 \times pH + \beta_3 \times C_o + \beta_4 \times A_m \times pH + \beta_5 \times A_m \times C_o + \beta_6 \times pH \times C_o + \beta_7 \times A_m \times pH \times C_o + \beta_8 \times CtPc^2 + e \quad (6)$$

Onde:

VR: Variável resposta.

$A_m$ : Fator agitação mecânica.

pH: Fator potencial hidrogeniônico.

$C_0$ : Fator concentração inicial de cromo.

$\beta_0$ : Média geral do modelo.

$\beta_1$ : Coeficiente do modelo referente a agitação mecânica.

$\beta_2$ : Coeficiente do modelo referente ao potencial hidrogeniônico.

$\beta_3$ : Coeficiente do modelo referente a concentração inicial de cromo.

$\beta_4$ : Coeficiente do modelo referente a interação agitação mecânica e potencial hidrogeniônico.

$\beta_5$ : Coeficiente do modelo referente a interação agitação mecânica e concentração inicial de cromo.

$\beta_6$ : Coeficiente do modelo referente a interação potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo.

$\beta_7$ : Coeficiente do modelo referente a interação agitação mecânica, potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo.

$\beta_8$ : Coeficiente do modelo referente a curvatura no ponto central.

$CtPc^2$ : Curvatura no ponto central.

e: Erro experimental.

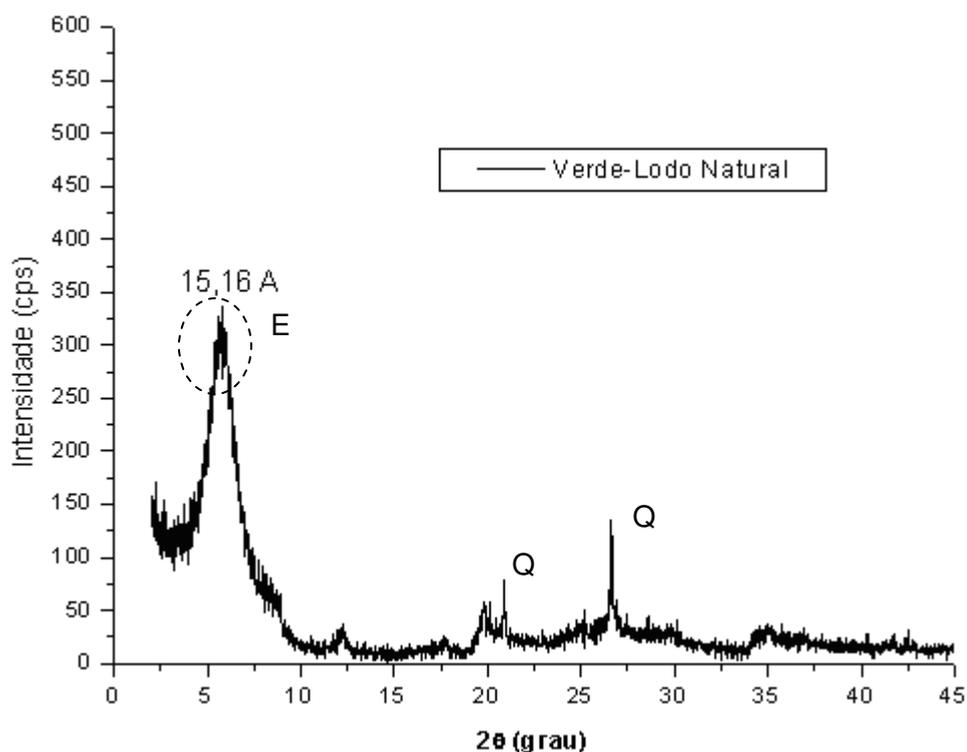
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Serão apresentados e discutidos neste capítulo os resultados obtidos da parte experimental referente à caracterização das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica, bem como os resultados referentes aos ensaios de banho finito.

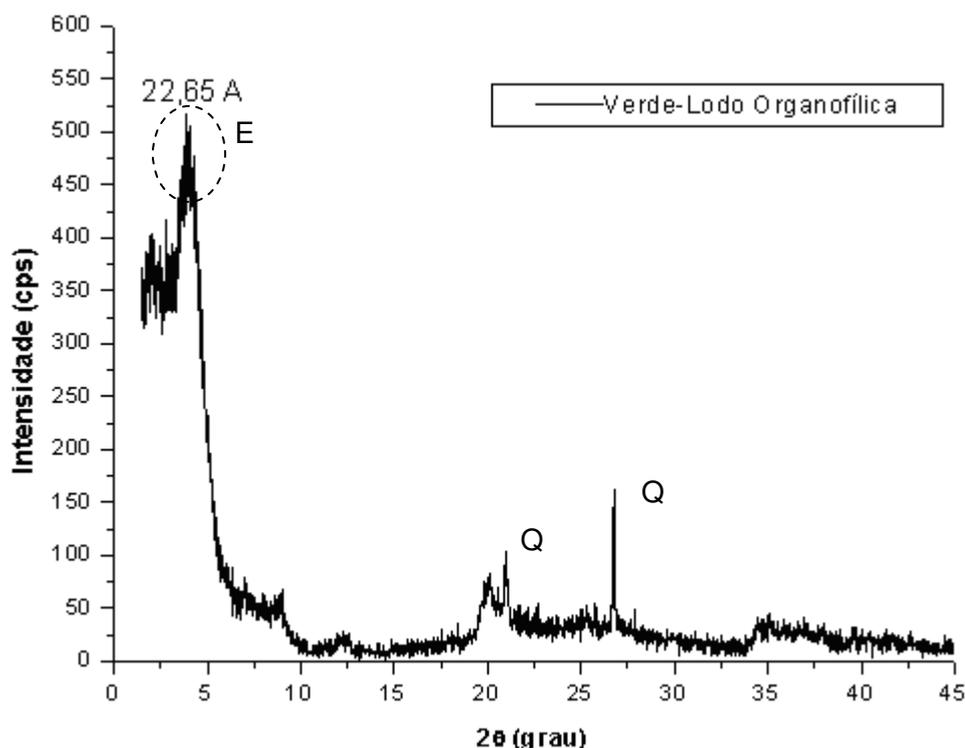
### 4.1. Difração de Raios – X (DRX)

Os difratogramas das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofilizada com o sal quaternário de amônio (brometo de cetiltrimetilamônio) estão apresentados nas FIG. 11 e 12, respectivamente.



**FIGURA 11** – Difratograma da argila Verde-Lodo sem tratamento.

Através da FIG 11 é possível verificar que a argila Verde-Lodo sem tratamento apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que corresponde a distância basal ( $d_{001}$ ) de 15,16 Å. Observa-se também, um outro pico que corresponde ao mineral não esmectítico: quartzo (Q) (CHOY *et al.*, 1997; SHEM, 2001; WANG *et al.*, 2004; XI *et al.*, 2004).



**FIGURA 12** – Difratograma da argila Verde-Lodo organofílica.

Quando a argila Verde-Lodo natural é tratada com o sal quaternário de amônio (brometo de cetiltrimetilamônio) ocorrem modificações nos espaçamentos basais da mesma. Tal afirmação pode ser confirmada através do difratograma referente a argila Verde-Lodo organofílica (FIG 12), no qual observa-se um aumento expressivo na distância basal ( $d_{001}$ ) para 22,65 Å.

As argilas organofílicas foram preparadas pela troca catiônica do  $\text{Na}^+$  com o radical orgânico do sal quaternário de amônio, neste caso particular o brometo de cetiltrimetilamônio. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila natural, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis. Desta forma, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de

hidrocarbonetos livres se fixam entre as camadas 2:1 do argilomineral esmectítico, fazendo com que a nova estrutura seja formada (VAIA *et al.*, 1994).

Na TAB. 3 estão indicados os resultados referentes às análises de DRX das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofilizada com o sal brometo de cetiltrimetilamônio.

**TABELA 3** – Resultados das análises de DRX referentes as argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica.

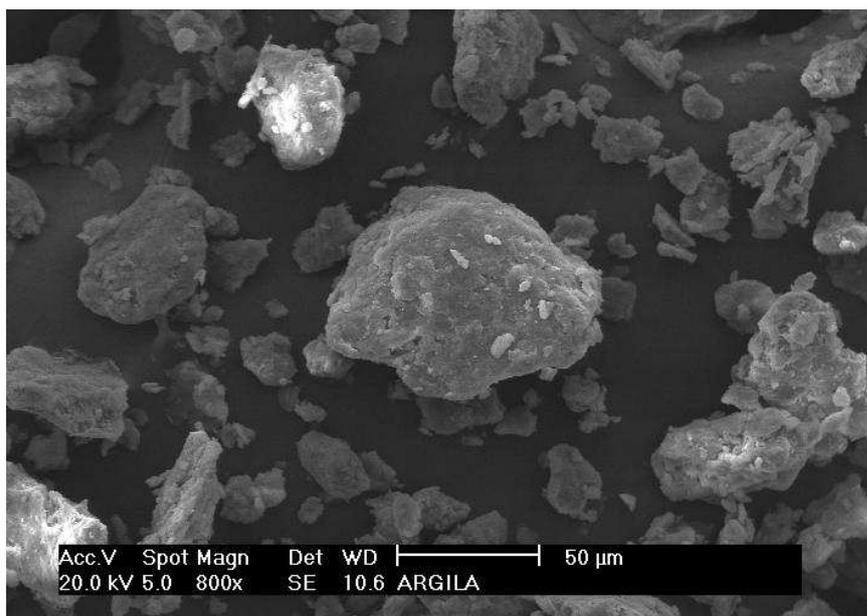
Amostra	2 $\theta$	Espaçamento Basal (Å)
Verde-Lodo Natural	5,1°	15,16
Verde-Lodo Organofílica	4,8°	22,65

Analisando-se os dados apresentados na TAB. 3, pode-se observar o aumento expressivo nos espaços interlamelares e, conseqüentemente, nas distâncias basais ( $d_{001}$ ) da argila Verde-Lodo organofílica, em relação à argila Verde-Lodo sem tratamento. Este resultado confirma portanto, a hipótese de que o sal brometo de cetiltrimetilamônio foi intercalado nos espaços lamelares da argila Verde-Lodo sem tratamento (TAHANI *et al.*, 1999; KOZAK *et al.*, 2004), formando assim a argila organofílica.

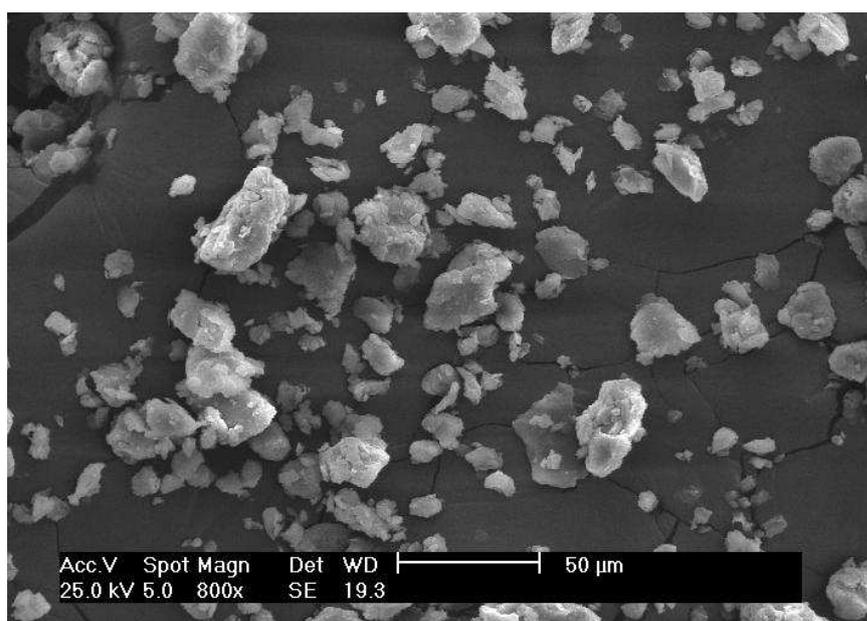
Dado a espessura da camada de argilomineral ser de aproximadamente 15,16 Å, as moléculas do sal quaternário de amônio estariam separando as lamelas do argilomineral a uma distância de aproximadamente 22,65 Å, o que condiz com dados da literatura para moléculas de sal quaternário de amônio colocados entre as lamelas do argilomineral (JORDAN *et al.*, 1950).

## 4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As FIG. 13 e 14 apresentam as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofilizada com o sal quaternário de amônio (brometo de cetiltrimetilamônio), respectivamente.



**FIGURA 13** – Micrografia da argila sem tratamento ampliada 800X.



**FIGURA 14** – Micrografia da argila organofílica ampliada 800X.

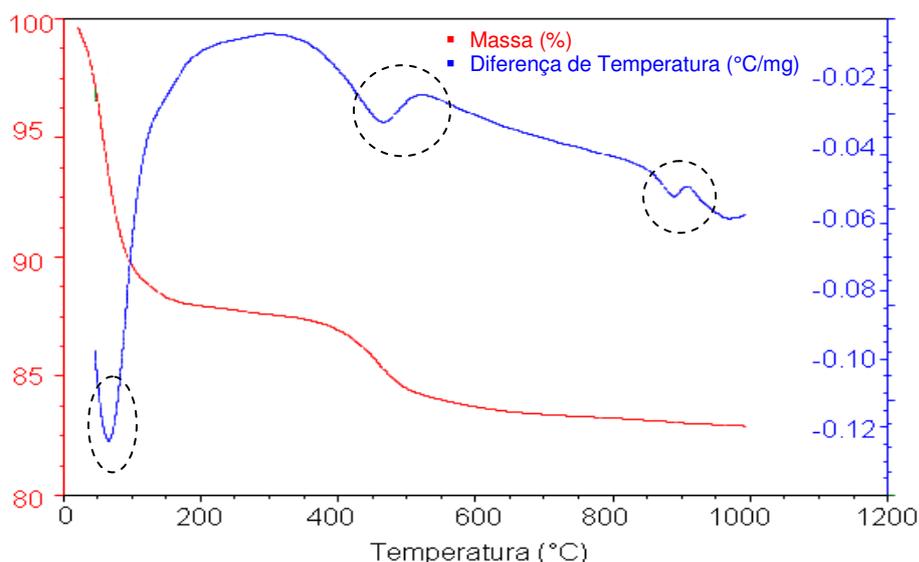
A FIG. 13 apresenta a micrografia da argila Verde-Lodo sem tratamento, onde pode-se observar que não há uma distribuição homogênea de partículas, pois as mesmas apresentam grãos de diversos tamanhos. Observa-se ainda, que o perfil dos aglomerados se mostra irregular (DAVIS *et al.*, 1950; GRIM, 1962).

Através da micrografia referente à argila Verde-Lodo organofílica mostrada na FIG. 14, observa-se aglomerados que possuem partículas com dimensões similares as da argila sem tratamento, porém, apresentando espaços vazios, isto é, estrutura mais “aberta”. Possivelmente, esse fato, deve-se a intercalação do sal quaternário de amônio nas lamelas da argila (PEREIRA, 2003).

Comparando-se as micrografias referentes às argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofilizada com o sal quaternário de amônio, foi possível verificar que, o processo de organofilização não causou modificações substanciais na morfologia das partículas da argila (ALMEIDA NETO *et al.*, 2006a).

#### 4.3. Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG)

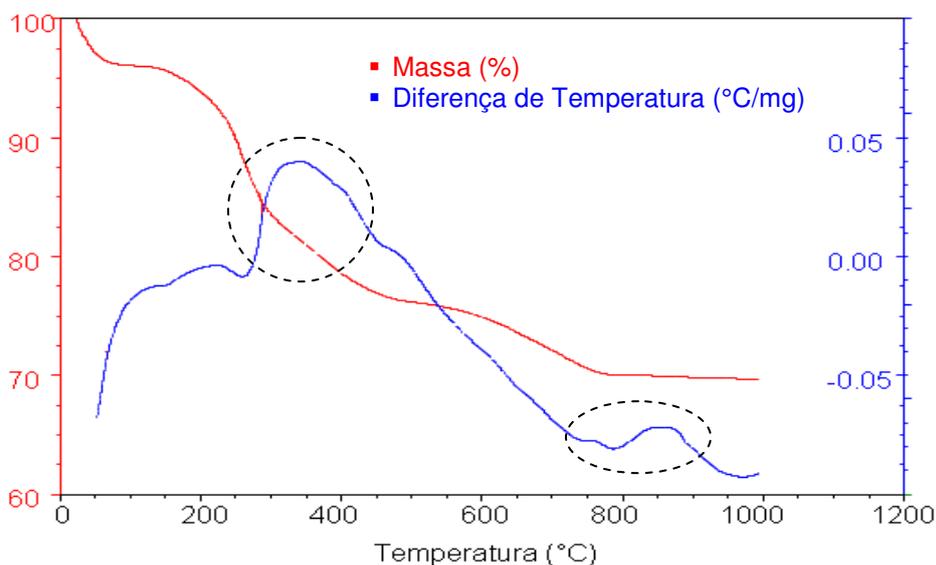
As FIG. 15 e 16 apresentam as curvas de ATD e TG referentes às argilas Verde-Lodo: sem tratamento e Verde-Lodo organofílica, respectivamente.



**FIGURA 15** – Curvas de ATD e TG referentes a argila Verde-Lodo sem tratamento.

A curva de ATD obtida para a argila Verde-Lodo sem tratamento exibe um pico endotérmico que ocorre entre 50 °C e 100 °C referente à perda de água livre, essa perda deve-se a água intercalada e adsorvida na estrutura do argilomineral (HENDRICKS *et al.*, 1940). Observa-se também, a presença de um pico endotérmico entre 450 °C e 500 °C causado pela perda de hidroxilas estruturais. Em 900 °C há um pico duplo, endo-exotérmico, o primeiro pico endotérmico é o da destruição do reticulado cristalino e o segundo pico exotérmico é o da formação de quartzo (GRIM *et al.*, 1961).

Através da curva termogravimétrica para a argila Verde-Lodo natural é possível observar duas inflexões; a primeira até aproximadamente 150 °C, referente a uma perda de massa (perda de água livre) de 11,5 % e, a segunda até aproximadamente 500 °C, referente a uma perda de massa (perda estrutural) de 4%. Portanto, a perda de massa total para a argila Verde-Lodo sem tratamento foi de 15,5 %.



**FIGURA 16** – Curvas de ATD e TG referentes a argila Verde-Lodo organofílica.

A curva de ATD obtida para a argila Verde-Lodo organofílica revela um pico exotérmico entre 270 °C e 440 °C, atribuído à decomposição do sal brometo de cetiltrimetilamônio, após a etapa de liberação da água residual e combustão da parte orgânica proveniente do sal quaternário de amônio. Na faixa entre 760 °C e 800 °C há dois picos superpostos, endo-exotérmico: o primeiro deve-se à

decomposição final do sal orgânico e o segundo à combustão do resíduo carbonoso da queima anterior, caracterizada pelo largo pico exotérmico (SORA *et al.*, 2005).

Através da curva termogravimétrica para a argila verde-lodo organofílica, observam-se três inflexões; a primeira até aproximadamente 75 °C, referente a uma perda de massa (perda de água livre) de 3,75 %, a segunda até aproximadamente 500 °C, referente a uma perda de massa (decomposição inicial do sal orgânico) de 20% e, a terceira até aproximadamente 800 °C, referente a uma perda de massa (decomposição final do sal orgânico) de 6,25 %. Portanto, a perda de massa total para a argila modificada com o sal brometo de cetiltrimetilamônio foi de 30%.

Comparando-se as curvas de TG referentes as amostras de argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica, observou-se que o teor de água livre perdida é bem maior para a argila sem tratamento (aproximadamente 11,5%) do que para a argila organofílica (aproximadamente 3,75%). A menor perda de massa (perda de água livre) para a argila organofílica evidencia a redução do caráter hidrofílico da mesma. De modo geral, as curvas de TG apresentam-se decrescentes, isto se deve ao fato de que a queima dos radicais orgânicos fazem a amostra diminuir a massa e, portanto, há uma variação negativa da massa na curva de TG (SILVA, Adriana, 2005).

#### **4.4. Inchamento de Foster**

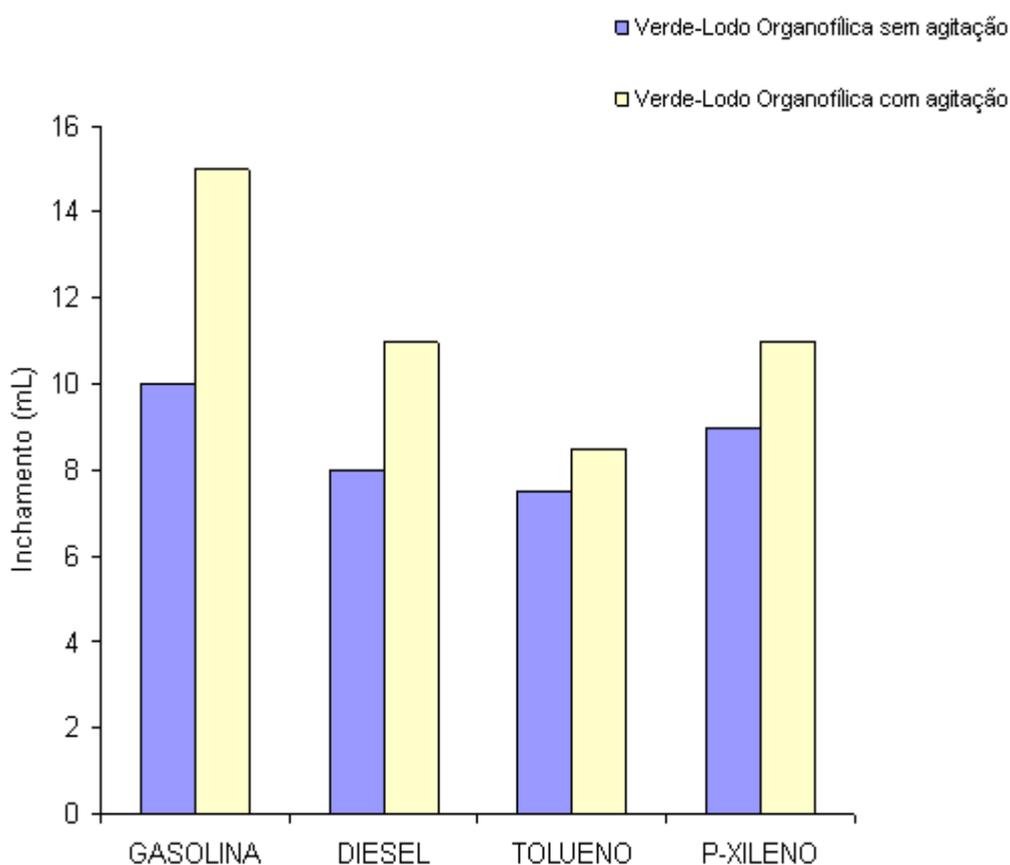
No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as seguintes avaliações apresentadas na TAB. 4 para o teste de inchamento de Foster.

**TABELA 4** – Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não-inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

Fonte: Vianna *et al.*, 2002.

Os resultados referentes ao teste de inchamento de Foster utilizando como adsorvente, a argila Verde-Lodo organofílica nos solventes orgânicos testados: gasolina, óleo diesel, tolueno e p-xileno estão apresentados no GRAF. 1.



**GRÁFICO 1** – Inchamento de Foster utilizando a argila Verde-Lodo organofílica (sem e com agitação) em solventes orgânicos.

Analisando a TAB. 4. juntamente com o GRAF. 1, observa-se que a argila Verde-Lodo organofílica apresentou médio inchamento (sem agitação) nos solventes diesel e tolueno e alto inchamento nos solventes gasolina (sem e com agitação), diesel (com agitação), tolueno (com agitação) e p-xileno (sem e com agitação). A TAB. 5 apresenta os resultados numéricos obtidos.

**TABELA 5** – Resultados numéricos obtidos para o teste de Inchamento de Foster utilizando a argila Verde-Lodo organofílica em solventes orgânicos.

<b>Solventes</b>	<b>Gasolina</b>	<b>Diesel</b>	<b>Tolueno</b>	<b>P-xileno</b>
<b>Sem agitação (mL/g)</b>	10	7,8	7,6	9,0
<b>Com agitação (mL/g)</b>	15	11,2	8,4	11

De forma geral, verificou-se que, exceto nos solventes diesel e tolueno, em que a argila Verde-Lodo organofílica apresentou médio inchamento (sem agitação), observou-se que nos demais solventes orgânicos a argila apresentou altos inchamentos (com e sem agitação). O solvente gasolina apresentou inchamentos mais elevados (com e sem agitação) quando comparados aos demais solventes.

Esse teste visa a avaliação da hidrofobicidade das argilas organofílicas, ou seja, o quanto elas se dispersam e incham em compostos orgânicos. Os resultados do inchamento da argila organofílica Verde-Lodo, conforme a TAB. 5, comprovam a hidrofobicidade da argila organofílica sintetizada, pois esta se dispersou e inchou em compostos orgânicos. Consequentemente, um alto resultado de inchamento, além da dispersabilidade mostra a afinidade da argila em compostos orgânicos (BOTELHO, 2006).

Gonzaga *et al.* (2005) realizou testes de inchamento de Foster utilizando argilas organofílicas preparadas a partir da argila sódica Argel e do sal quaternário de amônio cloreto de cetiltrimetilamônio através de dois métodos (método convencional e método direto). Os solventes orgânicos testados foram: gasolina, tolueno, óleo diesel, acetona, metanol e etanol. As amostras

organofílicas apresentaram maiores inchamentos nos solventes gasolina e tolueno.

Pereira *et al.* (2007) realizou testes de inchamento de Foster utilizando argilas organofílicas preparadas a partir de uma argila bentonita de cor chocolate, proveniente da jazida Primavera - Boa Vista/PB e de dois sais quaternários de amônio (cloreto de hexadeciltrimetilamônio e cloreto de alquilbenzildimetilamônio). Os solventes orgânicos testados foram: gasolina, querosene, diesel e tolueno. Ao fim dos experimentos, foram verificados inchamentos mais elevados nos solventes gasolina e tolueno.

Através da TAB. 5, observa-se que a partir da argila Verde-Lodo organofílica e dos solventes orgânicos testados: gasolina, diesel, tolueno e p-xileno, os inchamentos com agitação, apresentaram de forma geral, resultados mais elevados em relação aos inchamentos sem agitação.

Valenzuela Diaz (1999) realizou testes de inchamento de Foster utilizando argilas organofílicas partindo-se de uma argila esmectítica policatiônica proveniente de Campina Grande-PB e do sal quaternário de amônio Arquad 2HT-75. O autor agitou as dispersões obtidas do ensaio de inchamento em óleo de soja usando “mixer” doméstico (Eletrolux modelo SSM548, utilizando a velocidade baixa de agitação e efetuando a mesma, por 1 minuto, em béquer de 100 mL). Após repouso de 24 horas, foi observado um inchamento 200% (aproximadamente) superior aos valores apresentados após agitação com haste de vidro.

Industrialmente, para dispersar as argilas organofílicas nos líquidos orgânicos, geralmente se utiliza agitação intensa (VALENZUELA DIAZ, 1999). Portanto, no teste de inchamento de Foster, a intensidade de agitação está relacionada ao inchamento das dispersões.

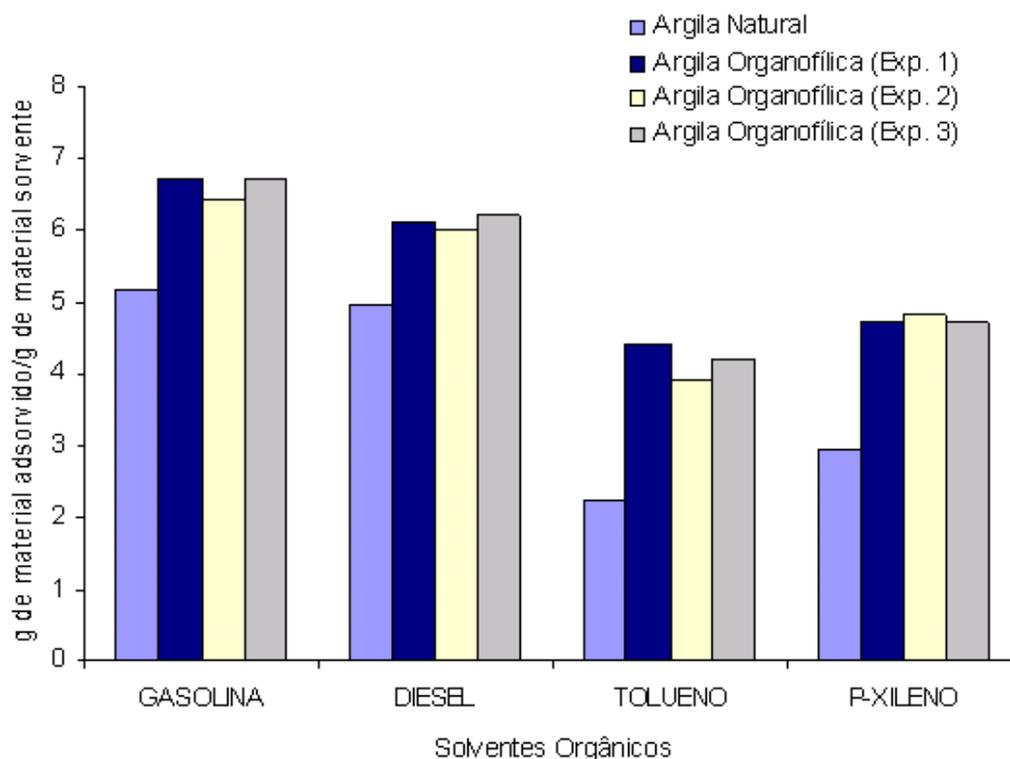
#### 4.5. Capacidade de Adsorção

Foi utilizada a metodologia baseada na norma ASTM F 726-99 com o objetivo de obter a medida da capacidade de adsorção da argila Verde-Lodo sem tratamento, bem como, da argila Verde-Lodo organofilizada com o sal brometo de cetiltrimetilamônio. Essa metodologia foi repetida por três vezes para a argila Verde-Lodo organofílica visando obter resultados precisos.

Os solventes orgânicos utilizados nessa análise foram: gasolina, óleo diesel, tolueno e p-xileno. Os dados de adsorção para as argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica estão apresentados na TAB. 6 e no GRAF. 2.

**TABELA 6** – Dados de adsorção para as argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica.

Solventes	Gasolina	Diesel	Tolueno	P-xileno
<b>Sem tratamento</b> (g de material adsorvido/ g de material sorvente)	5,2	5,0	2,3	3,0
<b>Organofílica</b> (Exp. 1) (g de material adsorvido/ g de material sorvente)	6,7	6,2	4,5	4,6
<b>Organofílica</b> (Exp. 2) (g de material adsorvido/ g de material sorvente)	6,4	6,1	4,0	4,8
<b>Organofílica</b> (Exp. 3) (g de material adsorvido/ g de material sorvente)	6,7	6,3	4,3	4,6



**GRÁFICO 2** - Capacidade de adsorção das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica.

Os dados apresentados na TAB 6 e ilustrados no GRAF. 2, apresentam os resultados referentes a capacidade de adsorção das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica. Através destes resultados, verifica-se que as argilas Verde-Lodo em estudo adsorveram: gasolina > diesel > p-xileno > tolueno. No entanto, a argila Verde-Lodo organofílica apresentou um maior potencial de adsorção nos solventes orgânicos testados, perante a argila Verde-Lodo sem tratamento. Estes dados estão em conformidade com o teste de inchamento de Foster (com agitação).

Os melhores resultados de adsorção obtidos tanto para a argila Verde-Lodo sem tratamento, como para a argila Verde-Lodo organofílica, ficaram para os solventes orgânicos gasolina e diesel.

Gitipour *et al.* (1997) investigaram o uso da argila bentonita e argila bentonita organofílica (nome comercial Claytone 40) como adsorventes na remoção de gasolina, benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno presentes em solos

contaminados. Os resultados deste estudo revelaram que a bentonita organofilizada apresentou percentual de remoção mais elevado do que a bentonita sem tratamento, podendo assim, atuar como um adsorvente bem sucedido na remoção de produtos orgânicos aromáticos existentes no solo contaminado.

Pereira (2003) avaliou a capacidade de adsorção de argilas sem tratamento e organofílicas preparadas a partir de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba e de dois sais quaternários de amônio (cloreto de hexadeciltrimetilamônio e cloreto de alquilbenzildimetilamônio) nos solventes orgânicos: gasolina, querosene, diesel, etanol, metanol, tolueno, acetona e Varsol. Após os experimentos, verificou-se que as argilas organofílicas adsorveram maiores quantidades dos solventes gasolina e tolueno, apresentando ainda, maior potencial de adsorção do que a argila sem tratamento.

Silva (2005) desenvolveu um estudo sobre a caracterização da argila Chocolate organofilizada com o sal cloreto de alquildimetilbenzilamônio em diferentes concentrações (0,8 e 1,0 meq/g) e utilizadas na adsorção de derivados de petróleo. As argilas: natural e organofilizadas foram submetidas a análise de capacidade de adsorção nos solventes orgânicos: gasolina, óleo diesel, xileno e tolueno. Os resultados da análise mostraram que as argilas organofílicas apresentaram maior capacidade de adsorção quando comparadas a argila sem tratamento, observando capacidades de adsorção mais acentuadas nos solventes orgânicos gasolina e tolueno.

#### **4.6. Porcentagem (% Rem) e Quantidade Útil de Remoção de Cromo ( $q_{eq}$ )**

Os ensaios de banho finito foram conduzidos de acordo com uma matriz de planejamento fatorial  $2^3$  com três repetições no ponto central utilizando o Software Minitab 13.0 (MINITAB, 2000), visando um estudo da influência das combinações dos fatores escolhidos: agitação mecânica ( $A_m$ ), potencial hidrogeniônico (pH) e concentração inicial de cromo em solução ( $C_o$ ), sobre as variáveis de respostas:

porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ).

#### **4.6.1. Análise estatística dos dados quando a argila Verde-Lodo sem tratamento foi utilizada como adsorvente**

Estão apresentados e discutidos os resultados referentes à porcentagem (% Rem) e quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) quando a argila Verde-Lodo sem tratamento foi utilizada como adsorvente.

##### **4.6.1.1. Porcentagem de remoção de cromo (% Rem)**

A TAB. 7 apresenta os resultados obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem), em que o melhor resultado (99,90 %) foi encontrado nas seguintes condições: agitação mecânica 250 rpm, potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm.

**TABELA 7** – Resultados obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) referente à argila Verde-lodo sem tratamento.

Ensaio	Fator ( $A_m$ ) Cód.	Fator (pH) Cód.	Fator ( $C_o$ ) Cód.	Nível do Fator ( $A_m$ )	Nível do Fator (pH)	Nível do Fator ( $C_o$ )	Porcentagem de Remoção (% Rem)
1	-	-	-	150	3	10	99,30
2	+	-	-	250	3	10	99,30
3	-	+	-	150	5	10	99,30
4	+	+	-	250	5	10	99,30
5	-	-	+	150	3	70	97,04
6	+	-	+	250	3	70	93,50
7	-	+	+	150	5	70	99,88
8	+	+	+	250	5	70	99,90
9	0	0	0	200	4	40	99,82
10	0	0	0	200	4	40	99,82
11	0	0	0	200	4	40	99,82

A TAB. 8 mostra a ANOVA para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) referente à argila Verde-Lodo sem tratamento, baseada nos resultados apresentados na TAB. 7.

**TABELA 8** - Análise de Variância (ANOVA) para porcentagem de remoção de cromo referente à argila Verde-lodo sem tratamento.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeito principal	3	18,2397	6,0799	0,000
Interação 2 fatores	3	13,9851	4,6617	0,000
Interação 3 fatores	1	1,5842	1,5842	0,000
Curvatura	1	4,0951	4,0950	0,000
Erro residual	2	0,0002	0,0001	-
Erro puro	2	0,0002	0,0001	-
Total	10	37,9043	-	-
$R^2 = 0,4812$		$R^2_{max} = 0,99$		

Os dados apresentados na TAB. 8 mostram efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (agitação mecânica, potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo), interações e curvatura. É válido afirmar que os três fatores escolhidos ( $A_m$ , pH e  $C_o$ ) influenciaram no resultado referente a porcentagem de remoção de cromo (% Rem).

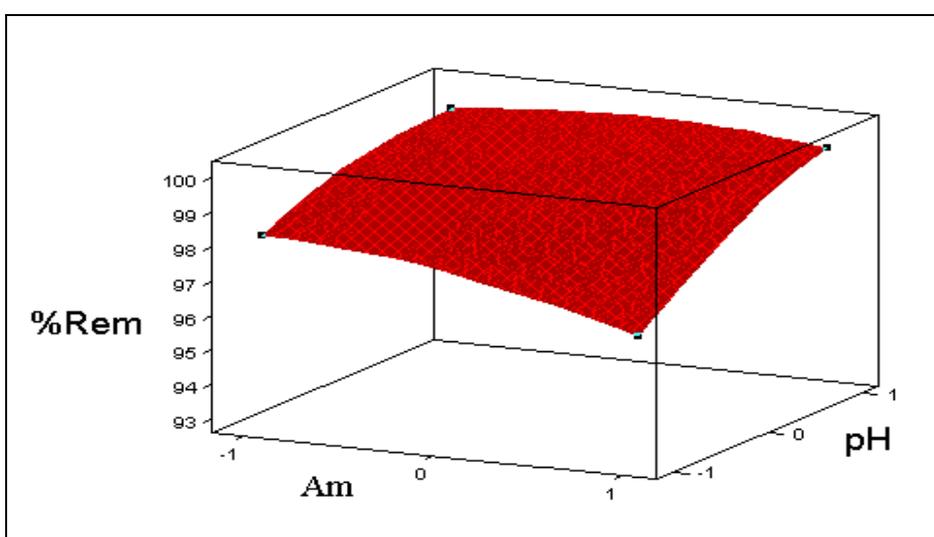
O modelo obtido para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) encontra-se descrito na expressão 7.

$$\% Rem = 98,4600 - 0,4475A_m + 1,1425pH - 0,8800C_o + 0,4450A_m \times pH - 0,4325A_m \times C_o + 1,1675pH \times C_o + 0,4450A_m \times pH \times C_o + 1,3700C_t P c^2 \quad (7)$$

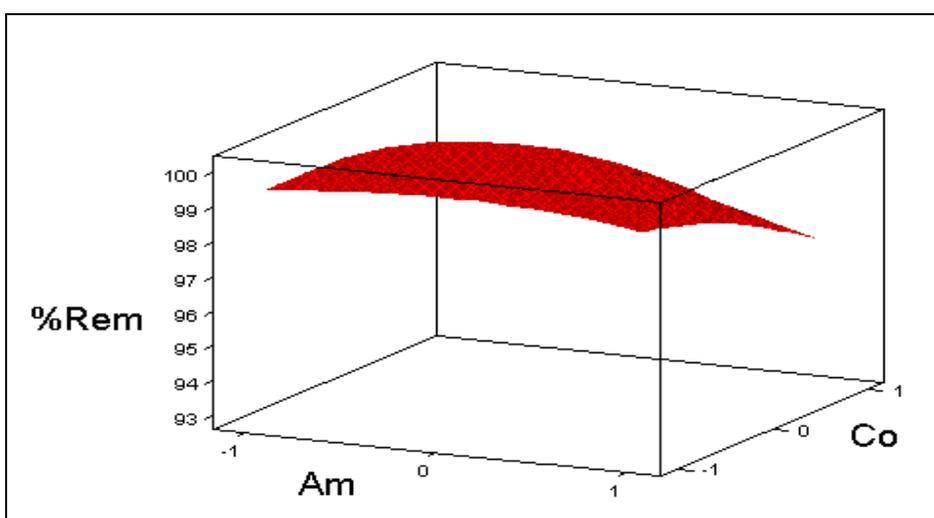
Para o modelo apresentado (expressão 7), foi possível explicar 48,12 % do comportamento referente aos fatores analisados ( $R^2 = 0,4812$ ). Por outro lado, o valor máximo explicável dos dados foi igual a 99,00 % ( $R^2_{max} = 0,99$ ), pois a contribuição do erro puro foi bastante pequena.

Na análise de curvatura, o valor P foi menor que 0,05, implicando na significância do teste de curvatura. Como o teste mostrou significância, não há linearidade entre as variáveis estudadas, e o modelo quadrático pode ser adotado.

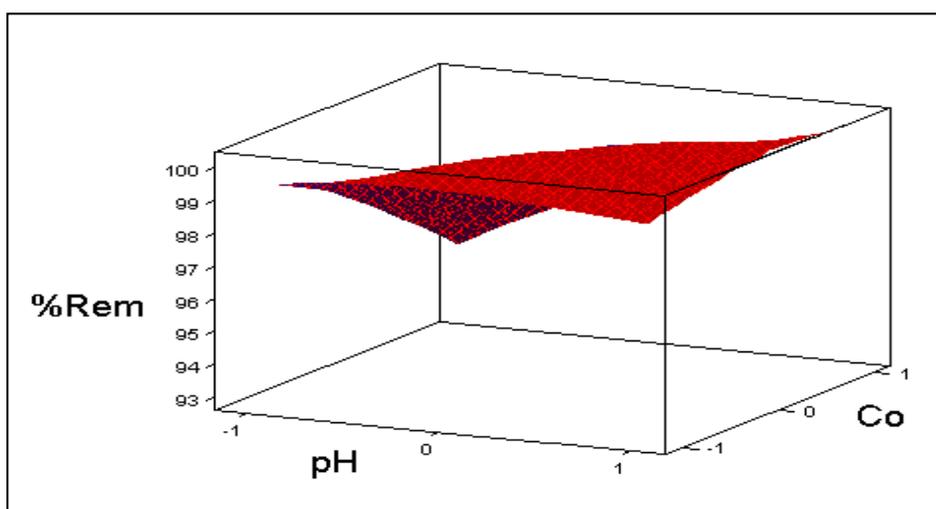
Os GRAF. 3, 4 e 5 apresentam as superfícies de respostas referentes a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) para as interações: agitação mecânica e potencial hidrogeniônico, agitação mecânica e concentração inicial de cromo, potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo, respectivamente.



**GRÁFICO 3** – Superfície de resposta (% Rem) para a interação  $A_m$  x pH (argila sem tratamento).



**GRÁFICO 4** – Superfície de resposta (% Rem) para a interação  $A_m$  x  $C_o$  (argila sem tratamento).



**GRÁFICO 5** – Superfície de resposta (% Rem) para a interação pH x  $C_o$  (argila sem tratamento).

#### 4.6.1.2. Quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ )

Através da TAB. 9 observam-se os resultados obtidos para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ), em que o melhor resultado (6,99 mg/g) foi encontrado nas seguintes condições: agitação mecânica 150 e 250 rpm, potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm.

**TABELA 9** – Resultados obtidos para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente à argila Verde-lodo sem tratamento.

Ensaio	Fator ( $A_m$ ) Cód.	Fator (pH) Cód.	Fator ( $C_o$ ) Cód.	Nível do Fator ( $A_m$ )	Nível do Fator (pH)	Nível do Fator ( $C_o$ )	Quantidade útil de Remoção ( $q_{eq}$ )
1	-	-	-	150	3	10	0,99
2	+	-	-	250	3	10	0,99
3	-	+	-	150	5	10	0,99
4	+	+	-	250	5	10	0,99
5	-	-	+	150	3	70	6,79
6	+	-	+	250	3	70	6,54
7	-	+	+	150	5	70	6,99
8	+	+	+	250	5	70	6,99
9	0	0	0	200	4	40	3,99
10	0	0	0	200	4	40	3,99
11	0	0	0	200	4	40	3,99

A TAB. 10 apresenta a ANOVA para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente à argila Verde-Lodo sem tratamento, baseado nos resultados apresentados na TAB. 9.

**TABELA 10** - Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente à argila Verde-lodo sem tratamento.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeito principal	3	68,1541	22,7180	0,000
Interação 2 fatores	3	0,0668	0,0223	0,004
Interação 3 fatores	1	0,0072	0,0072	0,014
Curvatura	1	0,0115	0,0115	0,009
Erro residual	2	0,0002	0,0001	-
Erro puro	2	0,0002	0,0001	-
Total	10	68,2398	-	-
$R^2 = 0,9987$		$R^2_{max} = 0,9855$		

Através dos dados apresentados na TAB. 10 foi possível observar que, assim como para a porcentagem de remoção, os fatores principais (agitação mecânica, potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo), as interações e curvatura foram significativas ao nível de 5 % de probabilidade (valor  $P < 0,05$ ). Implicando afirmar que, os três fatores escolhidos ( $A_m$ , pH e  $C_o$ ) influenciaram no resultado referente à quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ).

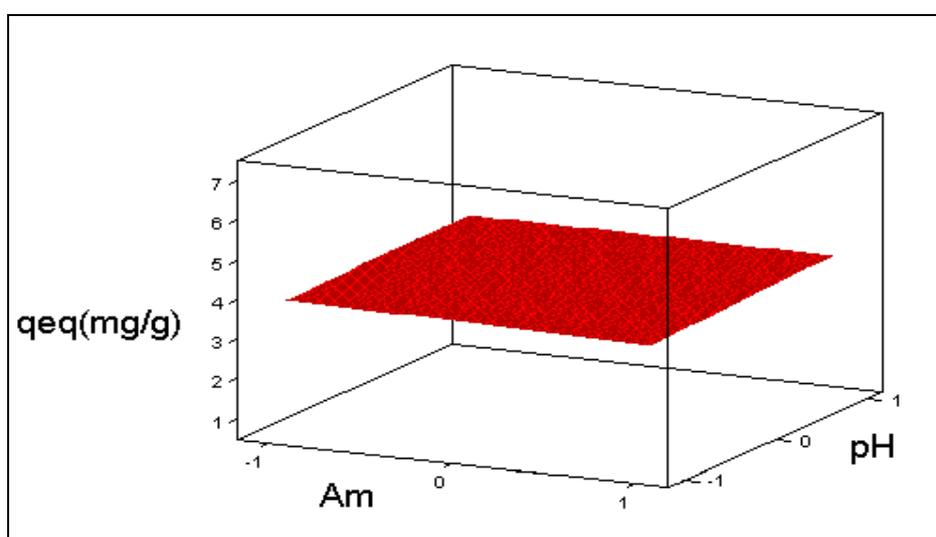
A expressão 8 apresenta o modelo obtido para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ).

$$q_{eq} = 3,9075 - 0,03250A_m + 0,0800pH + 2,9175C_o + 0,0300A_mxpH - 0,0325A_mx C_o + 0,0800pHxC_o + 0,0300A_mxpHxC_o + 0,0725CtPc^2 \quad (8)$$

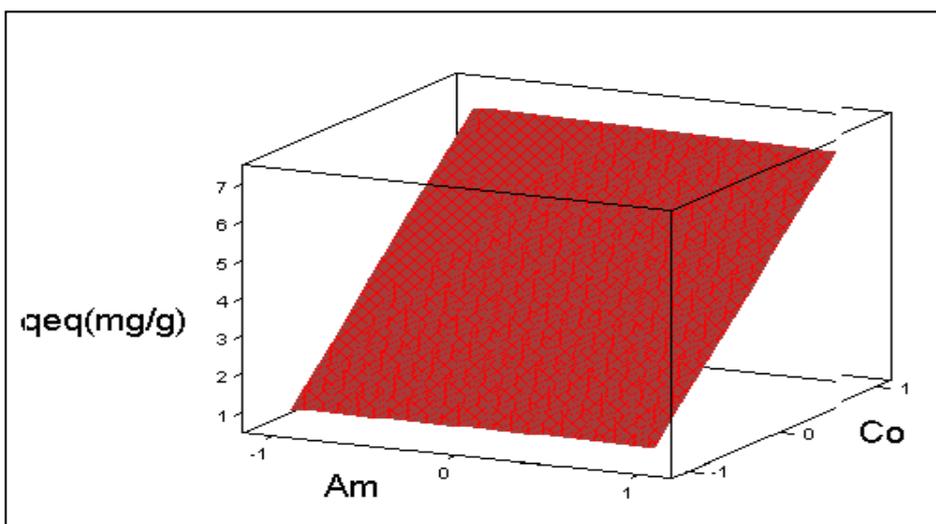
O modelo consegue explicar 99,87 % da variabilidade dos dados ( $R^2 = 0,9987$ ). Por outro lado, como o erro puro foi pequeno, o valor máximo explicável foi de 98,55 % ( $R^2_{max} = 0,9855$ ).

Da mesma forma que ocorreu para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem), o teste de curvatura mostrou que não há linearidade entre as variáveis estudadas.

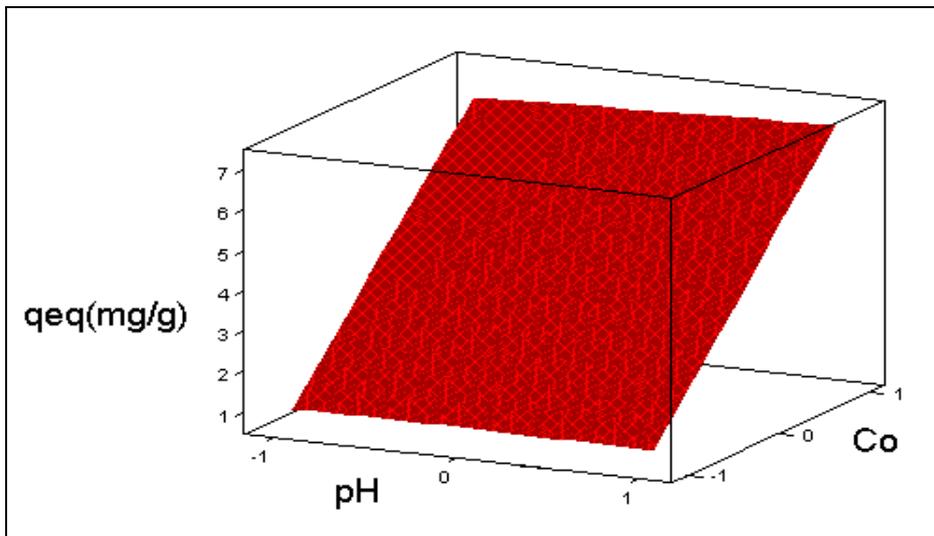
Os GRAF. 6, 7 e 8 mostram as superfícies de resposta referentes a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) para as interações: agitação mecânica e potencial hidrogeniônico, agitação mecânica e concentração inicial de cromo, potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo, respectivamente.



**GRÁFICO 6** – Superfície de resposta ( $q_{eq}$ ) para a interação  $A_m$  x pH (argila sem tratamento).



**GRÁFICO 7** – Superfície de resposta ( $q_{eq}$ ) para a interação  $A_m$  x  $C_o$  (argila sem tratamento).



**GRÁFICO 8** – Superfície de resposta ( $q_{eq}$ ) para a interação pH x  $C_o$  (argila sem tratamento).

#### ***4.6.2. Análise estatística dos dados quando a argila Verde-Lodo organofílica foi utilizada como adsorvente***

Serão apresentados e discutidos os resultados referentes a porcentagem (% Rem) e quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) quando a argila Verde-Lodo organofílica foi utilizada como adsorvente.

##### **4.6.2.1. Porcentagem de remoção de cromo (% Rem)**

Como pode ser observado na TAB. 11, o melhor resultado (99,90 %) para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) foi encontrado nas seguintes condições: agitação mecânica 250 rpm, potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm.

**TABELA 11** – Resultados obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) referente à argila Verde-Lodo organofílica.

Ensaio	Fator (A <sub>m</sub> ) Cód.	Fator (pH) Cód.	Fator (C <sub>o</sub> ) Cód.	Nível do Fator (A <sub>m</sub> )	Nível do Fator (pH)	Nível do Fator (C <sub>o</sub> )	Porcentagem de Remoção (% Rem)
1	-	-	-	150	3	10	54,60
2	+	-	-	250	3	10	92,30
3	-	+	-	150	5	10	98,60
4	+	+	-	250	5	10	99,30
5	-	-	+	150	3	70	20,23
6	+	-	+	250	3	70	35,11
7	-	+	+	150	5	70	99,68
8	+	+	+	250	5	70	99,90
9	0	0	0	200	4	40	74,32
10	0	0	0	200	4	40	99,00
11	0	0	0	200	4	40	90,25

A TAB. 12 mostra a ANOVA para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) referente à argila Verde-Lodo organofílica, baseada nos resultados apresentados na TAB. 11, ao nível de 10 % de probabilidade.

**TABELA 12** - Análise de Variância (ANOVA) para porcentagem de remoção de cromo referente à argila Verde-Lodo organofílica.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeito principal	3	6132,420	2044,140	0,072
Interação 2 fatores	3	1488,170	496,060	0,249
Interação 3 fatores	1	62,380	62,380	0,592
Curvatura	1	362,610	362,610	0,267
Erro residual	2	313,140	156,570	-
Erro puro	2	313,140	156,570	-
Total	10	8358,720	-	-
R <sup>2</sup> = 0,7336		R <sup>2</sup> max = 0,9625		

Através dos dados apresentados na TAB. 12, foi possível verificar que houve efeito significativo ao nível de 10 % de probabilidade (P < 0,10) para os fatores principais (agitação mecânica, potencial hidrogeniônico e concentração

inicial de cromo). No entanto, com relação às interações e a curvatura não houve significância ( $P > 0,10$ ). O fator que mais influenciou no resultado referente a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) foi o pH.

O modelo obtido para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) encontra-se descrito na expressão 9.

$$\% Rem = 74,97 + 24,41pH \quad (9)$$

O modelo consegue explicar 73,36 % da variabilidade dos dados ( $R^2 = 0,7336$ ), enquanto que o máximo explicável foi 96,25 % ( $R^2 \text{ máx}=0,9625$ ).

Na análise de curvatura, o valor P foi maior que 0,10, indicando a não significância. Portanto, há linearidade entre as variáveis estudadas.

#### **4.6.2.2. Quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ )**

Através da TAB. 13 observam-se os resultados obtidos para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ), em que o melhor resultado (6,99 %) foi encontrado nas seguintes condições: agitação mecânica 250 rpm, potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm.

**TABELA 13** - Resultados obtidos para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente à argila Verde-Lodo organofílica.

Ensaio	Fator ( $A_m$ ) Cód.	Fator (pH) Cód.	Fator ( $C_o$ ) Cód.	Nível do Fator ( $A_m$ )	Nível do Fator (pH)	Nível do Fator ( $C_o$ )	Quantidade útil de Remoção ( $q_{eq}$ )
1	-	-	-	150	3	10	0,55
2	+	-	-	250	3	10	0,92
3	-	+	-	150	5	10	0,98
4	+	+	-	250	5	10	0,99
5	-	-	+	150	3	70	1,41
6	+	-	+	250	3	70	2,46
7	-	+	+	150	5	70	6,98
8	+	+	+	250	5	70	6,99
9	0	0	0	200	4	40	2,97
10	0	0	0	200	4	40	3,96
11	0	0	0	200	4	40	3,61

A TAB. 14 apresenta a ANOVA para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente a argila Verde-Lodo organofílica, baseada nos resultados apresentados na TAB. 13.

**TABELA 14** - Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) referente à argila Verde-Lodo organofílica.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeito principal	3	40,2242	13,4081	0,0190
Interação 2 fatores	3	11,8228	3,9409	0,0610
Interação 3 fatores	1	0,0578	0,0578	0,6790
Curvatura	1	1,5888	1,5888	0,1290
Erro residual	2	0,5041	0,2520	-
Erro puro	2	0,5041	0,2520	-
Total	10	54,1976	-	-

$R^2 = 0,7422$        $R^2_{max} = 0,9909$

Os dados apresentados na TAB. 14 mostram que houve efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade ( $P < 0,5$ ) para os fatores principais (agitação mecânica, potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo). Também houve efeito significativo, para as interações entre dois fatores ao nível de 10 % de probabilidade ( $P < 0,1$ ). No entanto, os resultados referentes à quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) quando a argila Verde-Lodo foi utilizada como adsorvente foram influenciados apenas pelos fatores: pH e concentração inicial de cromo e pela interação entre eles. Não houve efeito significativo para a interação entre os três fatores e para a curvatura ( $P > 0,10$ ).

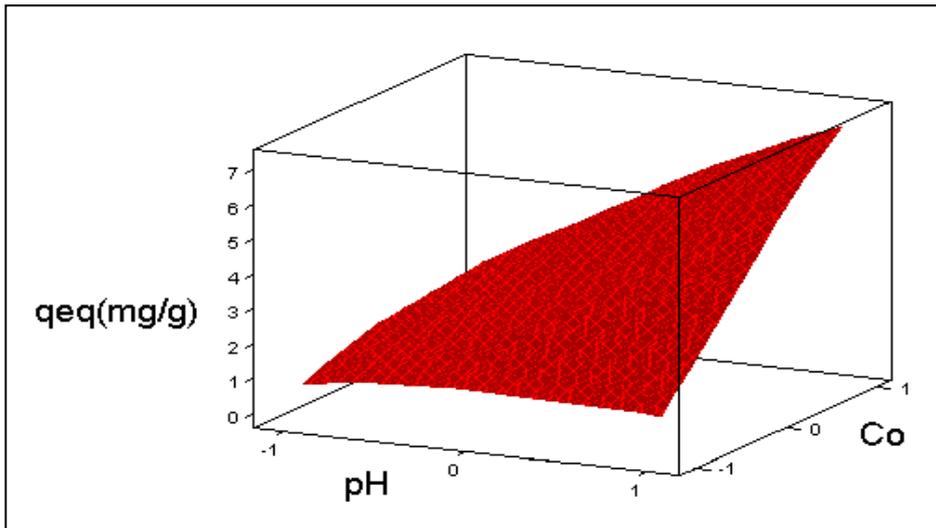
A expressão 10 mostra o modelo obtido para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ).

$$q_{eq} = 2,660 + 1,325 pH + 1,800 C_o + 1,200 pH \times C_o \quad (10)$$

Para o modelo apresentado (expressão 10), foi possível explicar 74,22 % do comportamento referente aos fatores analisados ( $R^2 = 0,7422$ ). No entanto, o valor máximo explicável dos dados foi de 99,09 % ( $R^2_{max} = 0,9909$ ).

O valor P foi maior que 0,10 ( $P > 0,10$ ) para a análise de curvatura, indicando a não significância. Portanto, há linearidade entre as variáveis estudadas.

O GRAF. 9 apresenta a superfície de resposta referente à quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) para a interação: potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo.



**GRÁFICO 9** – Superfície de resposta ( $q_{eq}$ ) para a interação pH x  $C_0$  (argila organofílica).

Comparando-se os resultados referentes a porcentagem (% Rem) e quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ), apresentados nas TAB. 7, 9, 11 e 13, verifica-se valores mais elevados, quando a argila Verde-Lodo sem tratamento foi utilizada como adsorvente, apresentando portanto, maior eficiência no processo de remoção de cromo em sistema de banho finito, quando comparada a argila Verde-Lodo organofílica.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

### 5.1. Conclusões

Com base na análise dos resultados deste trabalho, pode-se concluir que:

Através da técnica de Difração de Raios-X (DRX), foi possível confirmar a obtenção do material organofílico, uma vez que, a argila Verde-Lodo sem tratamento apresentou distância interlamelar de 15,16 Å, e quando colocada em contato com o sal quaternário de amônio, essa distância expandiu para 22,65 Å, indicando a efetiva intercalação do cátion orgânico.

A partir das micrografias obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), verificou-se a morfologia das argilas e a intercalação do sal quaternário de amônio nas camadas da argila sem tratamento, confirmando por mais uma vez, a formação do material organofílico. O processo de organofilização não causou modificações substanciais na morfologia das partículas da argila em estudo.

As análises térmicas (ATD/TG) referentes às argilas estudadas evidenciaram transformações térmicas características das argilas esmectíticas (sem tratamento e organofílica). A curva de TG para a argila Verde-Lodo organofílica mostrou uma perda de massa superior (quase o dobro) em relação a perda de massa para a argila Verde-Lodo sem tratamento, fato este esperado, uma vez que, além da água adsorvida e intercalada, a argila organofílica apresenta o sal orgânico em sua estrutura.

Através das perdas de massa observadas nas primeiras inflexões (perda de água livre) presentes nas curvas de TG para as argilas em estudo (sem

tratamento e organofílica), foi possível verificar a redução do caráter hidrofílico para a argila Verde-Lodo organofílica.

Os resultados referentes ao teste de inchamento de Foster comprovaram o caráter hidrofóbico da argila Verde-Lodo organofílica, perante os altos inchamentos (expansões) conseguidos, principalmente para os inchamentos com agitação, mostrando, portanto, potencial para ser utilizada como adsorvente dos solventes orgânicos testados. A gasolina apresentou inchamentos mais elevados (com e sem agitação) quando comparados aos demais solventes.

Em relação ao teste de capacidade de adsorção, observou-se que a argila organofílica, apresentou maior capacidade de adsorção nos solventes orgânicos testados, quando comparada a argila sem tratamento e, os melhores resultados de adsorção obtidos tanto para a argila natural, como para a argila organofílica, ficaram para os solventes orgânicos gasolina e diesel.

Através do tratamento estatístico realizado para o processo de remoção de cromo em sistema de banho finito, utilizando a argila Verde-Lodo sem tratamento como adsorvente, ficou comprovado que, os três fatores analisados (agitação mecânica, potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo) e a interação entre eles apresentaram influência nos resultados obtidos para as variáveis de respostas: porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ). Havendo máxima remoção de cromo nas seguintes condições: agitação mecânica 250 rpm, potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm.

Quando a argila Verde-Lodo organofílica foi utilizada como adsorvente, no processo de remoção de cromo em sistema de banho finito, o tratamento estatístico comprovou que:

- Os resultados referentes à quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ) foram influenciados pelos fatores: potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo, e pela interação entre eles, não havendo influência do fator agitação

mecânica. Havendo máxima remoção de cromo nas seguintes condições: potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm.

- O potencial hidrogeniônico foi o fator que mais influenciou nos resultados referentes à porcentagem de remoção de cromo (% Rem). Ocorrendo máxima remoção de cromo em pH 5.

De forma geral, foram verificados valores mais elevados para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem), bem como para a quantidade útil de remoção de cromo ( $q_{eq}$ ), quando a argila Verde-Lodo sem tratamento foi utilizada como adsorvente, podendo, portanto concluir que, a argila Verde-Lodo sem tratamento apresentou maior eficiência na remoção de cromo, quando comparada a argila Verde-Lodo organofílica.

## **5.2. Sugestões para Pesquisas Futuras**

- 1.** Utilizar a argila deste estudo na obtenção de argilas organofílicas a partir de diferentes sais quaternários de amônio.
- 2.** Verificar a intercalação do sal quaternário de amônio usado nesta pesquisa em diferentes argilas esmectíticas.
- 3.** Submeter os adsorventes (natural e organofilizado) a análises químicas, permitindo identificar e quantificar a composição química desses materiais.
- 4.** Realizar testes de adsorção utilizando solventes orgânicos diferentes aos que foram usados na presente pesquisa.
- 5.** Estudar a cinética de remoção do cromo em sistema de banho finito.
- 6.** Determinar as isotermas e ajustar a modelos matemáticos.
- 7.** Realizar estudos com efluentes reais (industriais).
- 8.** Tratar o resíduo sólido gerado pelo processo de remoção de cromo.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. Ed. Edgard Blücher, 2ª ed., v. 1, São Paulo - SP, 324p., 1973.

ABREU, L. D. V. de. **Estudo da pilarização, com alumina, de argilas esmectíticas brasileiras**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 135p., 1997.

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

ALMEIDA NETO, A. F. de; PEREIRA, K. R. O. de; DIAZ, F. R. V.; RODRIGUES, M. G. F. **Caracterização de argila organofílica visando seu uso na separação óleo/água**. In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, v. 1, p. 1-9, 2006.

ALMEIDA NETO, A. F. de; PEREIRA, K. R. O. de; DIAZ, F. R. V.; RODRIGUES, M. G. F. **Caracterização de argila bentonítica para remoção de cátions  $Cr^{3+}$** . In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, v. 1, p. 1-11, 2006.

ALMEIDA NETO, A. F.; SILVA, A. A.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Estudo de argilas organofílicas destinadas à adsorção de óleos**. 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA, Departamento de Engenharia Química, Maringá, 2006(a).

ALMEIDA NETO, A. F. **Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 98p., 2007.

ALMEIDA NETO, A. F.; KLEINUBING, S. J.; SILVA, M. G. C. da; RODRIGUES, M. G. F. **Mistura de bentonitas na remoção de cobre em colunas de leito poroso.** In: VII Encontro Latino-Americano de Pós-Graduação, São José dos Campos – SP, p. 844-847, 2007.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; SILVA, F. L. H.; FERREIRA, H. C. **Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação.** Cerâmica. São Paulo - SP, v. 48, p. 234-238, 2002.

BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – SP, 173p., 2006.

BARNES L.; DORAIRAJA M.; ZELA M. **A feasibility study of removal of chromiun from selected contaminated sites.** Wastewater, v. 35, p. 446-459, 1990.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos.** Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 1995.

BILGIÇ, C. **Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals.** J. Coll. Sci., v. 281, p. 33-38, 2005.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais.** CETESB, 1993.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 81p., 2006.

BRERETON, R. G. **Chemometrics in Analytical Chemistry**. A Review Analyst., p. 1635-1657, 1987.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação da argila organofílica verde-lodo visando sua aplicação na adsorção de derivados de petróleo**. In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 159, 2008.

CALVANESE, G.; CIOFFI, R.; SANTORO, L. **Cement stabilization of tannery sludge using quaternary ammonium salt exchanged bentonite as pre-solidification adsorbent**. Environ. Tech., v. 23, p. 1051-1062, 2002.

CAO, J.; ZHANG, W. X.; **Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles**. J. Haz. Mater., p. 213-219, 2006.

CHOY, J. H.; KWAK, S. Y.; HAN, Y. S.; KIM, B. W. **New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions**. Mater. Lett., v. 33, p. 143-147, 1997.

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

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências. **Ministério do Meio Ambiente**. p. 1-23, 2005.

COSTA, R. A. S. **Remoção de  $Pb^{2+}$  de efluente sintético utilizando zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 80p., 2002.

DAVIS, D. W.; ROCHOW, T. G.; ROWE, F. G.; FULLER, M. L.; KERR, P. F.; HAMILTON, P. K. ***Electron micrographs of reference clay minerals***. A. P. I. Proj. 49. Columbia University, New York, 316p., 1950.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Bentonita**. Sumário Mineral Brasileiro, 2001.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Bentonita**. Sumário Mineral Brasileiro, 2007.

EIRAS, S. P.; CUELBAS, C. J.; ANDRADE, J. C. ***Um estudo comparativo sobre a eficiência de estratégias quimiométricas de otimização***. Química Nova, p. 216-219, 1994.

GASPAR, A. T. F. S. ***Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora***. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 145p., 2003.

GITIPOUR, S.; BOWERS, M. T.; BODOCSI, A. ***The use of modified bentonite for removal of aromatic organics from contaminated***. J. Coll. Interf. Sci., n. 196, p. 191-198, 1997.

GOMES, C. F. ***Argilas: o que são e para que servem***. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. ***Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais***. Química Nova, v. 23, p. 173-177, 1999.

GONÇALVES, D. G.; ROSA, F. A.; LESSA, R. N. T.; FIGUEIREDO, J. G. ***Utilização da argila de Candiota no tratamento de águas residuais de***

**indústrias de curtumes.** XI Encontro de Química da Região Sul, Pelotas - RS, 2003.

GONZAGA, A. C.; NEVES, G. A. de; SANTANA, L. N. L. de; SOUSA, B. V. de; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação de argilas organofílicas usando uma bentonita verde claro e de um sal quaternário de amônio (CTMA).** In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto Alegre - RS, v. 1, p. 1-1, 2004.

GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V.; SANTANA, L. N. L.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação de argila organofílica para uso como carga nanométrica.** VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, p. 1-7, 2005.

GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V. de; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. de; RODRIGUES, M. G. F. **Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry.** J. Petrol. Gás., v. 1, p. 16-25, 2007.

GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V. de; PEREIRA, K. R. O. de; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; NEVES, G. A. de; SANTANA, L. N. L. de.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação de argila organofílica a partir de bentonitas do estado da Paraíba.** Mens Agitat., v. 2, p. 37-42, 2007.

GRIM, R. E.; KULBICKI, G. **Montmorillonite: high temperature reactions and classification.** Amer. Mineral., n. 46, p. 1329, 1961.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**, Science, 135, 890p., 1962.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**, New York: McGraw-Hill, 362p., 1968.

GROßMANN, J. **New generation of nanocomposites for thermoplastic polymers Süd-Chemie AG.** Moosburg, Germany, 2004.

HAITAO, L.; MANCAI, X.; ZUOQING; BINGLIN, H. ***Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution.*** J. Coll. Sci., n. 271, p. 47-53, 2004.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO. S. M. D.; CARVALHO, W. A. ***Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares.*** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JORDAN, J. W.; HOOK, B. J.; FINLAYSON, C. M. ***Organophilic bentonites. II. Organic liquid gels.*** J. Phy. Coll. Chem., v. 54, n. 8, p. 1196-1207, 1950.

JOSÉ, C. L. V. ***Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays.*** International Latin-American Conference on Powder Technology, v. 3, 2001.

JOSÉ, C. L.; PINTO, C. A.; VALENZUELA DIAZ, F. R.; BÜCHLER, P. M. ***Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol.*** 46° Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo-SP, p. 1685-1695, 2002.

KOZAK, M.; DOMKA, L. ***Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite.*** J. Phys. Chem. Sol., v. 65, p. 441-445, 2004.

LABA, D. ***Rheological properties of cosmetics and toiletries.*** New York: Editora Marcel Dekker, 1993.

LEON, A. T.; NUNES, D. G.; RUBIO, J. ***Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas.*** Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, v. 3, p. 464 – 470, 2001.

LE PLUART, L.; DUCHET, J.; SAUTEREAU, H.; HALLEY, P.; GERARD, J. F. ***Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors.*** Appl. Clay Sci., v. 25, p. 207-219, 2004.

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, 136p., 2003.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova, v. 22, p. 104-107, 1999.

MACKENZIE, R. C. **The classification and nomenclature of clay minerals**. Clays Min. Bull., v. 4, p. 52, 1959.

MELO, D. M. A.; RUIZ, J. A. C.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V.; SCHMAL, M. **Preparation and characterization of terbium palygorskite clay as acid catalyst**. Microp. Mes. Mater., v. 38, p. 345, 2000.

MINISINI, B.; TSOBNANG, F. **Molecular mechanics studies of specific interactions in organomodified clay nanocomposite**. Composites Part A: Appl. Sci. Manuf., 2004.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software. Version 13.0, 2000.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of experiments. 4th ed. New York, John Wiley & Sons, Inc, 704p., 1996.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros**. 2<sup>a</sup> Ed. LTC Editora. São Paulo - SP, 463p., 2003.

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

MORGADO, A. F. **Caracterização e Preparo de uma Argila do Grupo das Montmorilonitas para usos industriais**. II Congresso Ítalo-Brasileiro de Engenharia de Minas, São Paulo - SP, 1993.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; ARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. ***Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa.*** Química nova, n. 6, p. 23, 2000.

OLIVEIRA, K. R. de; DIAZ, F. R. V.; RODRIGUES, M. G. F. ***Obtenção e caracterização de bentonita organofílica partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba.*** In: SULMAT - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville - SC, v. 1, p. 1-7, 2004.

OLIVEIRA, K. R. de; VIANNA, M. M. G. R.; DIAZ, F. R. V.; RODRIGUES, M. G. F. ***Comparação no uso de 2 métodos para obtenção de argilas organofílicas.*** In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba - SC, v. 1, p. 1-8, 2004.

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. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 95p., 2003.

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

PEREIRA, K. R. O. de; MIYAHARA, R. Y.; TOFFOLI, S. M.; DIAZ, F. R. V.; RODRIGUES, M. G. F. ***Estudo das propriedades cerâmicas de argilas paraibanas - Bentonitas Chocolate e Aço I.*** In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, v. 1, p. 1-10, 2006.

PEREIRA, K. R. O. de; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. ***Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos.*** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2, p. 1-8, 2007.

PINTO, C. A. **Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 229p., 2005.

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**. In: XI Jornada de Iniciação Científica CETEM, Rio de Janeiro - RJ, p. 2, 2003.

REDDING, A. Z.; BURNS, S. E.; UPSON, S. E.; ANDERSON, E. F. **Organoclay sorption of benzene as a function of total organ carbon content**. J. Coll. Sci., v. 250, p. 261-264, 2002.

RODRIGUES, M. G. F. **Characterization of chocolate smectite clay of Boa Vista-Paraíba, Brazil by SEM, XRF and RXD**. Acta Microscópica, p. 217-218, 2000.

RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O. de; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação de argila organofílica destinada à utilização de adsorvente de derivados de petróleo**. In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 158, 2008.

ROUTH, M. W.; SWARTZ, P. A.; DENTON; M. B. **Performance of the super modified simplex**. Anal. Chem., p. 1422-1428, 1977.

SCHNEIDER, R. M.; CARVALIN, C. F.; BARROS, M. A. S. D.; TAVARES, C. R. G. **Otimização das condições operacionais na remoção de cromo em coluna de carvão**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

SEBOK, C. F.; SANTOS, R. M. dos; SILVA, M. G. C. da; RODRIGUES, M. G. F. **Avaliação da remoção de níquel e zinco pela argila nacional**. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, v. 1, p. 1-5, 2004.

SHEM, Y. H. **Preparations of organobentonite using nonionic surfactants.** Chemosphere, v. 44, p. 989-995, 2001.

SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. **Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites.** Appl. Clay Sci., v. 46, p. 10-17, 1998.

SILVA, A. A.; KOZIEVITCH, V. F. J.; JOSÉ, C. L. V.; TOFFOLI, S. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. **Preparação de argilas organofílicas partindo-se de bentonitas de Campina Grande, Paraíba.** Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo-SP, 2002.

SILVA, Adriana. A. **Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 116p., 2005.

SILVA, A. A.; KOZIEVITCH, V. F. J.; TOFFOLI, S. M.; DIAZ, F. R. V.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo comparativo entre argilas organofílicas preparadas a partir de esmectitas visando sua utilização na indústria de petróleo.** In: VIII INIC - Encontro de Iniciação Científica/ IV EPG - Encontro de Pós-Graduação, São Bernardo do Campo - SP, v. 1, p. 1-1, 2004.

SILVA, A. A.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio.** Cerâmica, v. 53, p. 417-422, 2007.

SILVA, M. L. P. da; SOUSA, B. V. de.: RODRIGUES, M. G. F. **Argila verde-claro, efeito da temperatura na estrutura: Caracterização por DRX.** In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, v. 1, p. 1-7, 2004.

SILVA, M. L. P. da; SOUSA, B. V. de; FERREIRA, H. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Caracterização da argila bentonítica submetida a tratamentos térmicos e químicos por FRX, DRX e ATD.** In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, v. 1, p. 1-7, 2004.

SILVA, M. L. P. da; SEBOK, C. F.; GURGEL, M.; RODRIGUES, M. G. F. **Remoção de metal pesado (Ni) de efluente sintético por argila.** In: SULMAT - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville - SC, v. 1, p. 1-8, 2004.

SILVA, M. L. P. **Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, Campina Grande - PB, 83p., 2005.

SORA, I. N.; ZAMPORI, L.; PELOSATO, R.; BOTTA, D.; DOTLLI, G.; VITELLI, M. **Matrix optimization for hazardous organic waste sorption.** App. Clay Sci., n. 28, p. 43-54, 2005.

SOUSA, B. V. de; OLIVEIRA, M. D. de; GONZAGA, A. C.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese de uma argila organofílica a partir da argila choco-bofe proveniente da cidade de Boa-Vista.** In: SULMAT - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville - SC, v. 1, p. 1-7, 2004.

SOUSA, B. V. de; VILA JÚNIOR, M. M. A.; SANTANA, L. N. L. de; DIAZ, F. R. V.; VIEIRA, F. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas a partir de diferentes sais quartenários de amônio.** In: SULMAT - 2 Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville - SC, v. 1, p. 1-7, 2004.

SOUSA, B. V. de; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Processo de remoção de zinco em efluente sintético utilizando a argila sódica de Wyoming.** Mens. Agitat., v. 2, p. 55-59, 2007.

SOUZA, J. R.; MELO, M. A.; DANTAS, M. J.; MELO, D. M. A. **Clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente: estudo cinético e termodinâmico.** Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção, v. 1, p. 365-366, 2000.

SOUZA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F. **Remoção de Chumbo (Pb<sup>2+</sup>) utilizando argila nacional como adsorvente.** In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 219, 2008.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras.** São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1, 340p., 1975.

SOUZA SANTOS, P. de. **Ciência e tecnologia das argilas.** 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1, 408p., 1989.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia das argilas.** 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 2, 408p., 1992.

STANDARD METHODS OF TESTING SORBENT PERFORMANCE OF ADSORBENTS (ASTM) – Designation: F 726-99.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. **Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem.** Revista Eclética Química, n. 1, p. 31, 2006.

TAHANI, A.; KARROMA, M.; DAMME, H. V.; LEVITZ, P.; BERGAYA, F. **Adsorption of a cationic surfactant on Na-montmorillonite: Inspection of adsorption layer by X-ray and fluorescence spectroscopies.** J. Coll. Interf. Sci., v. 216, p. 242-249, 1999.

TRINDADE, M. H. P. A. **Bentonita.** Sumário Mineral 2000. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, p. 31-32, 2000.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. ***Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates***. Chem. Mater., v. 6, p. 1017-1022, 1994.

VALENZUELA-DIAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de; SOUZA SANTOS, H. ***A importância das argilas industriais brasileiras***. Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. ***Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas***. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 256p., 1994.

VALENZUELA-DIAZ, F. R. ***Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75"***. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. ***Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay***. Key Eng. Mater., v. 189-191, p. 203-207, 2001.

VASCONCELOS, P. N. M.; SOUSA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F. ***Estudo da remoção de metais pesados (zinco) utilizando argila nacional como adsorvente***. In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 220, 2008.

VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. ***Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos***. 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo-SP, p. 1860-1871, 2002.

VILAR, W. C. T. **Remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila nacional.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 91p., 2007.

VILAR, W. C. T.; BRITO, A. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Remoção de níquel a partir da argila chocolate ativada termicamente em sistema de banho finito.** In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 76, 2008.

VIRAGHAVAN, T.; KAPOOR, A. **Adsorption of mercury from wastewater by bentonite.** Appl. Clay Sci., v. 9, p. 31-49, 1994.

VOLLESKY, B.; YUN, Y. S.; PARK, J. M. **Biosorption of trivalente chromium on the brown seaweed biomass.** Environ. Sci. Technol., p. 4353-4358, 2001.

VOLZONE, C. **Hidroxy – chromium smectite: influence of Cr added.** Clays Miner., v. 43, n. 3, p. 377-382, 1995.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. – **The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite.** J. Coll. Sci., v. 280, p. 27-35, 2004.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. **Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study.** J. Coll. Sci., v. 277, p. 116-120, 2004.

YUN, Y. S.; PARK, J. M.; VOLLESKY, B. **Biosorption of trivalente chromium on the brown seaweed biomass.** Envir. Tech., p. 4353-4358, 2001.

ZANELLO, S. **Caracterização mineralógica e avaliação dos teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb dos solos do entorno do aterro sanitário da caximba em Curitiba**

**(PR)**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Solos e Engenharia Agrícola do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, 98p., 2006.

ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C. ***Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays***. Environ. Sci. Tech., v. 27, n. 8, p. 1625-1631, 1993.

ZHANG, W. A.; CHEN, D. Z.; XU, H. Y.; SHEN, X. F.; FANG, Y. E. ***Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the  $\gamma$ -ray irradiation technique***. J. Europ. Polym., n. 39, p. 2323-2328, 2003.

ZIDAN, P. M. ***Utilização de ferro na remediação de água subterrânea contaminada por cromo hexavalente***. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – RJ, 69p., 2007.