



**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**



## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE ARGILAS PARA ATENUAÇÃO DE METAIS  
PESADOS DESTINADAS À APLICAÇÃO EM ATERRO DE RESÍDUO  
INDUSTRIAL**

**WELLINGTON SIQUEIRA LIMA**

**CAMPINA GRANDE - PB  
JULHO/2011**

WELLINGTON SIQUEIRA LIMA

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE ARGILAS PARA ATENUAÇÃO DE METAIS  
PESADOS DESTINADAS À APLICAÇÃO EM ATERRO DE RESÍDUO  
INDUSTRIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientadores:** Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

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

CAMPINA GRANDE – PB  
JULHO/2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L732e

Lima, Wellington Siqueira

Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial / Wellington Siqueira Lima. — Campina Grande, 2011.

103 f.: il.

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

Orientadores: Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. André Luiz Fiquene de Brito, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

Referências.

1. Argilas. 2. Metais Pesados. 3. Estabilização. 4. Adsorção. I. Título.

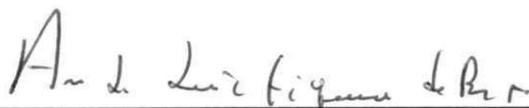
CDU 666.323(043)

WELLINGTON SIQUEIRA LIMA

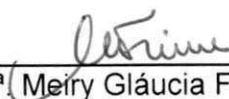
**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE ARGILAS PARA ATENUAÇÃO DE METAIS  
PESADOS DESTINADAS À APLICAÇÃO EM ATERRO DE RESÍDUO  
INDUSTRIAL**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 13/07/11

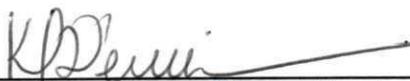
**EXAMINADORES:**



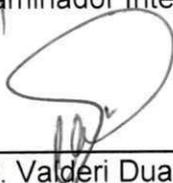
Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito  
Orientador



Profª. Drª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues  
Orientadora



Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira  
Examinador Interno



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite  
Examinador Externo



Profª. Drª. Marta Lúcia Pereira da Silva  
Examinadora Externa

CAMPINA GRANDE – PB  
JULHO/2011

*Aos meus pais pelos ensinamentos que levarei até os últimos dias da minha vida. Agradeço pelo esforço sobre-humano de trabalho e dedicação para minha educação, não só profissional, mas formação de caráter. Só Deus pra recompensar tamanho amor.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por tudo o que sou, pela minha família e sua tamanha misericórdia, só Ele é digno de honra e glória.

Aos meus pais, Antônio Ferreira, Maria do Socorro Siqueira e minha querida irmã Fernanda Siqueira por todo amor e por sempre acreditarem em mim.

A minha preciosa Daniele Sandrine por todo amor, paciência e cumplicidade.

Aos meus orientadores André Fiquene e Meiry Gláucia pelas oportunidades e confiança, em especial a Meiry por tantos anos de trabalho juntos.

Aos meus amigos Marcelo, Mariaugusta e Rômulo pela dedicação e paciência nas horas de dificuldade.

A toda a equipe do LABNOV, em especial a Solange que tem somado muita dedicação e bom humor.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais - UFCG, pela realização das análises de Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFCG, pela contribuição na minha formação.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial a Maricé pela ajuda e profissionalismo.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

À PETROBRAS pelo apoio financeiro.

A Todos que direta ou indiretamente contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

*“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original.”  
Albert Einstein*

## PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO MESTRADO

---

### TRABALHOS PUBLICADOS

---

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; SILVA, V. J.; SILVA, J. A. **Caracterização da Argila Cinza para Utilização na Remoção de Zinco em Efluentes Sintéticos.** 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu, 2010. p. 2296 – 2307.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; LIMA, W. S.; PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, J. A. **Avaliação da Argila Verde-Lodo Organofílica na remoção de Óleo em Efluente Sintético por Banho Finito.** Anais do 8º ENCAT - REGIONAL 1, Natal – RN, 2010.

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L. **Remoção de Chumbo em Efluente Sintético Utilizando Argila Cinza Süd-Chemie.** Anais do 8º ENCAT - REGIONAL 1, Natal – RN, 2010.

PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; LIMA, W. S.; CARTAXO, J. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo da Argila Brasgel Visando sua Utilização na Remoção do Metal Pesado Zinco em Efluentes Analíticos.** 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas – PE, 2011.

PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Tratamento e Caracterização de Argilas (Brasgel e Bentonita Verde) Visando o Uso de Testes de Remoção de Zinco de Efluentes Sintéticos.** 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas – PE, 2011.

---

### TRABALHOS ACEITOS

---

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; MOTA, M. F. **Planejamento Experimental da Remoção de Metais Pesados em Efluentes Sintéticos.** 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre – RS, 2011.

QUEIROZ, M. B.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M.; MOTA, M. F.; LIMA, W. S. **Avaliação da Argila Verde-Lodo Organofílica na Remoção de Emulsão Óleo/Água.** 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre – RS, 2011.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; LIMA, W. S.; QUEIROZ, M. B. **Utilização de Argilas Organofílicas na Separação de Emulsão Óleo/Água.** 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre –RS, 2011.

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F. **Avaliação da Argila Brasgel Natural na Adsorção de Metais Pesados (Chumbo/Zinco) em Banho Finito.** 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão – SP, 2011.

---

#### **TRABALHOS SUBMETIDOS**

---

LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F. **Adsorção de zinco a partir de Soluções Aquosas Usando Argila Brasgel.** Scientia Plena, 2011.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F., **Preparação e Avaliação da Argila Verde Organofílica Usando Diferentes Concentrações de Surfactante Catiônico Visando seu Uso na Separação Óleo/Água.** Scientia Plena, 2011.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; FERNANDES, F. A. N. **Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Phase Reactors Using Co/SBA-15 Catalysts,** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 2011.

## RESUMO

Este projeto se propõe a caracterizar e avaliar argilas nacionais na atenuação de metais pesados, visando utilização em camadas de retenção de aterros sanitários industriais. A primeira parte deste trabalho tem como foco a caracterização das argilas Cinza e Brasgel através das técnicas: Difração de Raios X, Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva, Capacidade de Troca Catiônica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia na Região do Infravermelho e Adsorção Física de Nitrogênio. Depois de caracterizadas, as argilas foram avaliadas quanto a sua capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) e seu percentual de remoção (%Rem) de metais (zinco e chumbo), presentes num efluente sintético, através de um sistema de banho finito. Foi utilizado um planejamento fatorial  $2^2$  avaliando duas variáveis de entrada: concentração inicial de metais pesados (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A segunda parte deste trabalho visa utilizar a argila com maior potencial de remoção no tratamento de um resíduo sólido sintético (contendo zinco e chumbo) para possível uso em camadas de retenção de aterros sanitários industriais. Com as análises de Difração de Raios X, composição química e microscopia, foram comprovadas que a argila Cinza é composta por uma mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas e que a Argila Brasgel tem como argilomineral predominante a esmectita. Os resultados mostraram a argila Brasgel como melhor adsorvente dos metais pesados (zinco e chumbo) quando comparada a argila Cinza. Os ensaios cinéticos e de equilíbrio comprovaram que a argila Brasgel possui grande capacidade de adsorção de íons metálicos.

**Palavras-chave:** argilas; metais pesados (zinco e chumbo); adsorção; Langmuir, Freundlich; estabilização.

## ABSTRACT

This project aims to characterize and evaluate national clays in the attenuation of heavy metals in order to use layered retention industrial landfills. The first part of this work focuses on the characterization of clays and Gray Brasgel through techniques: X-Ray Diffraction, X-Ray Spectroscopy Energy Dispersive, Cation Exchange Capacity, Scanning Electron Microscopy, Spectroscopy in the Infrared Region and Nitrogen Physisorption. Once characterized, the clays were evaluated for their capacity to remove ( $q_{eq}$ ) and its percentage of removal (%Rem) of metals (zinc and lead) present in synthetic wastewater, through a finite bath system. We used a  $2^2$  factorial design evaluating two input variables: initial concentration of heavy metals (10, 30 and 50ppm) and pH (3, 4 and 5). The second part of this work aims to use the clay with the greatest potential removal in the treatment of a synthetic solid waste (containing zinc and lead) for possible use in layers to retain industrial landfills. With the analysis of X-ray diffraction, microscopy and chemical composition were proven that the gray clay is composed of a mixture of the group of clay minerals kaolinite and mica clay Brasgel and that has as the predominant clay mineral smectite. The results showed the best clay Brasgel as adsorbent of heavy metals (zinc and lead) when compared to gray clay. The kinetic and equilibrium tests proved that the clay Brasgel has great capacity to adsorb metal ions.

**Keywords:** clays, heavy metals (zinc and lead); adsorption, Langmuir, Freundlich; stabilization.

## LISTA DE FIGURA

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.....	27
Figura 2: Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros: a-) camada tipo 1:1 – agrupamento de 1 folha de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O); b-) camada tipo 2:1 – agrupamento de 2 folhas de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O). .	28
Figura 3: Estrutura da Caulinita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ .....	29
Figura 4: Diagrama esquemático da estrutura da esmectita. ....	31
Figura 5: Tipos de isotermas.....	35
Figura 6: Etapas das atividades desenvolvidas neste trabalho. ....	44
Figura 7: Resíduo sólido sintético (areia + sais de chumbo e zinco). ....	57
Figura 8: Difrátograma da argila Cinza. ....	60
Figura 9: Difrátograma da argila Brasgel. ....	61
Figura 10: Isotermas de fisissorção de $\text{N}_2$ da Argila Cinza.....	64
Figura 11: Isotermas de fisissorção de $\text{N}_2$ da Argila Brasgel. ....	64
Figura 12: Micrografia da argila Cinza, com ampliação inicial de 3500X. ....	66
Figura 13: Micrografia da argila Brasgel, com ampliação inicial de 3500X. ....	67
Figura 14: Espectro na região do Infravermelho da argila Cinza. ....	68
Figura 15: Espectro na região do Infravermelho da argila Brasgel. ....	68
Figura 16: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem a) no sistema zinco/argila Cinza e b) sistema chumbo/argila Cinza. ....	75
Figura 17: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem a) no sistema zinco/argila Brasgel e b) sistema chumbo/argila Brasgel.....	76
Figura 18: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta $q_{\text{eq}}$ a) no sistema zinco/argila Cinza e b) sistema chumbo/argila Cinza. ....	78
Figura 19: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta $q_{\text{eq}}$ a) no sistema zinco/argila Brasgel e b) sistema chumbo/argila Brasgel.....	79
Figura 20: Isoterma de adsorção de chumbo para a argila Brasgel. ....	81
Figura 21: Regressão linear da isoterma de adsorção de chumbo para a argila Brasgel: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freunlich.....	81
Figura 22: Isoterma de adsorção de zinco para a argila Brasgel. ....	83
Figura 23: Regressão linear da isoterma de adsorção de zinco para a argila Brasgel: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freunlich.....	83
Figura 24: Cinética de adsorção a) do chumbo e b) zinco pela argila Brasgel. ....	85
Figura 25: Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem a) sistema argila/chumbo e b) argila/zinco. ....	86
Figura 26: Resultados dos testes de estabilização $\text{Zn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ com a argila Brasgel. ....	87

## LISTA DE TABELA

Tabela 1: Limites máximos permissíveis para lixiviação e solubilização de alguns contaminantes.....	22
Tabela 2: Técnicas de caracterização das argilas. ....	45
Tabela 3: Matriz de entrada dos dados do banho finito. ....	51
Tabela 4: Análise de Variância para dois fatores. ....	53
Tabela 5: Composição química das argilas Cinza e Brasgel. ....	62
Tabela 6: Medidas de superfície das argilas Cinza e Brasgel.....	63
Tabela 7: Capacidade de troca catiônica da argila Brasgel natural.....	65
Tabela 8: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para as argilas Brasgel e Cinza com metal chumbo. ....	69
Tabela 9: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para as argilas Brasgel e Cinza com metal zinco. ....	70
Tabela 10: Análise de variância para as respostas %Rem e qeq na remoção dos metais pesados ( $Zn^{2+}$ e $Pb^{2+}$ ) das argilas Brasgel e Cinza. ....	72
Tabela 11: Resultados de remoção de chumbo do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.....	80
Tabela 12: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich. ....	82
Tabela 13: Resultados de remoção de zinco do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.....	82
Tabela 14: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich. ....	84
Tabela 15: Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação para a adsorção sobre a argila Brasgel. ....	86

## LISTA DE QUADRO

Quadro 1: Classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT NBR 10.004/04.....	21
Quadro 2: Quimissorção versus Fisissorção.....	33

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1.	Problemática da Pesquisa.....	16
1.2.	Justificativa.....	17
1.3.	Objetivos.....	19
1.3.1.	Objetivo Geral.....	19
1.3.2.	Objetivos Específicos.....	19
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1.	Resíduos Sólidos Industriais.....	20
2.1.1.	Tratamento e Destinação de Resíduos Sólidos Industriais.....	23
2.1.2.	Metais Pesados.....	25
2.2.	Argilas.....	26
2.2.1.	Propriedades.....	28
2.2.2.	Caulinita.....	29
2.2.3.	Bentonita.....	30
2.3.	Adsorção.....	32
2.4.	Aterro Sanitário.....	38
2.4.1.	Tipos de Aterros Sanitários.....	40
2.4.2.	Uso de Argilas em Aterros Sanitários.....	41
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	43
3.1.	Materiais Utilizados.....	43
3.2.	Metodologia.....	44
3.3.	Caracterização das Argilas.....	45
3.3.1.	Difração de raios X (DRX).....	46
3.3.2.	Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	47
3.3.3.	Área Superficial Específica (método BET).....	47
3.3.4.	Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	48
3.3.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
3.3.7.	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	50
3.4.	Preparação dos Efluentes Sintéticos.....	51
3.5.	Planejamento Experimental: Banho Finito.....	51
3.5.1.	Análise Estatística dos Dados de Banho Finito.....	52
3.5.2.	Valor p e Análise de Variância (ANOVA).....	52
3.5.3.	Modelo: Fatorial 2 <sup>2</sup> com Ponto Central.....	54
3.5.4.	Realização Experimental do Banho Finito.....	55
3.5.5.	Determinação do Teor de Metais.....	55
3.6.	Isotermas de Equilíbrio em Sistema de Banho Finito.....	56
3.7.	Testes Cinéticos em Sistema de Banho Finito.....	56
3.8.	Preparação e Classificação do Resíduo Sólido Sintético.....	57
➤	Classificação do Resíduo Sólido Sintético.....	57
3.9.	Teste de Estabilização.....	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60

4.1.	Difração de raios X .....	60
4.2.	Análise Química por Espectrofotômetro de raios X por Energia Dispersiva .....	62
4.3.	Área Superficial Específica .....	63
4.4.	Capacidade de troca de cátions (CTC) .....	65
4.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	66
4.6.	Espectroscopia na Região do Infra-vermelho .....	68
4.7.	Avaliação do potencial das argilas Cinza e Brasgel na remoção de zinco e chumbo em sistema de banho finito .....	69
4.8.	Análise Estatística .....	72
4.8.1.	Análise Estatística sobre a Resposta Percentual de Remoção (%Rem) .....	74
4.8.2.	Análise Estatística sobre a Resposta Capacidade de Remoção ( $q_{eq}$ ) .....	77
4.9.	Isotermas de Equilíbrio em Sistema de Banho Finito .....	80
4.10.	Cinética de Remoção .....	84
4.11.	Teste de Estabilização .....	87
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	88
6.	CONCLUSÕES .....	90
7.	SUGESTÕES .....	91
	REFERÊNCIAS .....	92
	ANEXOS .....	101

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. *Problemática da Pesquisa*

As atuais condições ambientais e o crescente aumento da produção industrial têm alertado e incentivado o desenvolvimento de pesquisas que visam minimizar os efeitos nocivos dos resíduos sólidos perigosos ao meio ambiente. A globalização, processo de integração das economias e das sociedades dos diversos países, além do crescimento descontrolado da população, aumentou a produção e o consumo de produtos industrializados, o que fez com que a exploração dos recursos naturais chegasse a índices alarmantes. Por essa razão, as legislações em todo o mundo começaram a se voltar para a proteção dos ecossistemas (SOUSA, 2009).

Os resíduos sólidos industriais constituem uma das fontes mais importantes de insalubridade e inadequado gerenciamento (coleta, transporte e destino final) (TORRES *et al.*, 1997). Dentre os resíduos industriais, os metais pesados estão entre os poluentes mais importantes de nascentes e água tratada, e são considerados um grave problema de saúde pública. Efluentes Industriais e de águas residuais urbanas frequentemente contêm íons metálicos. Os resíduos industriais constituem a principal fonte de vários tipos de poluição, por metais, do solo e águas naturais (DEMIRBAS, 2008).

A atividade industrial na produção de materiais e produtos químicos dá origem a grandes quantidades de resíduos com metais pesados a cada ano. Esses metais podem existir em uma variedade de formas (exemplos: cloretos, sulfatos, e fluoretos). A maioria deles são tóxicos, mutagênicos e cancerígenos. Como a concentração de metais pesados em resíduos varia amplamente e pode ultrapassar o limite de aceitação do meio ambiente e das legislações vigentes, resíduos de metais representam uma séria ameaça para a saúde humana e animal e precisa de tratamento (CHEN *et al.*, 2005).

Diversos trabalhos têm sido realizados usando argilas para atenuar metais pesados em efluentes e resíduos sólidos industriais (NEDER, 1998; PINTO, 2005;

SOUSA, 2009; BANDEIRA, 2010). No entanto, esses trabalhos não avaliaram as características físico-químicas dos adsorventes usados.

## **1.2. Justificativa**

As atividades humanas resultam em diversas formas de poluição que podem afetar negativamente o meio ambiente como um todo, bem como seus componentes, ar, água e solo. Uma dessas formas de poluição é proveniente dos resíduos sólidos (BELLIR *et al.*, 2005).

A liberação de metais pesados em nosso meio ainda é grande, e em certas áreas do mundo é ainda maior. A contaminação dos recursos hídricos, devido à eliminação de metais pesados tem sido uma preocupação crescente a nível mundial para as últimas décadas. Existe contaminação por metais pesados presentes nos resíduos aquosos de muitas indústrias, como metalúrgicas, as operações de mineração e curtumes. Os solos contaminados representam um risco de contaminação por metais nas águas subterrâneas e superficiais. Os metais diversos, que são muito tóxicos para os seres humanos e o meio ambiente, incluem antimônio (Sb), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), manganês (Mn), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), etc. Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular na vida dos organismos (YU *et al.*, 2000; BAILEY *et al.*, 1999).

Por estes motivos, esse trabalho se propõe avaliar o processo de remoção de dois metais, chumbo e zinco, presentes em resíduos sintéticos, utilizando argilas como adsorventes. As argilas apresentam propriedades físicas e químicas, tais como: capacidade de troca catiônica e elevada área superficial, que as tornam excelentes adsorventes, além do baixo custo em relação a outros materiais (BAILEY *et al.*, 1999). Neste trabalho foram utilizados dois tipos de argilas nacionais, uma caulinita fornecida pela Süd Chemie do Brasil LTDA e uma bentonita fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), ambas na sua forma natural.

Diferentes processos de tratamento podem ser utilizados para destinação de resíduos sólidos, tais como a incineração, co-processamento e aterramento. Esta última é uma solução adequada para os países em desenvolvimento quando a terra não é um fator limitante. No entanto certas práticas de gerenciamento e de

engenharia devem ser integradas na fase de concepção e construção de infraestrutura, a fim de evitar a propagação da poluição das águas subterrâneas que é uma questão preocupante (BELLIR *et al.*, 2005).

Portanto materiais impermeáveis naturais ou modificados, como argila, bentonita e geomembranas, são usadas como barreiras hidráulicas e, eventualmente, como um meio de retenção de poluentes presentes no lixiviado (BELLIR *et al.*, 2005).

Neste trabalho, justifica-se a utilização das argilas por dois aspectos: no primeiro, o uso das argilas como barreira impermeabilizante e de retenção de metais pesados e pela capacidade de adsorção dessas argilas (BELLIR *et al.*, 2005).

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral caracterizar e avaliar as argilas Cinza e Brasgel na atenuação de metais pesados ( $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ), visando aplicação em aterros sanitários industriais.

#### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar as argilas, Brasgel e Cinza, através das técnicas: Difração de raios X, Espectrofotometria de raios X por Energia Dispersiva, Capacidade de Adsorção Física de Nitrogênio, Capacidade de Troca Catiônica, Espectroscopia na Região do Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Avaliar as argilas, quanto a sua Capacidade de Remoção ( $q_{eq}$ ) e Percentagem de Remoção (%Rem), para determinar a que possui maior potencial de retenção de metais pesados ( $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ );
- Estudo cinético e de equilíbrio da adsorção dos metais individualmente em sistema de banho finito sobre a argila que apresentar melhores resultados de remoção;
- Testar a capacidade de estabilização da argila utilizando um resíduo sólido sintético (Classe I).

### 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1. *Resíduos Sólidos Industriais*

O crescimento demasiado das sociedades de consumo, opostas ao desenvolvimento sustentável, tem contribuído de modo significativo para o aumento da produção de resíduos que, por muitos anos, deixaram de ser descartados em locais apropriados, formando ciclos de agressão ao meio ambiente.

Os resíduos industriais, de modo geral, vêm sofrendo ao longo dos anos um disciplinamento legal cada vez mais rigoroso. Dentre o conjunto de Leis vigentes destaca-se a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), que tramitava há 20 anos no Congresso Nacional e estabelece responsabilidades compartilhadas entre governo, indústria, comércio e sociedade sobre a destinação dos resíduos sólidos (RIBEIRO, 2010).

Resíduos sólidos são definidos como:

*“Resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exigem para isso soluções térmicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT NBR 10.004/2004).”*

Pela norma citada os resíduos são classificados quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente em dois grupos: perigosos e não perigosos. Os perigosos são colocados na CLASSE I e os não perigosos na CLASSE II. Os não inertes (CLASSE IIA) e inertes (CLASSE IIB), conforme resumidos no Quadro 1:

<b>Resíduos sólidos</b>		
<b>Perigosos</b>	<b>Não perigosos</b>	
CLASSE I	CLASSE II	
	<b>A</b>	<b>B</b>
	Não inerte	Inerte

Quadro 1: Classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT NBR 10.004/04.

Os resíduos ditos perigosos, CLASSE I, são classificados por apresentarem, riscos a saúde e/ou meio ambiente. De modo geral são os que têm intrínsecas propriedades de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Os resíduos CLASSE IIA são considerados “não inertes” quando em sua constituição apresentam substâncias que se solubilizam atingindo níveis acima do valor máximo admitido como seguros para o meio ambiente de acordo com a norma ABNT NBR 10.004/2004. Algumas substâncias consideradas para classificação do resíduo nesta classe encontram-se relacionadas na Tabela 1. Quando enquadradas como resíduo CLASSE IIA, essas substâncias não são consideradas perigosas, mas apresentam riscos ao meio ambiente como um todo quando em níveis elevados, alterando a potabilidade, por exemplo, das águas que podem vir a contaminar quando dispostos inadequadamente (ABNT NBR 10.004/2004; RIBEIRO, 2010).

Tabela 1: Limites máximos permissíveis para lixiviação e solubilização de alguns contaminantes.

Parâmetro	Lixiviação		Solubilização	
	(mg/L)	(mg/Kg)	(mg/L)	(mg/Kg)
Arsênio <sup>1</sup>	1,0	20,0	0,01	0,04
Cádmio <sup>1</sup>	0,5	10,0	0,005	0,03
<b>Chumbo<sup>1</sup></b>	<b>1,0</b>	<b>20,0</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>
Cobre <sup>2</sup>	2,0	40,0	2,0	8,0
Cromo total <sup>1</sup>	5,0	100,0	0,05	0,2
Mercúrio <sup>1</sup>	0,1	2,0	0,001	0,004
Níquel <sup>2</sup>	0,02	0,4	0,02	0,08
<b>Zinco<sup>2</sup></b>	<b>5,0</b>	<b>100,0</b>	<b>5,0</b>	<b>20,0</b>

Nota:

<sup>1</sup> Parâmetros e limites máximos no extrato lixiviado e solubilizado conforme recomendação da ABNT NBR 10005/2004 e ABNT NBR 10006/2004.

<sup>2</sup> Valores sugeridos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) – Portaria nº 195 de 2005 (CETESB, 2005).

As normas para os ensaios de classificação dos resíduos por lixiviação ou solubilização são respectivamente a ANBT NBR 10.005/2004 e a ABNT NBR 10.006/2004.

Os resíduos CLASSE IIB, por sua vez, não tem nenhum de seus constituintes, lixiviados ou solubilizados, em concentrações superiores aos padrões de potabilidade das águas, excetuando-se aspectos como cor, turbidez, dureza e sabor.

A gestão de resíduos envolve caracterização, separação e destinação segura, sendo incentivadas, muitas vezes exigidas, práticas que visem a eliminá-los, reduzi-los ou reaproveitá-los, de modo a buscar a diminuição de seu impacto sobre o meio ambiente (RIBEIRO, 2010).

### 2.1.1. Tratamento e Destinação de Resíduos Sólidos Industriais

A grande variedade de resíduos sólidos e semi-sólidos gerados na indústria aliado à presença de substâncias potencialmente tóxicas tem exigido dos profissionais envolvidos no gerenciamento destes resíduos exaustivos esforços no sentido de buscar soluções apropriadas, sem prejuízo à saúde pública e ao meio ambiente (OLIVEIRA, 2003).

A busca por tratamentos eficazes que possam ser implementados a um custo acessível é um problema de difícil solução dentro do programa de gerenciamento de resíduos industriais. Alguns dos métodos mais empregados no tratamento desses resíduos são: incineração, co-processamento, landfarming, compostagem, aterros industriais e a solidificação/estabilização como pré-tratamento antes da disposição em aterros industriais (OLIVEIRA, 2003).

- *Incineração* - é um método de tratamento recomendado para resíduos perigosos que não podem ser reciclados, reduzidos ou dispostos de maneira segura em um aterro. É um processo de oxidação térmica, no qual os resíduos perigosos são convertidos através do oxigênio presente no ar, em gases e resíduos sólidos incombustíveis. Portanto, este método de tratamento incorpora processos tais como redução de volume e massa, detoxificação e inertização do resíduo (VISVANATHAN, 1996). O processo de incineração de resíduos perigosos requer cuidados especiais para evitar a liberação de gases tóxicos para a atmosfera, necessitando da instalação de sofisticados equipamentos de limpeza de gases, tornando o processo ainda mais oneroso. Portanto, do ponto de vista técnico e, principalmente econômico, recomenda-se que aqueles resíduos que não podem ser tratados de maneira segura por outros métodos, sejam incinerados (OLIVEIRA, 2003).
- *Co-processamento* - nesse processo os resíduos perigosos podem ser incinerados em outras instalações individuais ou industriais, tais como fornos de cimento e cal, caldeiras industriais e de alto forno (VISVANATHAN, 1996). Os fornos de cimento e cal, devido às altas temperaturas (1.400°C ou mais), ao grande tempo de residência dos gases e da alcalinidade do material (produto), são excelentes equipamentos para destruição de resíduos perigosos, particularmente os orgânicos halogenados. No entanto, nem todos

os resíduos incineráveis são passíveis de serem processados em fornos de cimento. Os mais usuais são os líquidos com alto poder calorífico e baixo teor de água, sólidos e metais. O teor de água normalmente é limitado a 1% em volume e o de metais deve ser baixo para evitar o entupimento dos queimadores, já o teor de sólidos geralmente é limitado a 20% (ROCCA *et al.*, 1993).

- *Landfarming* – são processos de tratamento de resíduos que, por meio de propriedades físicas e químicas do solo, e da intensa atividade microbiana existente neste meio, promovem a biodegradação, a detoxificação, a transformação e a imobilização dos constituintes dos resíduos tratados, minimizando os riscos de contaminação ambiental (ROCCA *et al.*, 1993). Este sistema consiste em um método de tratamento onde o componente orgânico de um resíduo é degradado biologicamente na camada superior do solo (15-20 cm), sendo necessário o fornecimento adequado de oxigênio e nutrientes para os microrganismos aeróbios. Quando os resíduos são adicionados ao solo, acontecem os seguintes processos: degradação biológica, incorporação na matriz do solo, volatilização, percolação e lixiviação superficial (OLIVEIRA, 2003).
- *Compostagem* – é um processo de reciclagem da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos urbanos em quantidades majoritárias em relação aos componentes restantes (cerca de 50%). Trata-se de um processo aeróbio controlado, em que diversos microrganismos são responsáveis, numa primeira fase, por transformações bioquímicas na massa de resíduos e humificação, numa segunda fase (OLIVEIRA, 2003). É um processo eficaz de reciclagem da fração putrescível dos resíduos sólidos urbanos, com vantagens econômicas, pela produção do composto, aplicável na agricultura (não está sujeito a lixiviação, ao contrário dos adubos químicos), ótimo para a contenção de encostas e para o combate da erosão, etc. Quando incluído numa solução integrada tem a vantagem de reduzir ou mesmo eliminar a produção de lixiviados e de biogás nos aterros sanitários, o que torna a exploração mais econômica (RUSSO, 2003).
- *Aterros indústrias* – Os processos ou métodos de tratamento anteriormente descritos não são concorrentes com o aterro sanitário, mas complementares a este. Efetivamente, o aterro sanitário é um órgão imprescindível porque é

comum em toda a estrutura de equacionamento dos resíduos sólidos. Quanto maior for a taxa de valorização conseguida nas fases anteriores, menores serão as quantidades a aterrar, prolongando-se a vida útil do aterro e diminuindo-se o custo de exploração (RUSSO, 2003).

- *Estabilização* – processo em que há uma redução na mobilidade dos compostos perigosos do resíduo tornando-o mais facilmente manuseável. Os agentes mais comuns utilizados no processo são cimento Portland, cal, cinzas volantes e escórias. Segundo Spence (1992) algumas análises químicas e microestruturais são necessárias para estudar a viabilidade do processo.
- *Solidificação* – é um processo pelo qual quantidades adequadas de material solidificante, são acrescentadas aos materiais perigosos para resultar em uma massa solidificada. Na solidificação os resultados são obtidos primariamente, mas não exclusivamente, pela formação de um bloco monolítico de resíduo tratado com alta integridade estrutural (NEDER, 1998).
- *Estabilização/Solidificação* – Consiste de uma técnica de imobilização do resíduo em uma matriz solidificada. O resíduo permanece fixo ao bloco formado. A quantidade a ser adicionada do resíduo ao fixador deverá ser previamente analisada em laboratório. Os contaminantes não necessariamente interagem quimicamente com os reagentes, mas são mecanicamente firmes à matriz solidificada (microencapsulamento) (CONNER; HOEFFNER, 1998a; FITCH; CHEESEMAN, 2003; PINTO, 2005).

### **2.1.2. Metais Pesados**

Os metais pesados são geralmente considerados aqueles cuja densidade é superior a 5 g/cm<sup>3</sup>. Exemplos característicos de metais pesados são o cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), zinco (Zn), cobre (Cu) e níquel (Ni) (CHALERMYANONT *et al.*, 2009). Os metais pesados são estáveis e persistentes contaminantes ambientais, como eles não podem ser degradados ou fisicamente neutralizados (KATSIOTI *et al.*, 2008). Os metais pesados são encontrados no meio ambiente devido ao descarte de resíduos em geral e atividades industriais, incluindo

a indústria de mineração, indústria de metais, revestimento/produção da indústria de galvanoplastia, deposição de pilhas, queima de combustíveis fósseis, o uso de fertilizantes fosfatados, incineração de resíduos, etc. (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

A concentração e a mobilidade dos metais pesados em solos e sedimentos têm sido amplamente estudadas nas últimas décadas. Embora muitos metais pesados sejam necessários em pequenas quantidades para o desenvolvimento normal dos ciclos biológicos, a maioria deles torna-se tóxicos em altas concentrações (ABOLLINO *et al.*, 2003).

## **2.2. Argilas**

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Há variação considerável na terminologia das argilas e argilominerais nos diversos setores científicos e tecnológicos que se utilizam deste material (SOUZA SANTOS, 1992).

Segundo Grim (1968), as argilas são constituídas essencialmente por um pequeno grupo de partículas cristalinas, extremamente pequenas, de um ou mais membros de um grupo de minerais que são comumente conhecidos como argilominerais. As argilas são utilizadas nas indústrias de processo, em aplicações agrícolas, em aplicações de engenharia e construção, em remediações ambientais, em geologia, e em muitas outras aplicações diversas (MURRAY, 2007).

Quimicamente, os argilominerais, são formados por compostos de silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. As argilas também podem conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas (SOUZA SANTOS, 1992).

As camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraedros ou octaedros. Na folha de tetraedros,

Figura 1b, o cátion dominante é o  $\text{Si}^{4+}$ , mas o  $\text{Al}^{3+}$  o substitui frequentemente e o  $\text{Fe}^{3+}$  ocasionalmente.

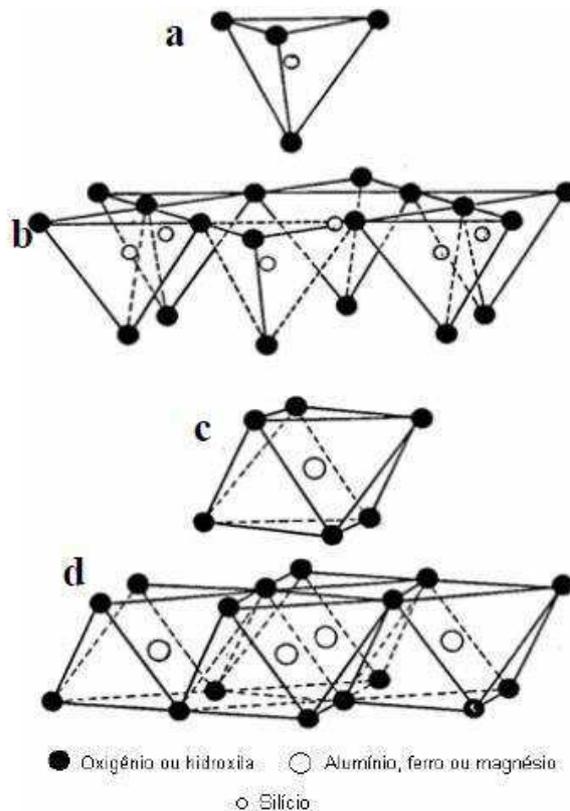


Figura 1: a) Tetraedro de  $\text{SiO}_4$ ; b) folha de tetraedros (os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  associam-se em arranjos hexagonais); c) octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; d) folha de octaedros.

Fonte: GOMES, 1988.

A folha de octaedros, Figura 1d, 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; REYNOLDS, 1989).

O Comitê Internacional para o Estudo de Argilas (SOUZA SANTOS, 1992) recomenda a seguinte subdivisão para os argilominerais cristalinos, em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos e b) camadas 2:1 ou trifórmicos.

A nomenclatura 1:1 e 2:1 (Figura 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, 1992).

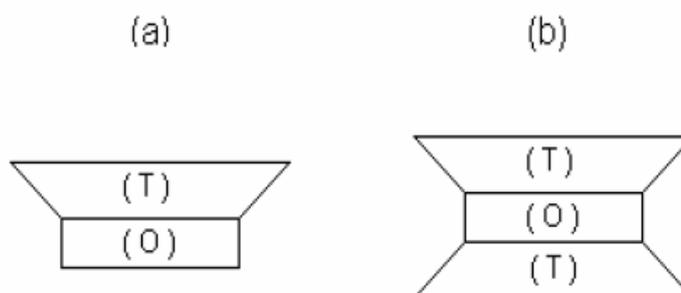


Figura 2: Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros: a-) camada tipo 1:1 – agrupamento de 1 folha de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O); b-) camada tipo 2:1 – agrupamento de 2 folhas de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O).

Fonte: ABREU, 1997.

### 2.2.1. Propriedades

As propriedades físicas e químicas dos argilominerais são dependentes de sua estrutura e composição. A estrutura e composição da maioria das argilas industriais, caulinitas e esmectitas, são muito diferentes, embora cada uma delas é composta de folhas octaédrica e tetraédrica como blocos básicos de construção. No entanto, o arranjo e composição das folhas octaédrica e tetraédrica conta para a maioria das diferenças em suas propriedades físicas e químicas (MURRAY, 2007).

As características físico-químicas importantes que dizem respeito às aplicações dos materiais de argila são: dimensões menores do que  $2 \mu\text{m}$ , elevada área superficial, capacidade de troca catiônica, propriedades adsorptivas e propriedades cerâmicas. Em boa parte das aplicações industriais, as argilas são funcionais e não são apenas componentes inertes no sistema. Na maioria das aplicações, as argilas são usadas por causa das propriedades físicas particulares que contribuem para o produto final, ou seja, caulim para revestimento de papel ou bentonita, em lamas de perfuração. Em alguns casos, a argila é utilizada por sua

composição química, por exemplo: caulim para utilização como matéria-prima para fabricação de fibra de vidro ou argilas na mistura de cimento (MURRAY, 2007).

### 2.2.2. Caulinita

Caulinita, que é o mineral dominante nos depósitos de caulim é um mineral de argila comum, mas depósitos relativamente puros e comercialmente utilizáveis são em número reduzido. Caulinita possui propriedades físico-químicas que o tornam útil em um grande número de aplicações (MURRAY, 2007).

A caulinita possui uma estrutura que é composta por uma placa de sílica tetraédrica e uma folha octaédrica de alumina, que são unidas por uma camada de partilha comum de oxigênios e hidroxilas (Figura 3).

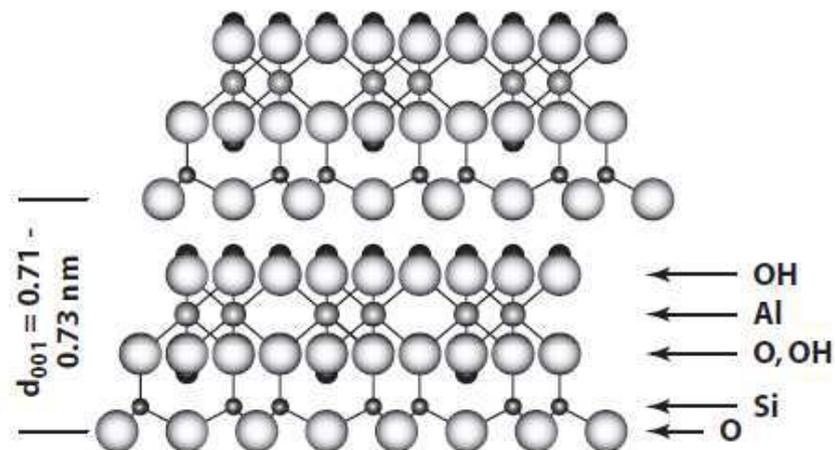


Figura 3: Estrutura da Caulinita  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$

Fonte: ESSINGTON, 2004.

Essa estrutura é classificada como uma camada de argila 1:1. Tanto as folhas tetraédricas de sílica e alumina quanto à folha octaédrica têm pouca, ou nenhuma, substituição de outros elementos. Portanto, a carga sobre a camada de argila é mínima, que é responsável por várias de suas características físicas. A fórmula estrutural da cela unitária é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  e a composição percentual é de: 46,54% de  $\text{SiO}_2$ , 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$  (MURRAY, 2007).

### 2.2.3. Bentonita

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 da esmectita, com, geralmente, montmorilonita como argilomineral predominante (SOUZA SANTOS, 1992; BULUT *et al.*, 2009).

A bentonita pode ser efetivamente empregada como adsorvente de poluentes, tais como íons metálicos e compostos orgânicos de águas residuais, devido ao fato de apresentar uma enorme superfície quando hidratada. Esta capacidade é excelente, devido à presença da montmorilonita mineral e sua estrutura, que é um fator determinante para as propriedades da argila (KATSIOTI *et al.*, 2008). Devido a suas fortes propriedades coloidais, seu volume aumenta várias vezes quando entram em contato com a água, formando um líquido viscoso e gelatinoso. As propriedades especiais da bentonita (hidratação, inchaço, absorção de água, viscosidade, tixotropia) a torna um material valioso para uma ampla variedade de usos e aplicações (DIMIRKOU *et al.*, 2002; KATSIOTI *et al.*, 2008).

Os principais minerais da esmectita são montmorilonita sódica, montmorilonita cálcica, saponita, nontronita, hectorite, e beidellite. As esmectitas são compostas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica e são designadas como uma camada de minerais 2:1 (Figura 4). As moléculas de água e cátions ocupam o espaço entre as camadas 2:1 (MURRAY, 2007; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008).

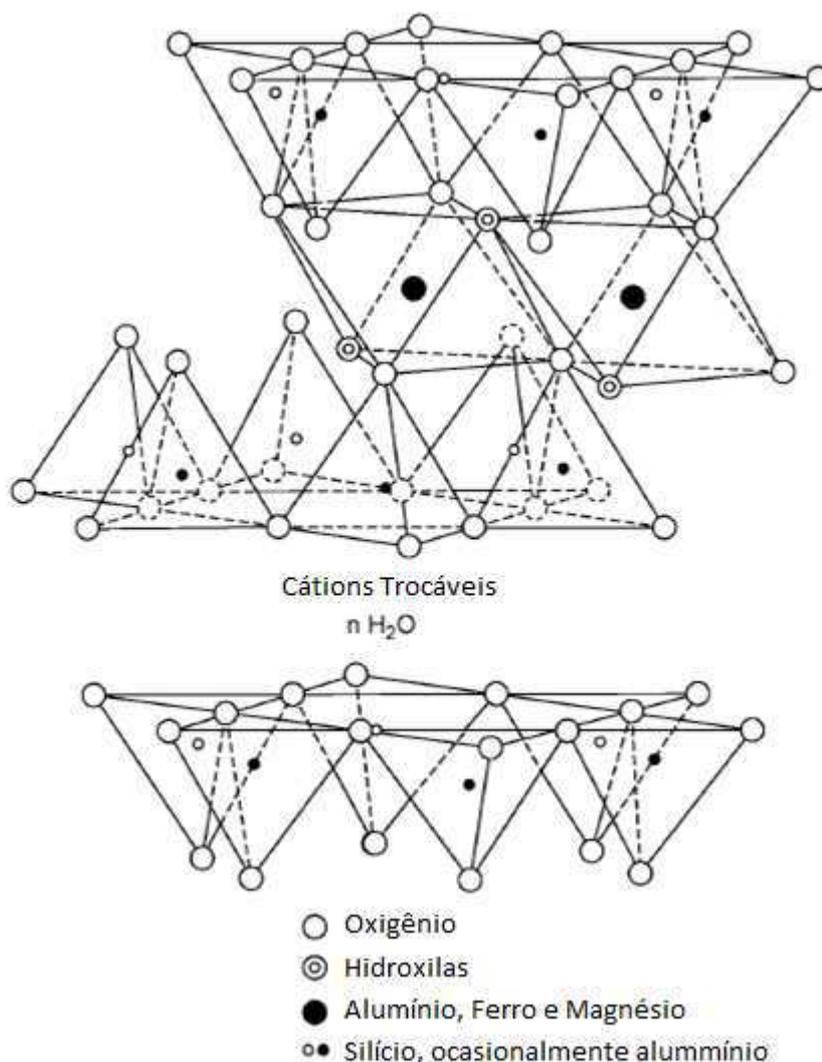


Figura 4: Diagrama esquemático da estrutura da esmectita.

Fonte: MURRAY, 2007.

Os minerais esmectita ocorrem como partículas extremamente finas, da ordem de 0,5µm ou menos. Cátions trocáveis, como sódio, cálcio e magnésio ocorrem entre as camadas de silicato, associado com as moléculas de água. Esses elementos podem ser trocados e a capacidade de troca é medida em termos de miliequivalentes por 100 gramas. A capacidade de troca catiônica de esmectitas varia de cerca de 40 em montmorilonita cálcica a 150 miliequivalentes em hectorite por 100 gramas. Montmorilonita sódica tem uma capacidade de troca que geralmente é entre 80 e 110 (MURRAY, 2007).

As propriedades físico-químicas de esmectitas são muito diferentes da caulinita. As diferenças mais significativas em comparação com a caulinita se relacionam com a sua estrutura e composição: granulometria muito fina,

relativamente alta capacidade de troca iônica, alta área superficial, alta viscosidade e capacidade de inchamento e alta capacidade de adsorção. São essas diferentes propriedades físico-químicas que são responsáveis por muitas das aplicações significativamente diferentes de esmectitas em comparação com caulinita. Além disso, montmorilonitas sódicas e cálcicas têm propriedades muito diferentes, que representa alguns dos seus usos exclusivos (MURRAY, 2007).

A fórmula teórica  $(OH)_4Si_8Al_4O_2 \cdot H_2O$  e a composição teórica sem o material de camadas é  $SiO_2$ , 66,7%;  $Al_2O_3$ , 28,3%; e  $H_2O$ , de 5%. No entanto, em esmectitas, há substituição considerável na folha octaédrica e alguns na folha tetraédrica. A esmectita mais comum é a montmorilonita cálcica, o que significa que a deficiência de carga é equilibrada pela camada de cátion de cálcio interlamelar e água (MURRAY, 2007; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008).

### **2.3. Adsorção**

A adsorção é usada para descrever todo tipo de captura de uma substância a partir da superfície externa de sólidos ou líquidos bem como da superfície interna de sólidos porosos ou líquidos. Dependendo do tipo de ligação envolvida, a sorção pode ser classificada como (IGLEKAZIS; POULOPOULOS, 2006):

*Adsorção física* - Em sorção física (ou fisissorção), não há troca de elétrons, mas sim, atrações intermoleculares entre os sítios de energia favorável e são, portanto, independente das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas. Fisissorção é caracterizada por energias de interação comparáveis aos calores de vaporização (condensação). A adsorção é realizada na superfície por forças de Van der Waals relativamente fracas e as múltiplas camadas podem ser formadas com aproximadamente o mesmo calor de adsorção (IGLEKAZIS; POULOPOULOS, 2006).

*Adsorção química* - A sorção química (ou quimissorção) envolve uma troca de elétrons entre os sítios da superfície específica e as moléculas de soluto, e como resultado uma ligação química é formada. Quimissorção é caracterizada por energias de interação entre a superfície e o adsorbato comparável à força das ligações químicas, e conseqüentemente é muito mais forte e mais estável em altas

temperaturas que a fisissorção. Geralmente, apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida (IGLEKAZIS; POULOPOULOS 2006).

*Adsorção eletrostática ou troca iônica* - Este é um termo reservado para as forças atrativas de Coulomb entre íons e cargas de grupos funcionais (IGLEKAZIS; POULOPOULOS, 2006).

As características mais importantes da sorção física e química estão apresentados no Quadro 2:

<b>Característica</b>	<b>Quimissorção</b>	<b>Fisissorção</b>
Forças de interação	Fortes, equivalente às de uma reação química	Fracas, interações de Van der Waals
Entalpia de adsorção	Relacionada com a força da ligação química normalmente 40 - 800 kJ/mol	Relacionada a fatores como massa molecular e polaridade, mas normalmente 5 - 40kJ/mol
Natureza da adsorção	Pode ser irreversível	Reversível
Limitações cinéticas	Limitada a uma monocamada, muito variável, geralmente é um processo ativado	A captação de multicamadas é possivelmente rápida, porque é um processo não ativado

Quadro 2: Quimissorção versus Fisissorção.

Fonte: INGLEKAZIS; POULOPOULOS, 2006.

A troca iônica é semelhante à adsorção, uma vez que a transferência de massa de um fluido a uma fase sólida é comum em ambos os processos, ou seja, elas são basicamente processos de difusão. A troca iônica é também um processo de sorção, mas os íons são as espécies sorvidas em contraste com a adsorção, onde eletricamente espécies neutras são sorvidas (NOBLE; TERRY, 2004; PERRY e GREEN, 1999). É geralmente aceita que a adsorção e troca iônica podem ser agrupadas como sorção para um tratamento unificado em aplicações práticas (IGLEKAZIS; POULOPOULOS 2006).

A capacidade de adsorção da argila é resultado de uma carga negativa líquida sobre a estrutura dos silicatos minerais. Esta carga negativa é neutralizada

pela adsorção das espécies com carga positiva, dando à argila a capacidade de atrair e reter cátions, tais como metais pesados. A grande área superficial das argilas também contribui para a alta capacidade de adsorção (CADENA *et al.*, 1990; BAILEY *et al.*, 1999). Existem três classes básicas de argilas: caulinita, micas (tais como illita), e esmectitas (montmorilonita, por exemplo). Das três espécies, a montmorilonita tem os menores cristais, a maior área superficial e a maior capacidade de troca catiônica. Deste modo, é esperado que a montmorilonita possua a maior capacidade de adsorção. Kapoor e Viraraghavan (1994) observaram que a abundância e baixo custo da bentonita podem torná-la uma candidata forte como adsorvente para a remoção de metais pesados (BAILEY *et al.*, 1999).

Embora a caulinita seja menos reativa, a sua elevada dependência do pH aumenta ou inibe a adsorção de metais de acordo com o pH do meio. A adsorção do metal é geralmente acompanhada pela liberação de íons hidrogênio ( $H^+$ ) a partir dos sítios do mineral. Adsorção pode também se dar nos planos mais expostos entre a sílica e as folhas de alumina (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008).

O estudo sobre equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato em um processo de adsorção baseia-se na apresentação dos dados experimentais em forma de cinética e de isothermas de adsorção. As isothermas representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente, no equilíbrio, em uma dada temperatura (MCCABE *et al.*, 2000).

Cada um dos tipos mostrados na Figura 5 é uma característica de um processo específico de adsorção. De acordo com o tipo de adsorção (quimissorção ou fisissorção), as forças predominantes (forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio), as características físico-químicas do adsorbato e as propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra.

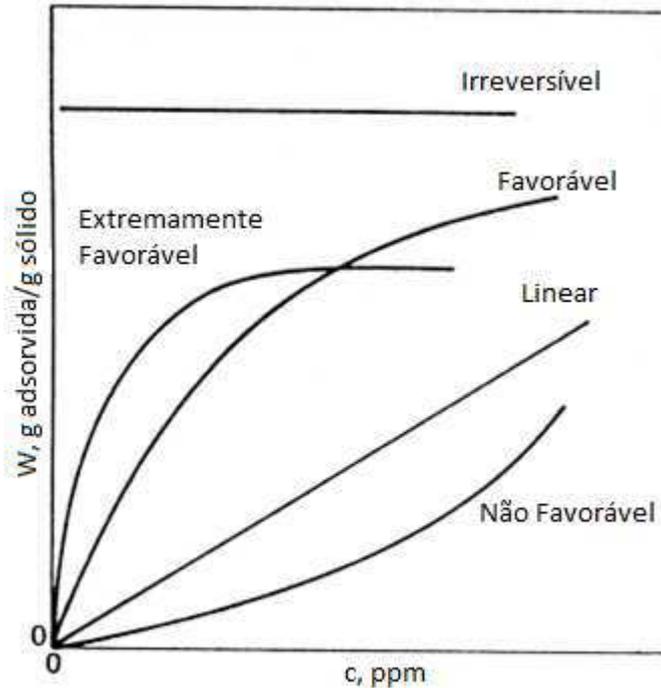


Figura 5: Tipos de isoterma.

Fonte: McCabe *et. al.*, 2000.

Para a isoterma linear da Figura 5, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma côncava para baixo é bastante favorável ao processo de adsorção, pois, é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. Para as isotermas que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato. Para baixas concentrações, não são satisfatórias, ao longo do leito, observa-se zona de transferência de massa muito grande. A isoterma que apresenta um comportamento constante independente da concentração é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção (MCCABE *et al*, 2000).

O equilíbrio de adsorção é normalmente descrito por uma isoterma, cujos parâmetros de suas equações modelos expressam as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente, a uma temperatura pré-definida e pH. As isotermas podem ser ajustados para modelos matemáticos, especialmente os de Freundlich (Equação 1) e Langmuir (Equação 3):

$$q_{eq} = kC_e^{1/n} \quad (1)$$

Essa expressão pode ser linearizada sob a forma da Equação 2.

$$\log q_{eq} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Entre os modelos representativos dessas relações de equilíbrio, o mais utilizado é o de Langmuir, que ocorre geralmente quando a natureza de interação do adsorbato com a fase sólida é química. No modelo de Langmuir, consideram-se as seguintes hipóteses:

- A superfície é assumida como sendo homogênea, ou seja, composta por somente um tipo de sítio de adsorção;
- As espécies metálicas adsorvidas interagem somente com um tipo de sítio ativo de forma que cada sítio pode acomodar somente uma molécula e que haja formação de uma monocamada;
- A adsorção é limitada à monocamada;
- Assume-se que não haja competição de espécies a serem adsorvidas, de forma que apenas uma pode ser adsorvida;
- A energia de adsorção é idêntica em todos os sítios ativos e independe da presença de espécies adsorvidas em sítios ativos vizinhos;
- A solução carregada de espécies metálicas é diluída;
- O processo de adsorção ocorre de forma reversível.

A expressão matemática representativa da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 3:

$$q_{eq} = \frac{q_m C_e}{k_d + C_e} \quad (3)$$

Verifica-se que os desvios da idealidade do modelo de Langmuir são devidos à heterogeneidade da superfície e/ou interações laterais, ou seja, a superfície

apresenta duas ou mais classes de sítios com diferentes afinidades, ou então, à medida que um sítio é ocupado por uma molécula, há uma diminuição ou aumento da probabilidade de que a molécula seguinte possa interagir com um sítio vizinho.

Duas situações limite podem ser consideradas para a isoterma de Langmuir:

Quando  $K_d \gg C_e$  a equação toma a forma (Equação 4):

$$q_{eq} = \frac{q_m}{K_d} \cdot C_e \quad (4)$$

Esta dependência linear é característica das regiões de baixas concentrações da curva de adsorção.

Quando  $C_e \gg K_d$ , o que se verifica a concentrações elevadas ou velocidades de adsorção muito grandes, a isoterma reduz-se a (Equação 5):

$$q_{eq} = q_m \quad (5)$$

A equação de Langmuir pode ser linearizada por meio de transformações algébricas. Há três possíveis formas linearizadas:

Recíproco: É o método mais comumente empregado. Sua utilização é mais adequada quando  $C_e$  é próximo de  $K_d$ , Equação 6:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

Dobro Recíproco: Método recomendável para todas as faixas de concentração  $C_e$ .

Minimiza distorções por erros experimentais, Equação 7:

$$\frac{C_e}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_m} \cdot \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

Scatchard: Tem como limitação o fato de empregar  $q_{eq}$  em ambos os eixos, logo ele se torna adequado se os erros experimentais forem insignificantes. Esse

método é sensível a efeitos de cooperação das ligações e interações não homogêneas, Equação 8.

$$\frac{q_{eq}}{C_e} = -\frac{1}{K_d} \cdot q_{eq} + \frac{q_m}{K_d} \quad (8)$$

A teoria clássica de Langmuir para adsorção é frequentemente aplicada para o tratamento qualitativo de adsorção. No entanto, tal aplicação é inapropriada dada a grande diferença no mecanismo de adsorção envolvendo macromoléculas e pequenas moléculas. Essas diferenças resultam principalmente de dois fatores:

- Existência de múltiplos sítios de ligação em argilas, o que resulta freqüentemente em adsorção irreversível;
- Natureza heterogênea da maioria das superfícies sólidas, ou seja, ocorrência simultânea de cargas positivas, cargas negativas ou até mesmo regiões hidrofóbicas (ROUQUEROL *et al.* 1999).

#### **2.4. Aterro Sanitário**

Aterro sanitário é um método de disposição de resíduos no solo, que fundamentado em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, permite uma confinamento segura, com objetivo de evitar ou minimizar os impactos no meio ambiente (MOTA, 1997). O aterro sanitário é um aprimoramento de uma das técnicas mais antigas que se conhece para o descarte de resíduos, que é o aterramento. Por ser o método sanitário mais simples de destinação final de resíduos sólidos, o aterro exige cuidados especiais e técnicas específicas a serem seguidas, desde a seleção e preparo da área até sua operação e monitoramento.

Os sistemas de aterros sanitários modernos incorporam uma série de aspectos de projeto e operação, de modo a minimizar ao máximo os impactos ambientais decorrentes da fase de implantação, operação e encerramento. O aterro sanitário deve constituir-se, entre outros aspectos, de sistema de drenagem superficial, sistema de drenagem e tratamento de lixiviados, impermeabilização

inferior e superior e sistemas de drenagem e tratamento de gases (PESSIN *et al.*, 2002).

Uma questão chave a ser considerada quando se decide optar por este tipo de tratamento é a periculosidade do resíduo. Caso o resíduo a ser disposto tenha características que lhe conferem periculosidade, algumas precauções são necessárias, incluindo cobertura da célula do aterro com uma camada de material impermeável, a fim de reduzir a infiltração de água da chuva, a drenagem de águas superficiais, o isolamento do contato dos resíduos com as águas subterrâneas, por impermeabilização do fundo do aterro com materiais impermeáveis, coleta e tratamento do percolado (OLIVEIRA, 2003).

Para o aterro destinado aos resíduos industriais Classe I, são fundamentais os sistemas de drenagem pluvial e a impermeabilização do seu leito para evitar a contaminação do solo e do lençol freático com as águas de chuva que percolam através dos resíduos (BRITO *et al.*, 2004).

Segundo MONTEIRO *et al.*, (2001) as condições de impermeabilização dos aterros Classe I são mais severos que as de Classe II. A distancia mínima do lençol d'água é de três metros e as seguintes camadas obrigatórias:

- Dupla camada de impermeabilização inferior com manta sintética ou camada de argila (espessura > 80 cm; coeficiente de permeabilidade,  $k < 10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$ );
- Camada de detecção de vazamento entre as camadas de impermeabilização inferior;
- Camada de impermeabilização superior;
- Camada de drenante acima da camada de impermeabilização superior (espessura = 25 cm).

Quanto à impermeabilização, no caso de execução de um aterro industrial Classe II, recomenda-se como condição geológica adequada um subsolo (CETESB, 1993):

- Constituído por um depósito extenso e homogêneo de solo argiloso, com coeficiente de permeabilidade ( $k$ ) menor ou igual a  $1 \times 10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$ ;
- Classificado como CL (argilas inorgânicas de baixa ou média plasticidade), CH (argilas inorgânicas de alta plasticidade), SC (areias argilosas e misturas de areia e argila) ou OH (argila orgânica de média a alta plasticidade), segundo o Sistema Unificado de Classificação de Solos;

- Que apresente uma porcentagem superior a 30% de partículas passando pela peneira nº 200 da ASTM Análise Granulométrica por Peneiramento e Sedimentação;
- Que apresente um limite de liquidez maior ou igual a 30;
- Que apresente um índice de plasticidade maior ou igual a 15 unidades;
- Que apresente um pH igual ou maior que 7.0;
- Que não sofra alterações na sua permeabilidade, devido a efeitos produzidos pelos resíduos.

#### 2.4.1. Tipos de Aterros Sanitários

Os aterros sanitários são classificados pela forma de disposição (GUIMARÃES, 2000):

- a) *Aterros comuns*: o resíduo é apenas descartado no solo, a céu aberto, sem qualquer tratamento; são também denominados lixões, lixeiras, vazadouros, etc. Este método de disposição é o mais prejudicial ao homem e ao meio ambiente; todavia ainda é usado no Brasil;
- b) *Aterros controlados*: neste tipo de disposição o resíduo descartado no solo recebe uma cobertura diária de material inerte. Esta cobertura diária, entretanto, é realizada de forma aleatória, não resolvendo satisfatoriamente os problemas de poluição gerados pelo lixo, uma vez que os mecanismos de formação de líquidos e gases não são considerados e não há monitoramento desses efluentes;
- c) *Aterros sanitários*: são aqueles executados segundo os critérios e normas de segurança ambiental, legislativa e técnica atendendo os padrões de segurança preestabelecidos. De acordo com Pimentel Junior (1998), os aterros sanitários ainda podem ser divididos em:
  - *Aterro Sanitário Classe I*: Projetados, instalados e operados especialmente para receber resíduos urbanos que, em face de suas condições hidrológicas e de operação, são aptos a receber resíduos industriais não perigosos;

- *Aterro Sanitário Classe II*: Projetados, instalados e operados especialmente para receber resíduos urbanos que, em face de suas condições hidrológicas, geológicas, de localização e de operação, são aptos a receber além dos resíduos sólidos industriais não perigosos alguns tipos de resíduos perigosos a critério do órgão estadual de controle do meio ambiente;
- *Aterro Industrial Classe I*: Projetados, instalados e operados especialmente para receber resíduos industriais perigosos;
- *Aterro Industrial Classe II*: Projetados, instalados e operados especialmente para receber resíduos industriais não perigosos.

#### **2.4.2. Uso de Argilas em Aterros Sanitários**

Alguns trabalhos vêm comprovando o uso de materiais argilosos tanto no tratamento de resíduos perigosos quanto como componentes de contenção em projetos de aterros sanitário industriais.

Oliveira (2003) avaliou a capacidade de adsorção de duas argilas na retenção eficiente dos elementos orgânicos e inorgânicos presentes em borras oleosas, frente às condições de disposição em um aterro industrial em escala piloto.

Oliveira *et al.* (2002), realizou um estudo sobre a retenção de contaminantes nos solos argilosos relacionados ao emprego destes como impermeabilizantes em aterros sanitários. Ele comparou dois tipos de solos de origens diferentes, analisando a retenção química de certos elementos presentes nos líquidos lixiviados de aterro sanitário e avaliaram possíveis alterações no coeficiente de permeabilidade das amostras de solo durante a percolação dos líquidos testados por um período acumulado de 90 horas. O estudo comprovou a retenção dos metais pesados pelo solo argiloso, entretanto os autores sugeriram avaliação da retenção ao longo do tempo por períodos prolongados.

Lopes *et al.* (2009), avaliaram a utilização de uma argila bentonita como camada de cobertura em aterro sanitário, com o objetivo de evitar a penetração excessiva de precipitação. Os testes mostraram que a adição de argila bentonita

apresentou uma maior capacidade de retenção de água quando comparado com o solo puro.

Du e Hayashi (2006), estudaram uma argila composta por uma mistura argilominerais do grupo da esmectita, caulinita e mica, na adsorção de metais pesados  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , avaliando o potencial dessa argila como barreira impermeabilizante a partir de testes em batelada. O estudo consistiu em avaliar os efeitos do pH, da razão entre solução/adsorvente e o tempo de contato na adsorção dos metais. Os parâmetros de sorção de Freundlich obtidos nos ensaios em batelada foram aplicados num aterro típico, onde a argila estudada foi utilizada como barreira do solo. Os autores concluíram que a argila estudada apresentou uma alta retenção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , comprovando a viabilidade do uso desse material como barreira no solo.

Sezer *et al.* (2003), estudaram as características mineralógicas e de sorção de uma argila composta principalmente por minerais do grupo da esmectita e caulinita, com a finalidade de uso do potencial desse material em barreiras de aterros sanitários na atenuação de metais pesados. Este trabalho se propôs a compreender a importância dos efeitos das propriedades mineralógicas e de sorção da argila estudada num sistema simplificado de aterro. A pesquisa mostrou a capacidade da argila na remoção de,  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e que possui uma CTC em torno de 41 meq/100g. Os resultados desse estudo mostraram que o material pode ser efetivamente utilizado como barreira de aterros sanitários industriais, não apenas por suas características químicas e mineralógicas, mas também pela abundância e baixo custo.

Cuevas *et al.* (2009), estudou diferentes argilas compostas principalmente por argilominerais do grupo da caulinita como materiais de retenção de metais pesados para atuar como barreira em aterro sanitário. O estudo consistiu da compactação dos materiais em colunas de 0,5 m de comprimento onde os efluentes sintéticos contendo metais pesados (Zn, Cd, Pb e Cr) eram drenados através do leito. Os testes avaliaram os lixiviados durante 10 meses e caracterizações mineralógicas, físico-químicas e as propriedades de adsorção foram realizadas nas argilas. O estudo revelou a importância das propriedades mineralógicas, onde se verificou que a presença de traços significativos de esmectita foi fundamental na retenção dos metais pesados.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. *Materiais Utilizados*

Argila Brasgel, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN)

Argila Cinza, fornecida pela Süd Chemie do Brasil LTDA

Pipetas

Erlenmeyers

Balões e Béqueres

Seringas de vidro

Nitrato de Chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) – Cinética

Nitrato de Zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) – Cinética

Ácido Clorídrico (HCl) – Ecibra

Hidróxido de Sódio (NaOH) – Merck

Shaker – Biotech International

pHmetro Digital, Gehaka – PG2000

Balança Analítica, Marte – AL 200C

### 3.2. Metodologia

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) e no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG). A Figura 6, mostra as etapas da pesquisa.

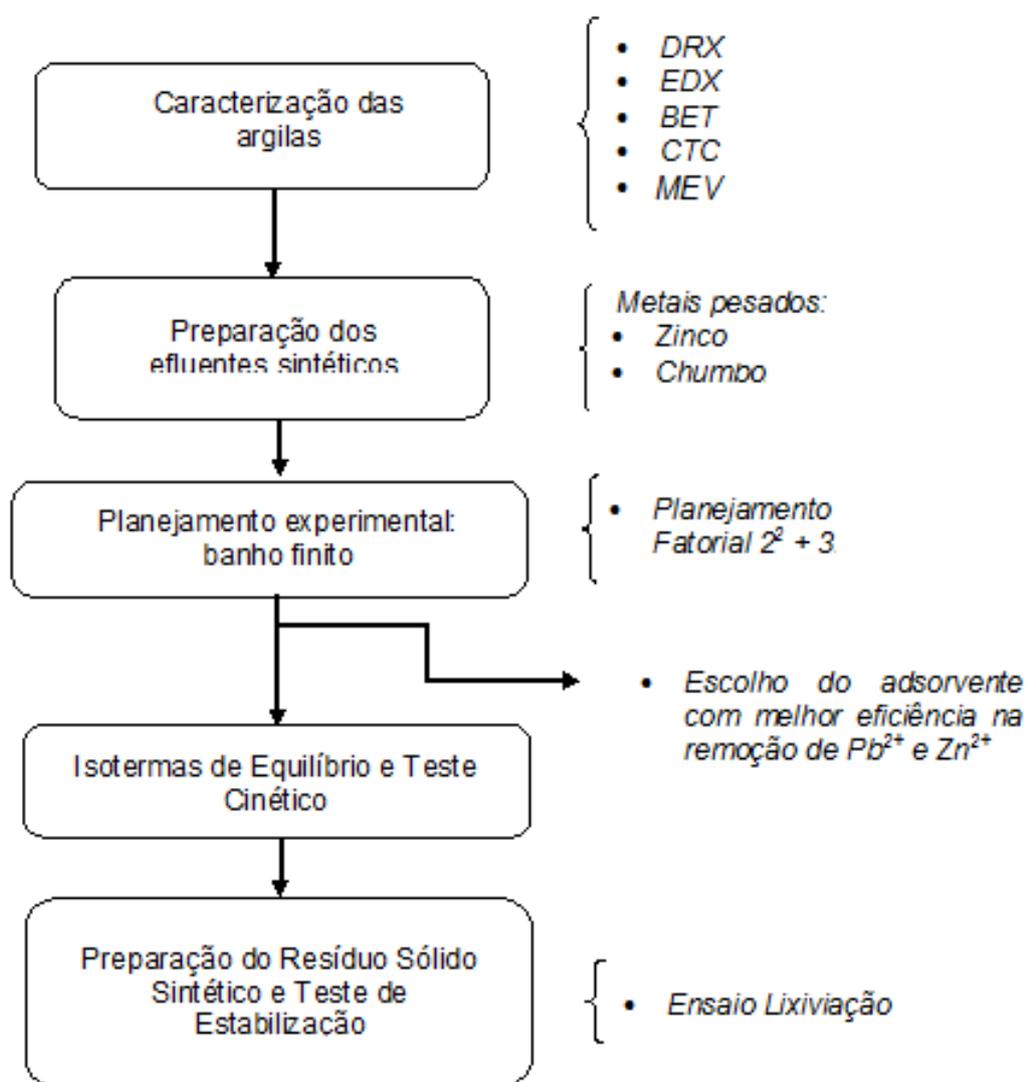


Figura 6: Etapas das atividades desenvolvidas neste trabalho.

### 3.3. Caracterização das Argilas

A Tabela 2 apresenta as análises, equipamentos e principais parâmetros utilizados na caracterização das argilas.

Tabela 2: Técnicas de caracterização das argilas.

<b>Análise</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Parâmetros/observações</b>
Difração de raios X (DRX)	XRD-6000, Shimadzu	Radiação CuK $\alpha$ ; tensão: 40 KV; corrente: 30 mA; tamanho do passo: 0,020 2 $\theta$ ; tempo por passo: 1,000s; ângulo de incidência: 5-45 $^{\circ}$
Espectrofotometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)	Shimadzu 720	Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método.
Adsorção Física de N <sub>2</sub> (BET)	ASAP 2020 Micromeritics,	Taxa de aquecimento: 10 $^{\circ}$ C/min.; Temp. Máxima: 350 $^{\circ}$ C; Vácuo: 10 $\mu$ mHg
Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	Destilador de N <sub>2</sub> , Marconi, modelo MA – 036 Plus	Método de Kjeldahl
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX	
Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P na região compreendida entre 4000 e 400 cm-1	

### 3.3.1. Difração de raios X (DRX)

Difração pode ocorrer sempre que a condição de Bragg for satisfeita (Equação 9). Esta equação impõe muitas restrições sobre o comprimento de onda  $\lambda$  e o ângulo  $\theta$  para um dado cristal. Com radiação monocromática, um arranjo de um simples cristal num feixe de raios X não produzirá qualquer feixe difratado. Para satisfazer a condição de Bragg é preciso variar ou o comprimento de onda ou o ângulo de difração durante o experimento.

Neste trabalho emprega-se o método do pó. Neste o cristal a ser examinado é reduzido a um pó muito fino e colocado no curso de um feixe de raios X. Cada partícula do pó é um cristal muito pequeno e orientado randomicamente em relação ao feixe incidente. Apenas por acaso algumas partículas estão corretamente orientadas de modo que o plano (100), por exemplo, possa refletir o raio incidente. Outras partículas estarão orientadas para reflexões por outros planos. O resultado é que todas as famílias de planos serão capazes de refletir. A massa de pó é equivalente a um mono cristal que sofre rotação em todos os eixos possíveis (NICOLLI, 1997).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (9)$$

Onde:

n: ordem de reflexão;

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada;

$d_{(hkl)}$ : distância entre os planos;

$\theta$ : ângulo de Bragg do plano cristalino.

Em um padrão de DRX a partir de uma rede cristalina, um número de reflexões é gerado e cada um associado a um plano de rede (identificado pelos índices de Miller h, k, l) e ocorrendo a uma posição angular  $2\theta$ , dependendo dos espaçamentos interplanares ( $d_{(hkl)}$ ) e em um comprimento de onda  $\lambda$  (PEREGO; VILLA, 1998).

A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

### 3.3.2. Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise química a partir do EDX permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. As amostras foram homogeneizadas e peneiradas a malha 200 mesh (abertura de 0,075 mm). A análise foi realizada no Laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG).

### 3.3.3. Área Superficial Específica (método BET)

A área de superfície específica de um material sólido é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do sólido, expressa geralmente em  $\text{cm}^2$  ou  $\text{m}^2$  por grama de sólido.

O método BET baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa  $P/P_0$  formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. O valor da área de superfície específica foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorção de nitrogênio.

Considerando as isotermas de adsorção de BET, os volumes de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) são obtidos através da leitura do volume adsorvido ( $V_{\text{ads}}$ ) em  $P/P_0 = 0,10$  e  $0,95$  expressos pelas Equações 10 e 11:

$$V_{\text{micro}} = V_{\text{ads}}(P/P_0 = 0,10) \quad (10)$$

$$V_{meso} = V_{ads}(P/P_0 = 0,95) - V_{ads}(P/P_0 = 0,10) \quad (11)$$

A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

#### 3.3.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Inicialmente, pesou-se 5,0 g da amostra de argila e colocou-se em um erlenmeyer que continha 200 mL de acetato de amônio 3 M. Em seguida colocou-se o erlenmeyer em agitador magnético e deixou-se sob agitação constante por 12 horas.

Após este procedimento, centrifugou-se para obter a amostra, que foi lavada com álcool etílico com objetivo de retirar o excesso de acetato de amônio. O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à  $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas para secagem.

Pesou-se 1,5 g do material, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco no aparelho.

Adicionou-se hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea. Logo em seguida, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. O  $\text{NH}_3$  desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber  $\frac{3}{4}$  do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo  $\text{NH}_3$ .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (mL) gasto na titulação. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação 12:

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (12)$$

Onde:

CTC: capacidade de troca catiônica (meq/g);

N: normalidade do HCl = 1 N;

f: fator de correção do ácido (f = 1);

$V_{HCl}$ : volume de HCl gasto na titulação (mL);

M: massa da amostra (g).

A análise foi realizada no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

### 3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento. O uso desta técnica fornece informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes (DUARTE *et al.*, 2003).

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e absorvidos, assim como de raios-X característicos e de catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – secondary electrons) e retroespalhados (BSE – backscattering electrons) emitidos pelo material analisado (DUARTE *et al.*, 2003).

Os materiais não condutores de corrente elétrica para serem analisados no MEV devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (por exemplo, ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica (DUARTE *et al.*, 2003).

A análise microestrutural realizada através de MEV é utilizada para verificar a morfologia e o tamanho dos cristais (KNIESS *et al.*, 2002).

### **3.3.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)**

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

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

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

As análises foram realizadas com pastilhas preparadas a partir de 0,0070 g de argila e 0,10 g de KBr prensadas a 5 T durante 30 s.

As amostras foram analisadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, Recife, Pernambuco.

### 3.4. Preparação dos Efluentes Sintéticos

Para a obtenção da concentração de chumbo e zinco a 10, 30 e 50 ppm foi utilizado o sal de nitrato de chumbo ( $Pb(NO_3)_2$ ) e nitrato de zinco ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). O pH das soluções foram ajustados em 3, 4 e 5, utilizando soluções diluídas a 3% de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

### 3.5. Planejamento Experimental: Banho Finito

Nesta etapa do trabalho foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos simultaneamente de dois tipos de fatores no experimento. O experimento teve como objetivo verificar se existe efeito significativo entre a concentração e o pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o *Software Minitab 15.0* (MINITAB, 2006). Foi adotado um planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central. Os efeitos adotados foram: concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 3, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores.

Tabela 3: Matriz de entrada dos dados do banho finito.

Ensaio	Nível do Fator concentração (ppm)	Nível do Fator pH	Fator Concentração (ppm)	Fator pH	Variável Resposta
1	10	3	-1	-1	$Y_1$
2	50	3	+1	-1	$Y_2$
3	50	5	+1	+1	$Y_3$
4	10	5	-1	+1	$Y_4$
5	30	4	0	0	$Y_5$
6	30	4	0	0	$Y_6$
7	30	4	0	0	$Y_7$

A adição de três pontos centrais permite uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial  $2^2$  (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

### **3.5.1. Análise Estatística dos Dados de Banho Finito**

Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos foi realizada a Análise de Variância (*Analysis of Variance – ANOVA*). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

Neste caso, a idéia é realizar a decomposição da variação, ou seja, da variância em: variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo – QMR) e variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuídas às diferenças causadas pelos tratamentos ou fatores (quadrado médio dos tratamentos – QMT). O teste baseia-se em duas hipóteses:

- $H_0$ : Não existe efeito principal dos fatores (concentração e pH), interação e curvatura (médias são iguais);
- $H_a$ : Existe pelo menos um efeito principal dos fatores (concentração e pH), interação e curvatura (médias são diferentes).

A primeira hipótese  $H_0$ , também chamada de hipótese de nulidade, admite que não existe nenhum efeito principal dos fatores envolvidos. Já a segunda hipótese  $H_a$ , também chamada de hipótese alternativa, admite que existe no mínimo um efeito principal dos fatores envolvidos (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

### **3.5.2. Valor p e Análise de Variância (ANOVA)**

Foi realizada a 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 do experimento obedece ao seguinte esquema básico, mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Análise de Variância para dois fatores.

Fontes de variação	G.L	Soma Quadrática	Soma Quadrática Ajustada	Quadrado Médio Ajustado	Valor p
<b>Efeito Principal</b>	-	$SQ_{regressão}$	$SQA_{regressão}$	$QMA_{regressão}$	-
<b>Interação</b>	-	$SQ_{regressão}$	$SQA_{regressão}$	$QMA_{regressão}$	-
<b>curvatura</b>	-	$SQ_{falta\ de\ ajuste}$	$SQA_{falta\ de\ ajuste}$	$QMA_{falta\ de\ ajuste}$	-
<b>Resíduo</b>	-	$SQ_{erro\ residual}$	$SQA_{erro\ residual}$	$QMA_{erro\ residual}$	-
<b>Erro Puro</b>	-	$SQ_{erro\ puro}$	$SQA_{erro\ puro}$	$QMA_{erro\ puro}$	-
<b>Total</b>	-	$SQ_{total}$	-	-	-
<b><math>R^2_{máx}</math> <math>R^2</math></b>	-	-	-	-	-

G.L: graus de liberdade

O coeficiente de determinação foi calculado usando a Equação 13:

$$R^2 = \frac{SQ_{efeito\ Principal}}{SQ_{total}} \quad (13)$$

Enquanto que a porcentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a Equação 14:

$$R^2_{máx} = \frac{SQ_{total} - SQ_{erro\ puro}}{SQ_{total}} \quad (14)$$

Na Tabela 4 encontra-se um valor p para a estatística de teste, conforme critério de decisão:

- Se  $p \leq 0,05$  há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade;

- Se  $p \geq 0,05$  não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade.

Se houver curvatura, é válido usar um modelo quadrático.

### 3.5.3. Modelo: Fatorial $2^2$ com Ponto Central

A modelagem normalmente é realizada ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial (MONTGOMERY, 1996). No planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central o modelo que poderá ser adotado é o apresentado na Equação 15 admitindo-se que os resultados apresentem significância de todos os coeficientes e de suas respectivas interações.

$$\hat{V}R = \beta_0 + \beta_1 \times Conc. + \beta_2 \times pH + \beta_3 \times Conc. \times pH \quad (15)$$

Onde  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$ , são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que concentração (Conc.) e pH representam os fatores adotados.

Logo:

$\hat{V}R$ : Variável resposta;

$\beta_0$ : Média geral modelo;

$\beta_1$ : Coeficiente do modelo referente à concentração inicial;

$\beta_2$ : Coeficiente do modelo referente ao pH;

$\beta_3$ : Coeficiente do modelo referente à interação concentração e pH.

### 3.5.4. Realização Experimental do Banho Finito

A capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) e o percentual de remoção (%Rem) dos metais pesados chumbo e zinco foram avaliados por meio de ensaios em banho finito, com as argilas Cinza e Brasgel.

Foram utilizadas soluções de chumbo e zinco na faixa de concentração de 10, 30 e 50 ppm segundo o planejamento experimental, Tabela 3. O pH foi definido partindo-se de um teste de precipitação de zinco e chumbo (anexo A1).

Os ensaios de banho finito, constaram da dispersão de 0,5 g de argila em 50mL dos efluentes sintéticos, com o pH sendo controlado a cada hora e com agitação constante durante 5 h, de acordo com o planejamento previamente estabelecido. Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica. Este procedimento foi realizado tanto para a argila Cinza quanto para a argila Brasgel.

### 3.5.5. Determinação do Teor de Metais

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

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) foram obtidas através das equações 16 e 17 (WU *et al.*, 2009), respectivamente:

$$\%Rem = \left( \frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (16)$$

Onde:

%Rem: Percentagem de ( $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ) removido;

$C_i$ : Concentração inicial (ppm);

C: Concentração final (ppm).

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(C_i - C) \quad (17)$$

Onde:

$q_{eq}$ : Capacidade de remoção (mg de metal/g do adsorvente);

V: Volume da solução (mL);

m: Massa do adsorvente (g);

$C_i$ : Concentração inicial (ppm).

### **3.6. *Isotermas de Equilíbrio em Sistema de Banho Finito***

Os ensaios foram realizados para cada argila, colocando-se 50 mL de solução de cada efluente, com concentrações entre 50 e 160 ppm, em erlenmeyers de 125 mL contendo 0,5 g de argila, e mantidos sob agitação com pH controlado em 5 e temperatura de 25 °C, por 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

O pH foi definido partindo-se de um estudo de precipitação de cada metal. Para controlar o pH foi adicionado sempre que necessário ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio a 0,1 M. Decorrido o tempo do ensaio, as soluções foram centrifugadas, visando à total retirada do sólido para então ser realizada a análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

### **3.7. *Testes Cinéticos em Sistema de Banho Finito***

Foi utilizado sistema de banho finito na realização dos testes cinéticos, com as condições de pH definidas segundo planejamento experimental e com a concentração que forneceu a melhor percentagem de remoção.

O experimento consistiu em manter sob agitação constante um conjunto de béqueres de 250 mL, a temperatura constante de 25 °C e pH 5, uma mistura na proporção de 1/100 massa de argila/volume de solução de nitrato de Zinco e Nitrato de Chumbo.

Visando-se estudar a cinética de remoção, foram coletadas alíquotas de 2 mL de solução, em intervalos de tempos de 1; 4; 8; 12; 16; 20; 30; 40; 50; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240 minutos, para a obtenção da curva de concentração de chumbo e zinco em função do tempo de remoção, afim de se avaliar o tempo de equilíbrio, tomando-se cuidado para que o volume retirado não ultrapassasse 8% do volume total.

### **3.8. Preparação e Classificação do Resíduo Sólido Sintético**

Para obtenção do resíduo sólido sintético foi utilizado: sal de nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) e nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Ambos os sais foram pesados na proporção de 10% em massa da areia fina, utilizada como material inerte. Em seguida, a areia e os sais foram misturados até se obter um material homogêneo (Figura 7).



Figura 7: Resíduo sólido sintético (areia + sais de chumbo e zinco).

#### **3.8.1. Classificação do Resíduo Sólido Sintético**

Um resíduo é considerado perigoso, segundo a ABNT NBR 10.004/2004, quando possuir uma ou mais das seguintes características: inflamabilidade,

corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Por se tratar de um resíduo sintético contendo apenas metais pesados avaliou-se a periculosidade do material através do teste de lixiviação descrito pela Norma ABNT NBR 10.005/2004 – *Lixiviação de Resíduos*.

O ensaio de lixiviação consiste em misturar um material sólido ou semi-sólido em uma determinada solução, visando simular uma lavagem ou percolação.

#### Procedimentos:

A primeira etapa do procedimento consiste em determinar a solução de extração a ser usada. Assim sendo, foi pesado 5 g da amostra (com partículas < 9,5 mm) e adicionado 96,5 mL de água deionizada, sob agitação constante. Em seguida, foi verificado o pH da solução e se o pH estivesse, igual ou inferior a 5, era utilizado a solução de extração número 1. Porém, se o pH estivesse superior a 5, era adicionado 3,5 mL de HCl a 1 N, em seguida, a solução era homogeneizada, aquecida por 10 minutos na temperatura de 50 °C e depois resfriada. Fez-se nova aferição do pH, se estivesse igual ou inferior a 5, era utilizada a solução de extração número 1, caso contrário, utilizaria a solução de extração número 2.

- Solução 1 - contém 5,7 mL de ácido acético glacial, 64,3 mL de NaOH a 1,0 N água deionizada até completar 1 L. O pH deve estar  $4,99 \pm 0,05$ ;
- Solução 2 - contém 5,7 mL de ácido acético glacial e água deionizada até completar 1 L. O pH deve estar  $2,88 \pm 0,05$ .

Na segunda etapa do procedimento foi pesado 100 g do resíduo (com partículas < 9,5 mm) e depositado em um vidro de extração, em seguida, adicionado lentamente o fluido de extração apropriado (solução 1 ou 2). A solução de extração deve ser 20 vezes a massa utilizada, neste caso, foi preparada uma solução de 2 L. O vasilhame foi firmemente fechado e colocado para agitar a  $30 \pm 2$  rpm, durante um período de  $18 \pm 2$  horas, onde a temperatura permaneceu a  $23 \pm 2$ °C. Após a agitação, a solução foi filtrada utilizando um filtro de fibra de vidro de 0,6 a 0,8 µm. Por fim, mediu-se o pH do filtrado e o mesmo foi submetido a caracterização química por absorção atômica.

### **3.9. Teste de Estabilização**

O teste de estabilização consistiu na mistura da argila Brasgel com o Resíduo Sólido Sintético Classe I (contendo  $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) em diferentes percentuais de resíduo (5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70% de resíduo), para avaliar a mobilidade destes metais após ensaios de lixiviação. O procedimento deste teste foi baseado na metodologia proposta por Brito (2007):

Inicialmente, a argila e o resíduo sintético foram pesados separadamente em balança analítica com precisão de 0,01 g;

A argila e contaminante foram bem misturados, e em seguida, postos em contato com água e homogeneizados. A partir do contato do aglomerante com água, iniciou-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de prova;

O interior dos moldes foi lubrificado com óleo mineral, para facilitar o desmolde do corpo de prova;

A mistura foi colocada, aos poucos, no molde cilíndrico, tendo-se o cuidado de comprimir bem, para evitar a formação de vazios no corpo de prova;

O material permaneceu em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta. Após este período, o corpo de prova foi retirado do molde e deixado por um período de 7 dias, para finalmente serem realizados os ensaios referente ao critério proposto no protocolo de avaliação, imobilização dos contaminantes.

Para a avaliação da imobilização dos contaminantes, foi empregado o ensaio de lixiviação proposto pela norma ABNT NBR 10.005 (2004). Foi utilizada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica para determinar a concentração dos contaminantes.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Difração de raios X

A Figura 8 apresenta o difratograma da argila Cinza.

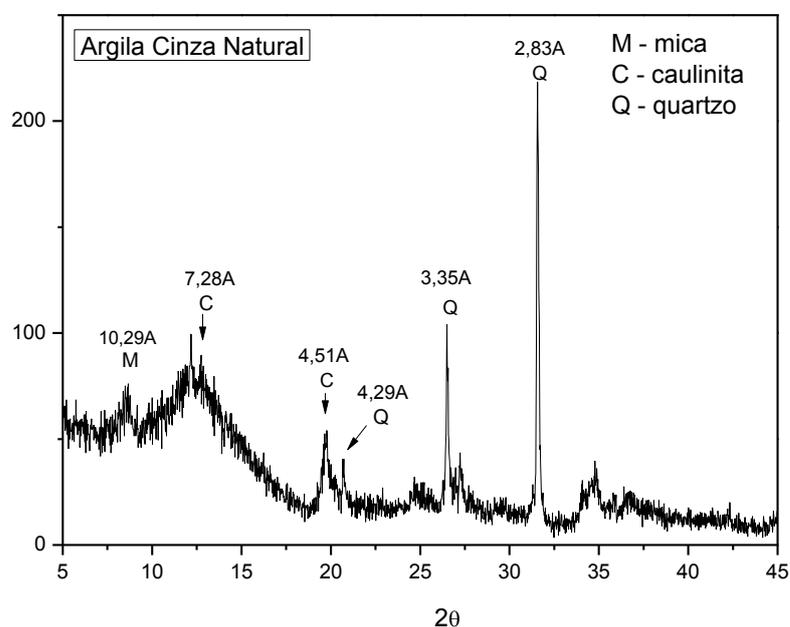


Figura 8: Difratograma da argila Cinza.

Analisando o difratograma da argila Cinza apresentado na Figura 8, observa-se a presença de um pico característico da mica a uma distância interplanar de ( $d=10,29 \text{ \AA}$ ). Observa-se também a presença de picos característicos das caulinitas ( $d=7,28 \text{ \AA}$ ) e ( $d=4,51 \text{ \AA}$ ), e picos característicos a uma distância interplanar de e ( $d=3,35 \text{ \AA}$ ) e ( $d=2,83 \text{ \AA}$ ) que segundo Souza Santos (1992) é característico da presença do quartzo (SOUZA SANTOS, 1992; PINTO, 2005).

Percebe-se com o difratograma que, a argila é constituída por uma mistura de argilominerais do grupo das micas, caulinitas e a presença de quartzo como impureza.

A Figura 9 apresenta o difratograma da argila Brasgel.

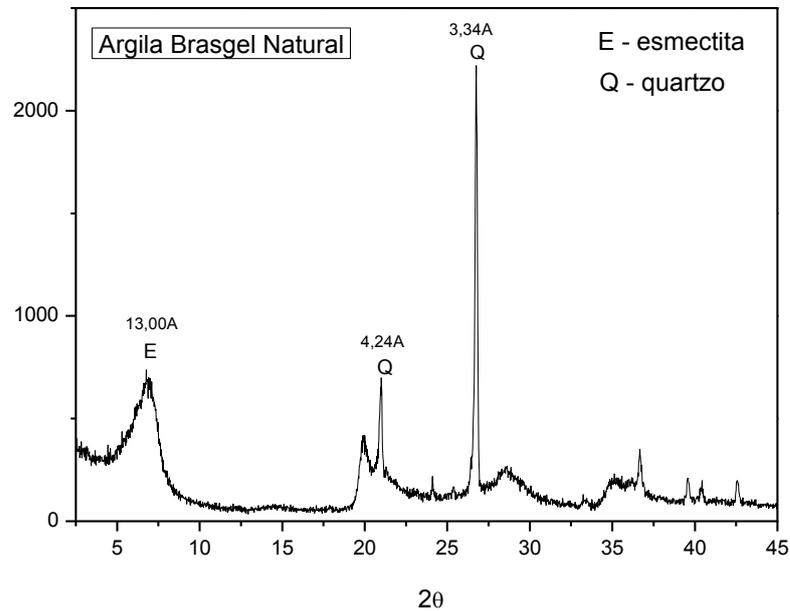


Figura 9: Difratograma da argila Brasgel.

. No difratograma de raios X da argila Brasgel (Figura 9), observa-se o pico característico em  $d_{001}$  correspondente ao argilomineral da esmectita ( $d=13,00 \text{ \AA}$ ) (WANG *et al*, 2004; PINTO, 2005). A espessura da camada basal varia com o cátion presente de 12 a 40 Å e os valores típicos podem ser encontrados em Souza Santos (1992). Observa-se também a presença de picos característicos a uma distância interplanar de  $d=4,24 \text{ \AA}$  e  $d=3,34 \text{ \AA}$ , que corresponde à presença de quartzo como impureza (SOUZA SANTOS, 1992; PINTO, 2005).

#### 4.2. Análise Química por Espectrofotômetro de raios X por Energia Dispersiva

A Tabela 5 apresenta os resultados de composição química das argilas Cinza Süd-Chemie e Brasgel.

Tabela 5: Composição química das argilas Cinza e Brasgel.

<b>Composição química</b>	<b>Argila Cinza Natural (%)</b>	<b>Argila Brasgel Natural (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	53,45	66,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,18	16,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,62	10,12
K <sub>2</sub> O	4,16	0,40
MgO	2,56	2,13
CaO	1,77	1,56
Outros	3,26	2,67
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>P.F.</b>	<b>16,59</b>	<b>17,00</b>

Analisando os resultados da Tabela 5, observa-se que as amostras apresentaram uma maior quantidade de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se comparado com os outros componentes, totalizando os percentuais acima de 75% nas duas as amostras. As amostras também apresentaram um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra como óxidos de cátions trocáveis (SANTOS,1989; RODRIGUES *et al.*, 2004; MENEZES *et al.*, 2009).

Pode-se verificar que:

- I. O conteúdo de SiO<sub>2</sub> é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo. Quando todas as ligações são feitas através dos oxigênios tem-se como unidade estrutural SiO, que ocorre com uma estrutura tridimensional no quartzo (Souza Santos,1989). A ligação Si – O é identificada no espectro de Infravermelho (IV).

- II.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita;
- III. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente nas amostras está possivelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita (Souza-Santos, 1992).

Estes resultados corroboram com os resultados de difração de raios X.

### 4.3. Área Superficial Específica

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos das medidas de adsorção de  $\text{N}_2$ , calculados a partir das isotermas, volume de poros e área superficial específica, para as argilas Cinza e Brasgel.

Tabela 6: Medidas de superfície das argilas Cinza e Brasgel.

Argila	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Microporos		Mesoporos	
		Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>Cinza</b>	109	15	0,00617	94	0,16377
<b>Brasgel</b>	73	22	0,00991	51	0,07259

Observa-se que a argila Cinza possui um valor de área superficial específica de  $109 \text{ m}^2/\text{g}$ , como é constituída por uma mistura de argilominerais (mica e caulinita) e outras impurezas (quartzo) não é possível fazer uma boa comparação com os dados da literatura. A argila Brasgel um valor de área superficial específica de  $73 \text{ m}^2/\text{g}$ , valor típico de argilas esmectíticas (RODRIGUES, 2003; SILVA, 2009; GUIMARÃES *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2010).

As isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$  das argilas Cinza e Brasgel encontram-se nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

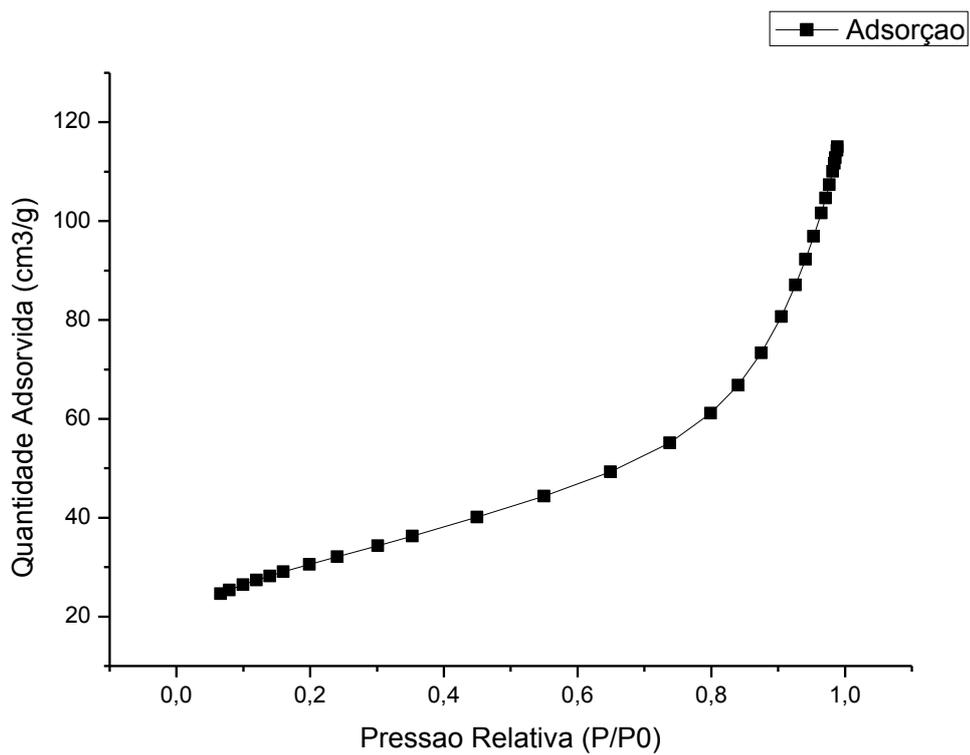


Figura 10: Isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> da Argila Cinza.

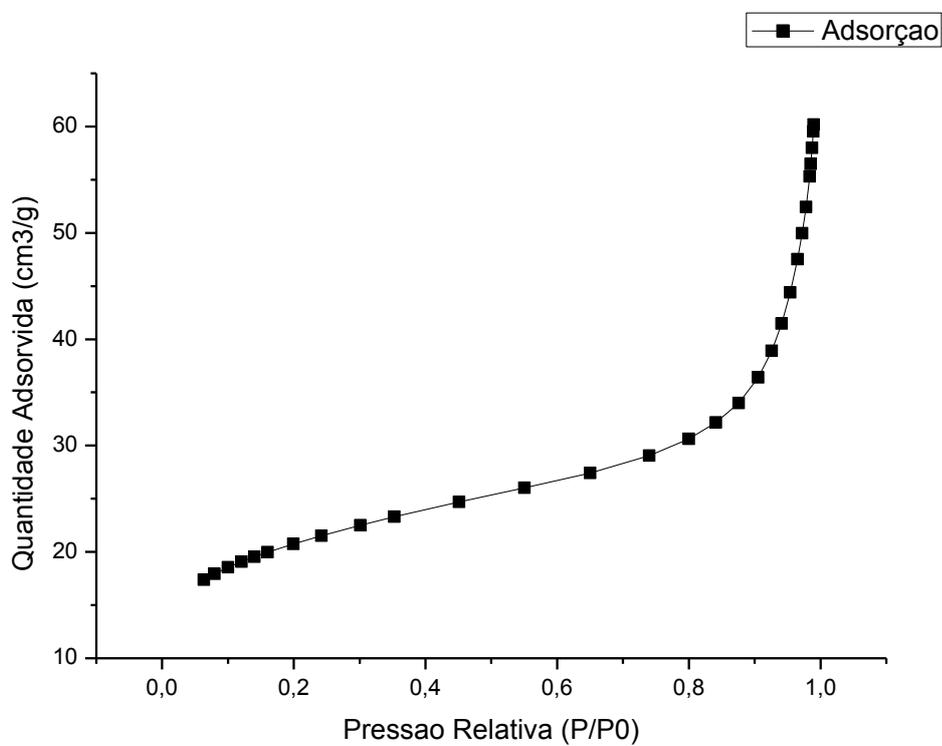


Figura 11: Isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> da Argila Brasgel.

As Figuras 10 e 11 mostram a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa pressão, de  $P/P_0 = 0$  a  $0,2$ , a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e na superfície de microporos, se tais poros (diâmetro 0-2 nm) existem. Em altas pressões relativas ( $0,4 < P/P_0 < 0,95$ ), ocorre a adsorção da segunda e terceira camada, acompanhado pela condensação em mesoporos (4-40nm). Finalmente, às pressões relativas  $> 0,95$ , a condensação em macroporos (40 nm) ocorre (BERGAYA; LAGALY, 2006).

Ao analisar as isotermas obtidas nas Figuras 10 e 11, elas podem ser classificadas como tipo II ou isotermas BET, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoïdal (ou a forma 'S') é freqüentemente encontrados em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (VIEIRA *et al.*, 2010).

As argilas Cinza e Brasgel, apresentam áreas de superfície favorável para os estudos de adsorção de metais pesados.

#### 4.4. Capacidade de troca de cátions (CTC)

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Capacidade de troca catiônica da argila Brasgel e Cinza.

AMOSTRA	CTC (meq/100g de argila)
Argila Brasgel	92
Argila Cinza	84
Argila Ariake*	36

\*(DU; HAYASHI, 2006)

Pela difração de raios X observou-se que a argila Cinza é constituída por uma mistura de argilominerais (mica e caulinita) e outros minerais. Segundo Souza Santos (1992) a determinação de CTC é muito útil para montmorilonitas e

vermiculitas, para os demais grupos de argilominerais, isolados ou de mistura com minerais inertes não tem valores elucidativos apreciáveis porque não permite identificar univocamente o tipo de material presente.

O valor da capacidade de troca catiônica da argila Brasgel (92 meq/100 g) está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da literatura, 80 a 150 meq/100 g de argila (GRIM, 1968; GOMES, 1988). Valor bem superior ao encontrado para a argila Ariake, constituída basicamente por esmectita e caulinita que possui 36 meq/100 g (DU; HAYASHI, 2006).

#### **4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura**

As Figuras 12 e 13 apresentam as micrografias das argilas Cinza e Brasgel ampliada 3500X.

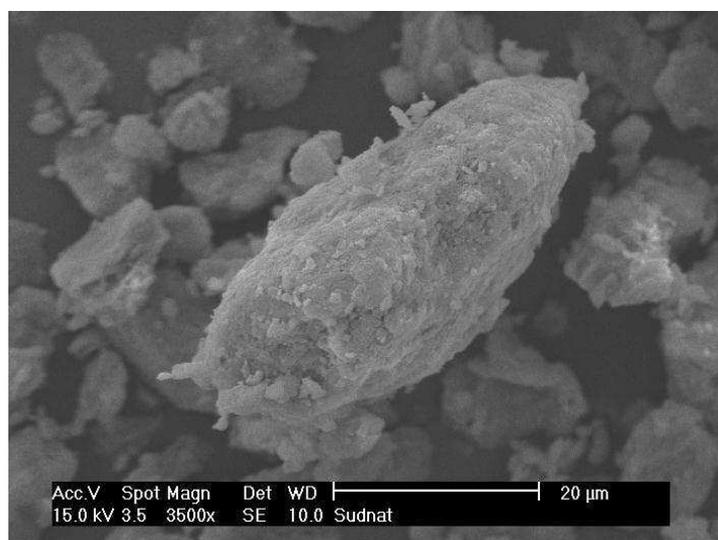


Figura 12: Micrografia da argila Cinza, com ampliação inicial de 3500X.

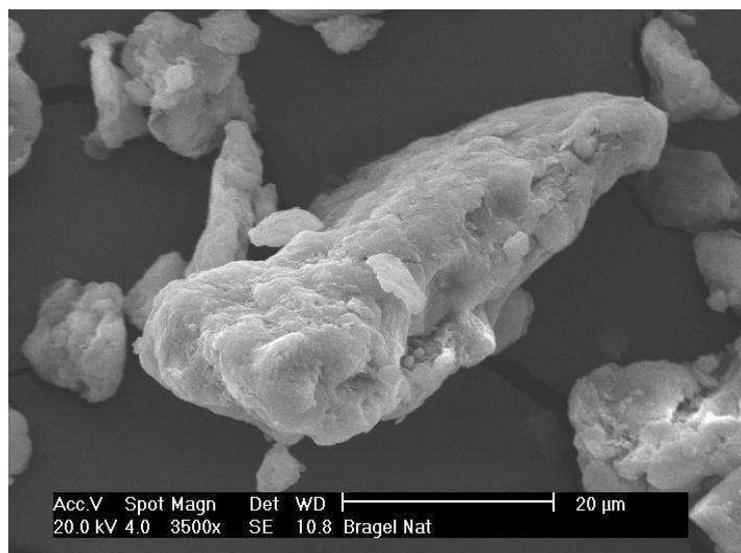


Figura 13: Micrografia da argila Brasgel, com ampliação inicial de 3500X.

Observa-se na Figura 12 que a argila Cinza apresentou distribuição de partículas heterogêneas, compostas de muitas lamelas irregulares com grãos de diversos tamanhos, ocasionando uma distribuição de partículas irregulares (BONCZEK, 2002; LAGALY, 1982). O tamanho médio de partícula ficou em torno de 17 µm.

Na argila Brasgel (Figura 13) foram observados agregados e regiões compactas (LEE *et al.*, 2002), foi observada uma boa equalização e separação das partículas, irregularidade no formato das partículas e tamanho médio de 20 µm.

#### 4.6. Espectroscopia na Região do Infra-vermelho

As Figuras 14 e 15 mostram os espectros de infravermelho das argilas Cinza e Brasgel.

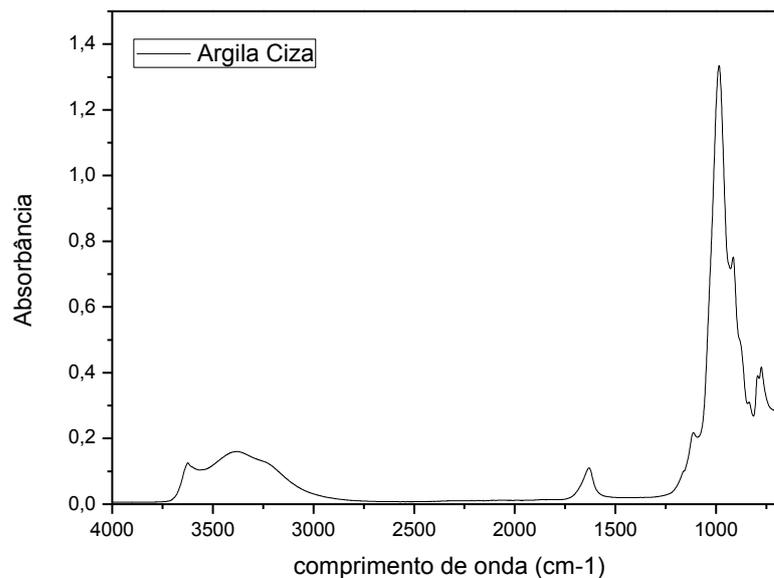


Figura 14: Espectro na região do Infravermelho da argila Cinza.

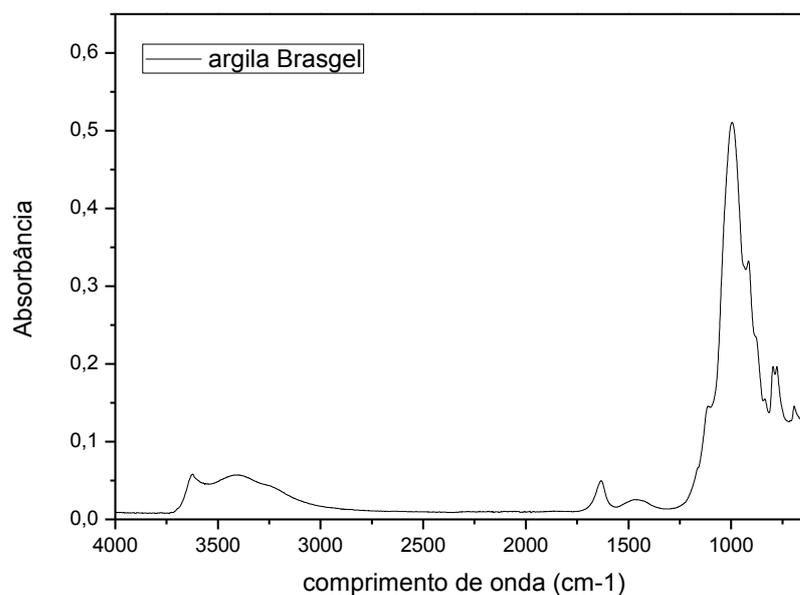


Figura 15: Espectro na região do Infravermelho da argila Brasgel.

As argilas Cinza e Brasgel apresentam bandas na região de 3640 – 3400 cm<sup>-1</sup> e 1651 cm<sup>-1</sup>, estas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila e do grupo OH referente à água adsorvida. Bandas são observadas na região entre 1100 – 1045 cm<sup>-1</sup> características das ligações Si-O-Si e em torno de 915 cm<sup>-1</sup> correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. Estes resultados estão em concordância com a literatura (RUSSEL; FRASER, 1994; PEREIRA *et al.*, 2005).

#### 4.7. Avaliação do potencial das argilas Cinza e Brasgel na remoção de zinco e chumbo em sistema de banho finito

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q<sub>eq</sub>), através do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com triplicata no ponto central para o sistema de remoção de chumbo e zinco pelas argilas Cinza e Brasgel estão apresentados na Tabela 8 e 9, respectivamente.

Tabela 8: Resultados obtidos do planejamento experimental 2<sup>2</sup> + 3 pontos centrais para as argilas Brasgel e Cinza com metal chumbo.

Ensaio	Variáveis		Brasgel		Cinza	
	C <sub>i</sub> (ppm)	pH	%Rem (%)	q <sub>eq</sub> (mg/g)	%Rem (%)	q <sub>eq</sub> (mg/g)
1	10	3	86,41	0,45	36,89	0,19
2	50	3	82,95	3,12	34,84	1,31
3	50	5	<b>99,80</b>	<b>3,80</b>	<b>99,73</b>	<b>3,75</b>
4	10	5	98,06	0,51	98,06	0,51
5	30	4	99,55	2,19	89,59	1,97
6	30	4	99,50	2,19	91,59	2,02
7	30	4	98,82	2,17	98,59	2,17

Tabela 9: Resultados obtidos do planejamento experimental  $2^2 + 3$  pontos centrais para as argilas Brasgel e Cinza com metal zinco.

Ensaio	Variáveis		Brasgel		Cinza	
	$C_i$ (ppm)	pH	%Rem (%)	$q_{eq}$ (mg/g)	%Rem (%)	$q_{eq}$ (mg/g)
1	10	3	73,17	0,60	38,41	0,32
2	50	3	75,00	3,39	33,41	1,51
3	50	5	<b>99,78</b>	<b>4,51</b>	58,19	<b>2,63</b>
4	10	5	96,46	0,79	<b>66,22</b>	0,54
5	30	4	86,52	2,16	42,80	1,07
6	30	4	84,00	2,10	44,00	1,10
7	30	4	87,12	2,18	44,00	1,10

Verifica-se que, tanto pra argila Cinza quanto para a argila Brasgel, os melhores resultados de percentagem de remoção são atingidos no nível mais alto de pH (pH 5). Em relação à resposta capacidade de remoção, os melhores resultados são atingidos no nível mais alto de concentração ( $C_i = 50$  ppm).

Os melhores resultados de remoção de chumbo, utilizando a argila Cinza como adsorvente, foram atingidos no ensaio 3 (99,73%). A argila Cinza atingiu a maior capacidade de remoção no ensaio 3 (3,75 mg de metal/g de argila). Para a argila Brasgel, o melhor resultado de remoção foi no ensaio 3 (99,80%). O ensaio 3 apresentou o melhor resultado de capacidade de remoção atingindo 3,80 mg/g (Tabela 8). Esses resultados mostraram que os dois materiais possuem grande afinidade com o metal chumbo.

Em relação aos resultados de remoção de zinco, utilizando a argila Cinza como adsorvente, o melhor resultado foi atingido no ensaio 3 (66,22%). A argila Cinza atingiu a maior capacidade de remoção no ensaio 2 (2,63 mg de metal/g de argila). Para a argila Brasgel, o melhor resultado de remoção foi no ensaio 3 (99,78%). O ensaio 3 apresentou o melhor resultado de capacidade de remoção atingindo 4,51 mg/g (Tabela 9). A partir destes resultados, verifica-se uma maior afinidade da argila Brasgel com o metal zinco em relação à argila Cinza.

Nessa faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação dos metais ( $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por

adsorção (KAYA; ÖREN, 2005). Para valores de pH > 6 há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2005).

Comparando os dois adsorventes, verifica-se um maior potencial de remoção da argila Brasgel, principalmente no sistema contendo o metal zinco. Por se tratar de uma argila que possui em sua constituição o argilomineral montmorilonita, essa argila possui melhores resultados na atenuação de metais pesados quando comparado a caulinita (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2005).

#### 4.8. Análise Estatística

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de variância obtida a partir dos dados de adsorção dos metais chumbo e zinco em sistema de banho finito para as argilas Cinza e Brasgel. A análise avalia os efeitos das variáveis  $C_i$  de metal e pH sobre as respostas %Rem e  $q_{eq}$ .

Tabela 10: Análise de variância para as respostas %Rem e  $q_{eq}$  na remoção dos metais pesados ( $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) das argilas Brasgel e Cinza.

ARGILA BRASGEL	<b>Metal: Zinco (<math>Zn^{2+}</math>)</b>										
	<b>Resposta 1:</b> %Rem ( $R^2 = 97,32\%$ ; $R^2_{MÁX} = 99,07\%$ )					<b>Resposta 2:</b> $q_{eq}$ ( $R^2 = 99,91\%$ ; $R^2_{MÁX} = 99,97\%$ )					
	<b>Modelo 1:</b> %Rem = $86,10+12,02pH$					<b>Modelo 2:</b> $q_{eq} = 2,32+1,63C_i+0,33pH+0,23C_i \times pH$					
	<b>Fonte</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>VALOR P</b>	<b>Fonte</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>VALOR P</b>	
	<b>Efeito Principal</b>	2	584,33	292,17	0,009	<b>Efeito Principal</b>	2	11,02	5,51	0,000	
	<b>Interação</b>	1	0,55	0,55	0,698	<b>Interação</b>	1	0,22	0,22	0,008	
	<b>Curvatura</b>	1	0,09	0,09	0,976	<b>Curvatura</b>	1	0,05	0,05	0,031	
	<b>Erro</b>	2	5,48	2,74	-	<b>Erro</b>	2	0,00	0,00	-	
	<b>TOTAL</b>	6	590,45	-	-	<b>TOTAL</b>	6	11,29	-	-	
	ARGILA CINZA	<b>Metal: Chumbo (<math>Pb^{2+}</math>)</b>									
<b>Resposta 3:</b> %Rem ( $R^2 = 99,67\%$ ; $R^2_{MÁX} = 99,89\%$ )					<b>Resposta 4:</b> $q_{eq}$ ( $R^2 = 99,98\%$ ; $R^2_{MÁX} = 100\%$ )						
<b>Modelo 3:</b> %Rem = $91,79+7,11pH+1,28C_i \times pH$					<b>Modelo 4:</b> $q_{eq} = 1,95+1,48C_i+0,17pH+0,14C_i \times pH$						
<b>Efeito Principal</b>		2	202,89	101,45	0,002	<b>Efeito Principal</b>	2	8,88	4,44	0,000	
<b>Interação</b>		1	6,58	6,58	0,024	<b>Interação</b>	1	0,08	0,08	0,001	
<b>Curvatura</b>		1	96,42	96,42	0,002	<b>Curvatura</b>	1	0,09	0,09	0,001	
<b>Erro</b>		2	0,33	0,17	-	<b>Erro</b>	2	0,00	0,00	-	
<b>TOTAL</b>		6	306,26	-	-	<b>TOTAL</b>	6	9,05	-	-	
ARGILA CINZA		<b>Metal: Zinco (<math>Zn^{2+}</math>)</b>									
		<b>Resposta 5:</b> %Rem ( $R^2 = 99,63\%$ ; $R^2_{MÁX} = 99,88\%$ )					<b>Resposta 6:</b> $q_{eq}$ ( $R^2 = 99,95\%$ ; $R^2_{MÁX} = 99,98\%$ )				
	<b>Modelo 5:</b> %Rem = $49,06-3,26C_i+13,15pH$					<b>Modelo 6:</b> $q_{eq} = 1,25+0,82C_i+0,34pH+0,22C_i \times pH$					
	<b>Efeito Principal</b>	2	733,78	366,89	0,001	<b>Efeito Principal</b>	2	3,15	1,57	0,000	
	<b>Interação</b>	1	2,29	2,29	0,161	<b>Interação</b>	1	0,20	0,20	0,002	
	<b>Curvatura</b>	1	51,05	51,05	0,009	<b>Curvatura</b>	1	0,04	0,04	0,007	
	<b>Erro</b>	2	0,96	0,48	-	<b>Erro</b>	2	0,00	0,00	-	
	<b>TOTAL</b>	6	788,07	-	-	<b>TOTAL</b>	6	3,39	-	-	
	ARGILA CINZA	<b>Metal: Chumbo (<math>Pb^{2+}</math>)</b>									
		<b>Resposta 7:</b> %Rem ( $R^2 = 97,41\%$ ; $R^2_{MÁX} = 99,14\%$ )					<b>Resposta 8:</b> $q_{eq}$ ( $R^2 = 99,23\%$ ; $R^2_{MÁX} = 99,74\%$ )				
<b>Modelo 7:</b> %Rem = $67,38+31,51pH$					<b>Modelo 8:</b> $q_{eq} = 1,44+1,09C_i+0,69pH+0,53C_i \times pH$						
<b>Efeito Principal</b>		2	3972,82	1986,41	0,011	<b>Efeito Principal</b>	2	6,66	3,33	0,003	
<b>Interação</b>		1	3,46	3,46	0,732	<b>Interação</b>	1	1,12	1,12	0,010	
<b>Curvatura</b>		1	1147,89	1147,49	0,019	<b>Curvatura</b>	1	0,64	0,64	0,016	
<b>Erro</b>		2	44,67	22,33	-	<b>Erro</b>	2	0,02	0,01	-	
<b>TOTAL</b>		6	5168,83	-	-	<b>TOTAL</b>	6	8,45	-	-	

Na análise de variância do percentual de remoção utilizando argila Brasgel no sistema contendo zinco (Tabela 10), verifica-se efeito significativo apenas do efeito principal (pH), pelo teste do valor P ( $P = 0,009 \leq 0,05$ ; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança. Pelo coeficiente de determinação explicável ( $R^2$ ), 97,32% dos dados experimentais são explicados pelo modelo. No sistema contendo chumbo há significância tanto dos efeitos principais ( $P = 0,002 \leq 0,05$ ) quanto da interação ( $P = 0,024 \leq 0,05$ ). Pelo coeficiente de determinação explicável ( $R^2$ ), 99,67% dos dados experimentais são explicados pelo modelo.

Na análise de variância da capacidade de remoção utilizando argila Brasgel no sistema contendo zinco, verifica-se efeito significativo dos efeitos principais ( $P = 0$ ) e da interação ( $P = 0,008$ ). Pelo coeficiente de determinação explicável ( $R^2$ ), 99,91% dos dados experimentais são explicados pelo modelo. No sistema contendo o metal chumbo a significância dos efeitos principais ( $P = 0$ ) e interação ( $P = 0,01$ ) se reproduzem.

Na análise de variância do percentual de remoção utilizando argila Cinza no sistema contendo zinco (Tabela 10), verifica-se significância apenas dos efeitos principais,  $C_i$  e pH ( $P = 0,001$ ). Pelo coeficiente de determinação explicável ( $R^2$ ), 99,63% dos dados experimentais são explicados pelo modelo. No sistema contendo chumbo há significância apenas do efeito principal ( $P = 0,011$ ). Pelo coeficiente de determinação explicável ( $R^2$ ), 97,41% dos dados experimentais são explicados pelo modelo.

Na análise de variância da capacidade de remoção utilizando argila Cinza no sistema contendo zinco, verifica-se efeito significativo dos efeitos principais ( $P = 0$ ) e da interação ( $P = 0,002$ ). Pelo coeficiente de determinação explicável ( $R^2$ ), 99,95% dos dados experimentais são explicados pelo modelo. No sistema contendo o metal chumbo a significância dos efeitos principais ( $P = 0,003$ ) e interação ( $P = 0,010$ ) se reproduzem.

#### 4.8.1. Análise Estatística sobre a Resposta Percentual de Remoção (%Rem)

As equações 18 e 19 mostram os modelos obtidos para o Percentual de Remoção da argila Brasgel e as equações 20 e 21 mostram os modelos obtidos para a argila Cinza, respectivamente:

$$\text{BRASGEL} \left\{ \begin{array}{l} \text{ZINCO: } \% \text{ Rem} = 86,10 + 12,02 \text{ pH} \quad (18) \\ \text{CHUMBO: } \% \text{ Rem} = 91,78 + 7,11 \text{ pH} + 1,28 C_i \times \text{pH} \quad (19) \end{array} \right.$$

$$\text{CINZA} \left\{ \begin{array}{l} \text{ZINCO: } \% \text{ Rem} = 49,06 - 3,26 C_i + 13,15 \text{ pH} \quad (20) \\ \text{CHUMBO: } \% \text{ Rem} = 67,38 + 31,51 \text{ pH} \quad (21) \end{array} \right.$$

Onde:

pH: nível do fator potencial hidrogeniônico;

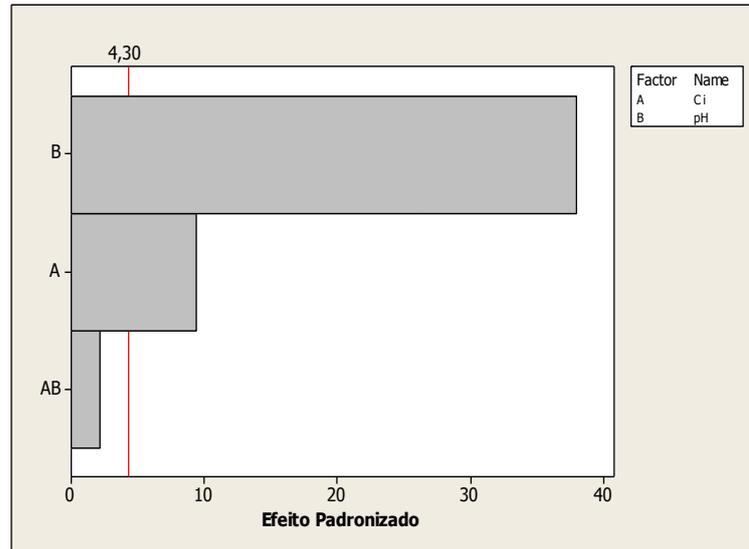
$C_i$ : nível do fator concentração inicial de metal.

A análise estatística comprovou um efeito significativo do pH sobre o percentual de remoção. Os modelos mostram que a remoção no sistema contendo a argila Cinza apresenta uma maior dependência do pH (coeficientes: 13,15% e 31,51%) em relação ao sistema contendo a argila Brasgel (coeficientes: 12,02% e 7,11%).

A presença de elevado número de íons  $H^+$  gera uma concorrência com os íons metálicos para os sítios da superfície da argila, que são carregadas negativamente. Entretanto, em valores mais elevados pH, a concentração de íons  $H^+$  diminui, e os metais estão sob forma de hidróxido, esta situação limita a competição entre  $H^+$  e íons metálicos. Além disso, o aumento do pH favorece frequentemente a precipitação (BELLIR, 2005).

A Figura 16 mostra os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre a resposta Percentual de Remoção dos sistemas metal/argila Cinza.

a)



b)

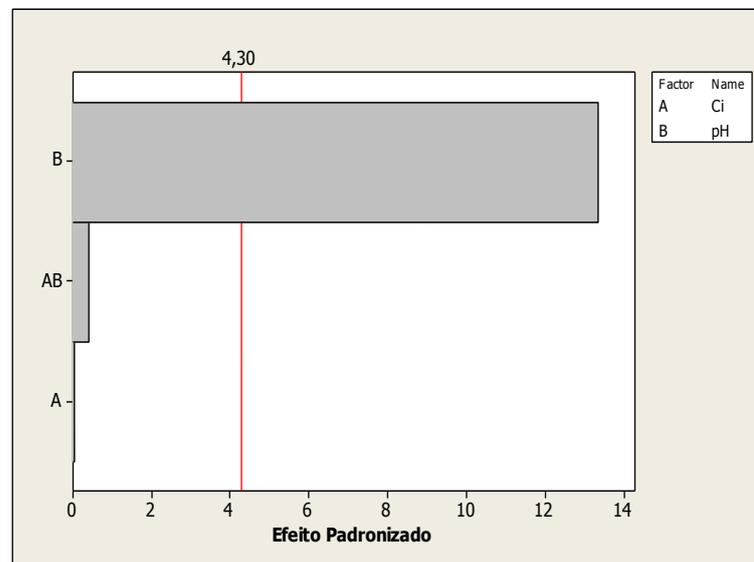


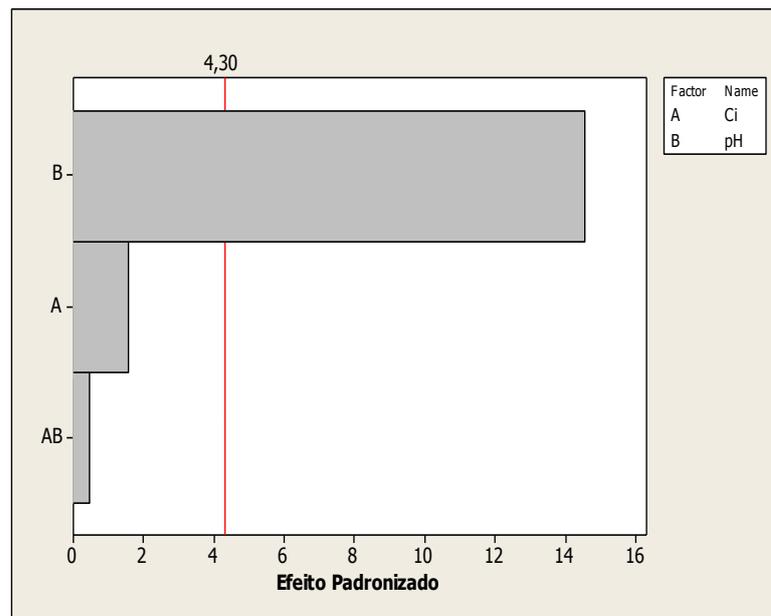
Figura 16: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem a) no sistema zinco/argila Cinza e b) sistema chumbo/argila Cinza.

Através da análise estatística dos dados, visualmente expressa pelos diagramas de Pareto da Figura 16, verifica-se a forte influência do fator pH sobre os

dois sistemas. No sistema zinco/argila Cinza, verifica-se também efeito significativo do fator concentração inicial de metal.

A Figura 17 mostra os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre a resposta Percentual de Remoção dos sistemas metal/argila Brasgel.

a)



b)

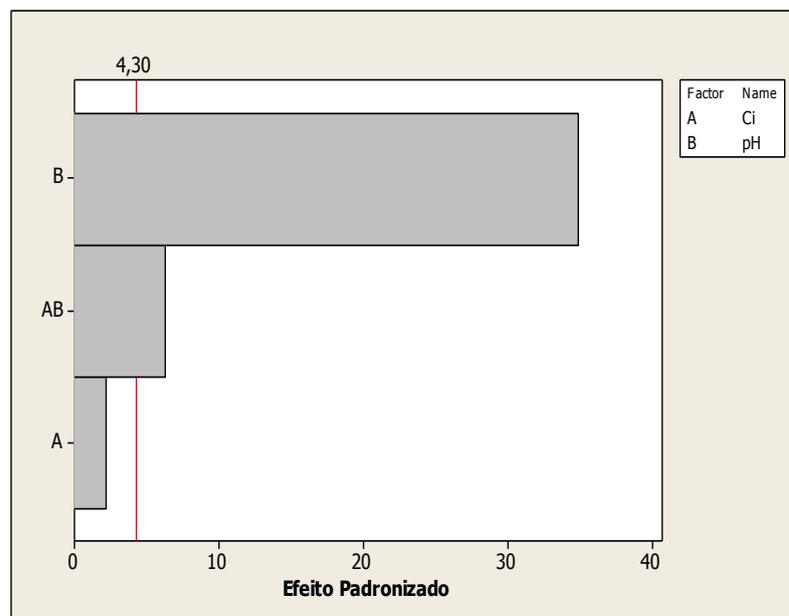


Figura 17: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem a) no sistema zinco/argila Brasgel e b) sistema chumbo/argila Brasgel.

Os diagramas de Pareto da Figuras 17, mostram o efeito significativo do fator pH sobre os dois sistemas. No sistema zinco/argila Brasgel, verifica-se um efeito significativo da interação entre os dois fatores concentração inicial de metal e pH.

#### 4.8.2. Análise Estatística sobre a Resposta Capacidade de Remoção ( $q_{eq}$ )

As equações 22 e 23 mostram os modelos obtidos para a Capacidade de Remoção da argila Brasgel e as equações 24 e 25 mostram os modelos obtidos para a argila Cinza, respectivamente:

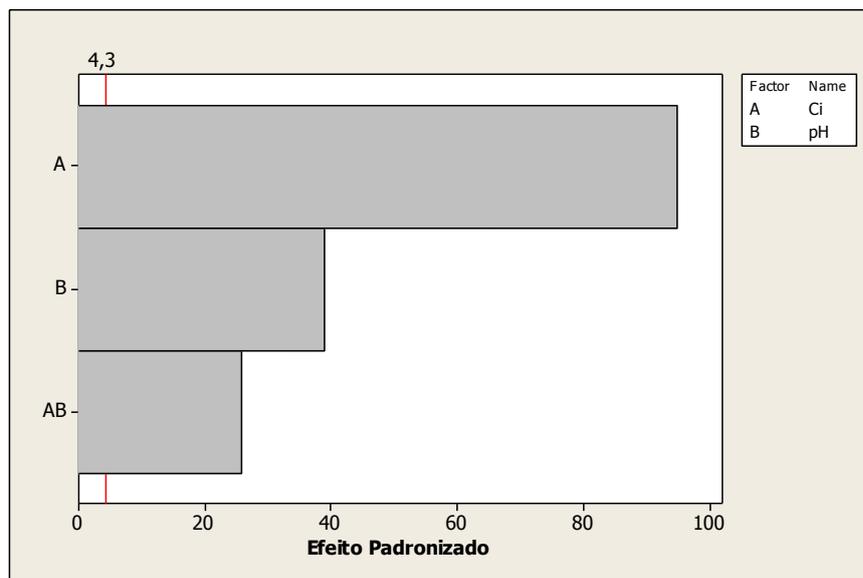
$$\text{BRASGEL} \left\{ \begin{array}{l} q_{eq} (mg / g) = 2,32 + 1,63C_i + 0,33pH + 0,23C_i \times pH \quad (22) \\ q_{eq} (mg / g) = 1,95 + 1,48C_i + 0,17pH + 0,14C_i \times pH \quad (23) \end{array} \right.$$

$$\text{CINZA} \left\{ \begin{array}{l} q_{eq} (mg / g) = 1,25 + 0,82C_i + 0,34pH + 0,22C_i \times pH \quad (24) \\ q_{eq} (mg / g) = 1,44 + 1,09C_i + 0,69pH + 0,53C_i \times pH \quad (25) \end{array} \right.$$

A análise estatística comprovou que as variáveis concentração inicial e pH, assim como a interação entre elas, possuem efeito significante sobre a capacidade de remoção.

A Figura 18 mostra os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre a resposta Capacidade de Remoção dos sistemas metal/argila Cinza.

a)



b)

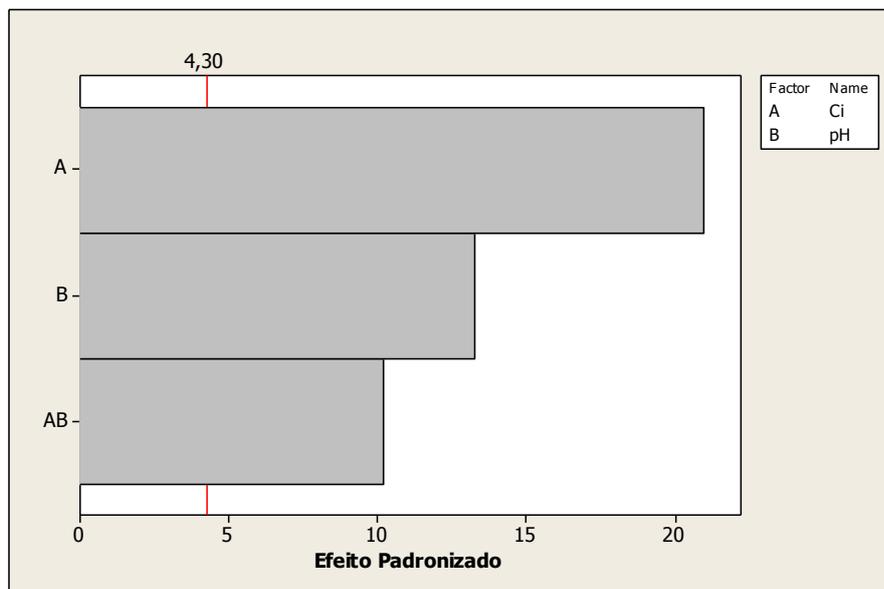
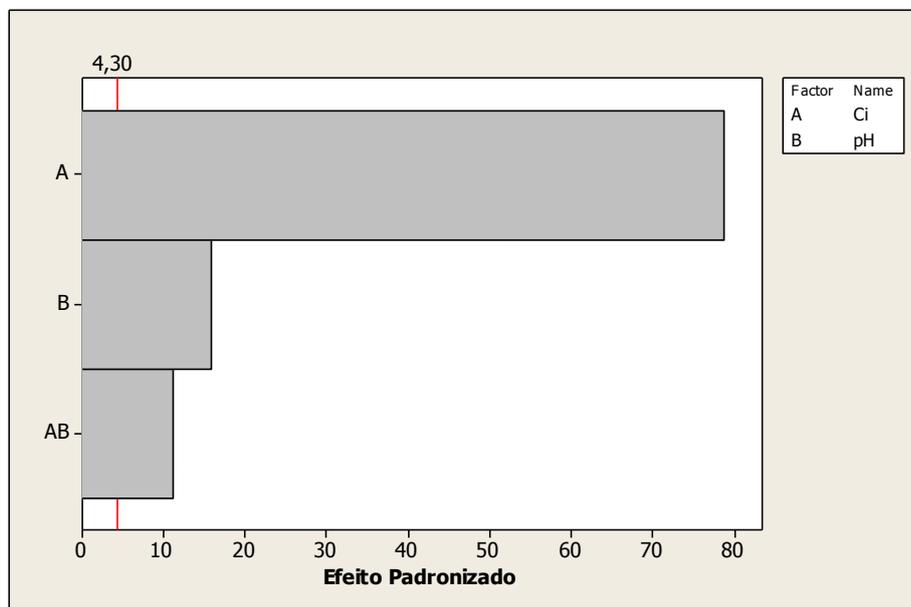


Figura 18: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta  $q_{eq}$  a) no sistema zinco/argila Cinza e b) sistema chumbo/argila Cinza.

Analisando o diagrama da Figura 18 é notória a significância dos efeitos principais, assim como de sua interação. A variável concentração inicial apresentou maior efeito sobre a resposta capacidade de remoção.

A Figura 19 mostra os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre a resposta Capacidade de Remoção dos sistemas metal/argila Brasgel.

a)



b)

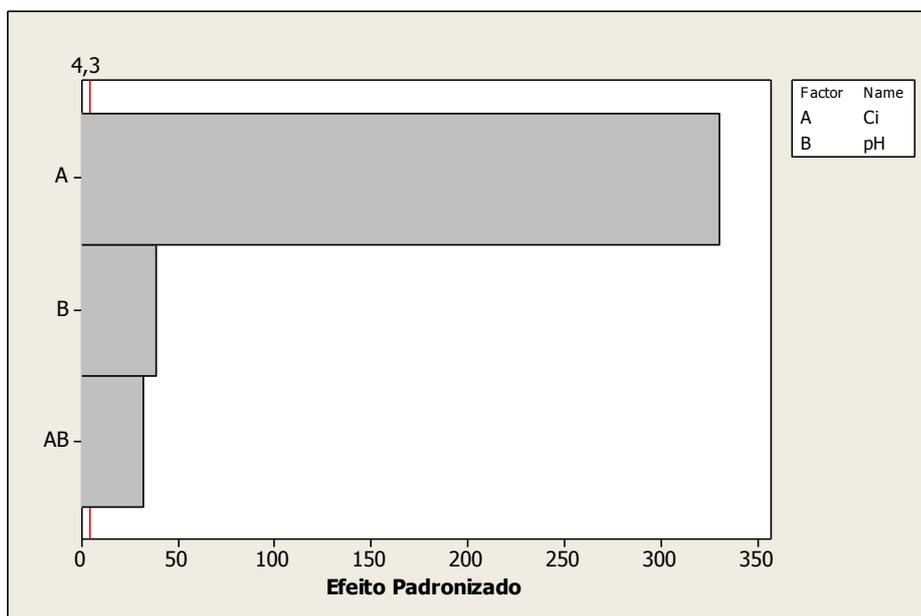


Figura 19: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta  $q_{eq}$  a) no sistema zinco/argila Brasgel e b) sistema chumbo/argila Brasgel.

#### 4.9. Isotermas de Equilíbrio em Sistema de Banho Finito

A Tabela 11 apresenta os resultados de %Rem e  $q_{eq}$  do metal chumbo, obtidos no ensaio de banho finito para a argila Brasgel. As condições utilizadas no ensaio de equilíbrio foram as que apresentaram os melhores resultados no planejamento experimental (pH 5 e  $C_i = 50$  ppm).

Tabela 11: Resultados de remoção de chumbo do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.

Ensaio	$C_i$ Real (ppm)	$C_{eq}$ (ppm)	%Rem	$q_{eq}$ (mg/g)
1	58,2	0,65	98,88	5,75
2	98	0,75	<b>99,23</b>	9,72
3	127	2,29	98,20	12,47
4	130	4,17	96,79	12,58
5	144	7,7	94,65	<b>13,63</b>

Observa-se que a capacidade de remoção de chumbo no equilíbrio aumenta para valores mais elevados de concentração de chumbo, uma vez que quanto maior a concentração, maior a quantidade de metal  $Pb^{2+}$  na solução. Quando a concentração da solução inicial é baixa, a relação entre o número de íons  $Pb^{2+}$  e os sítios de adsorção disponíveis é pequena, conseqüentemente a capacidade de adsorção nessa faixa de concentração é pequena. Portanto, como a concentração de íons  $Pb^{2+}$  aumenta, a capacidade de adsorção aumenta. Para altas concentrações de íons, cada unidade de massa de adsorvente é submetido a um maior número de íons  $Pb^{2+}$ , que gradualmente preenchem (adsorvem) os sítios até a saturação (BERGAYA; LAGALY 2006).

A Figura 20 apresenta a isoterma de equilíbrio da remoção de chumbo em sistema de banho finito para a argila Brasgel. A curva é caracterizada por uma inclinação que diminui com o aumento da concentração de  $Pb^{2+}$  em solução, uma vez que a quantidade de sítios de adsorção livres diminui na medida em que a superfície do adsorvente é recoberta pelos cátions metálicos (BUENO; CARVALHO, 2007).

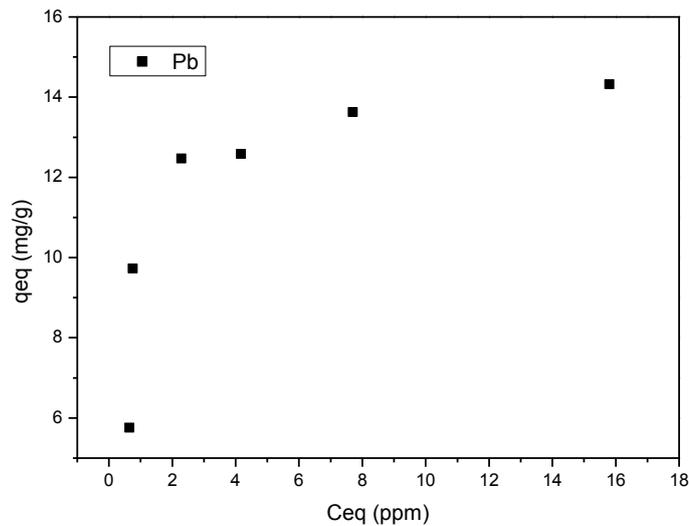
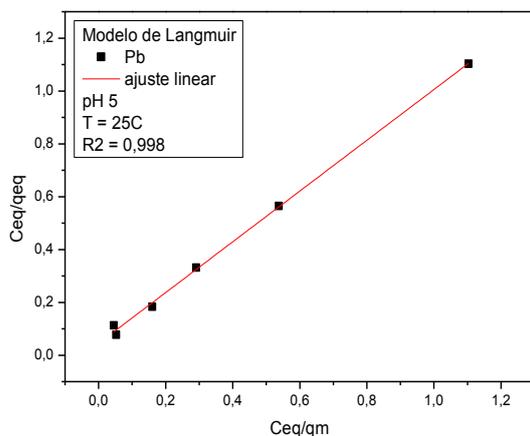


Figura 20: Isoterma de adsorção de chumbo para a argila Brasgel.

A isoterma da Figura 20 foi linearizada tanto para o modelo de Freundlich, dado pela Equação 1, quanto para o modelo de Langmuir, dado pela Equação 3. O comportamento da isoterma de adsorção de chumbo para a argila Brasgel está de acordo com trabalhos reportados na literatura (ARFAOUI *et al.*, 2008; VIEIRA; 2010). O resultado da aplicação dos modelos encontra-se na Figura 21:

a)



b)

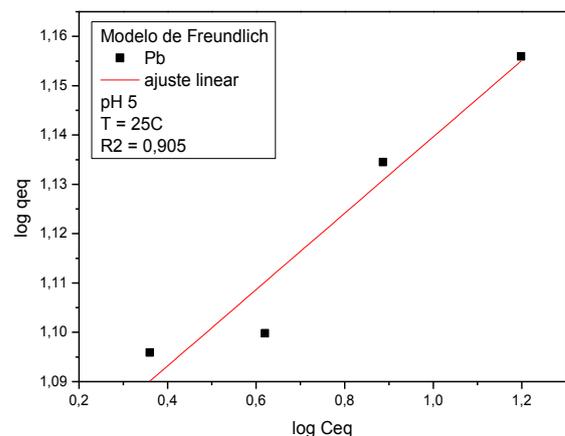


Figura 21: Regressão linear da isoterma de adsorção de chumbo para a argila Brasgel: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.

Observa-se que os dados da adsorção de chumbo pela argila Brasgel tiveram melhor ajuste para o modelo de Langmuir ( $R^2 = 99,8\%$ ). Os parâmetros obtidos para as equações linearizadas encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.

<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>
$q_m = 22,22$	$k = 1,41$
$K_d = 21,34$	$n = 2,07$

A capacidade máxima de remoção,  $q_m$ , encontrada pelo modelo de Langmuir é relativamente grande (22,22mg/g) e encontra-se dentro da faixa apresentada na literatura (9,01 a 31,44 mg/g) (BHATTACHARYYA; GUPTA., 2008).

A Tabela 13 apresenta os resultados de %Rem e  $q_{eq}$  do metal zinco, obtidos no ensaio de banho finito para a argila Brasgel.

Tabela 13: Resultados de remoção de zinco do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.

<b>Ensaio</b>	<b><math>C_i</math> Real (ppm)</b>	<b><math>C_{eq}</math> (ppm)</b>	<b>%Rem</b>	<b><math>q_{eq}</math> (mg/g)</b>
1	46,5	9,75	79,03	3,67
2	60	12,4	79,33	4,76
3	75,5	15,9	78,94	5,96
4	100	24,7	75,30	7,53
5	150	58,3	61,13	9,17

Os resultados da Tabela 13 mostram menor remoção de zinco quando comparado com os resultados de remoção de chumbo, atingindo uma remoção máxima de 79,33% no Ensaio 2 e uma capacidade máxima de remoção de 9,17 mg de metal/g de argila. A Figura 22 apresenta a isoterma de equilíbrio da remoção de zinco em sistema de banho finito para a argila Brasgel.

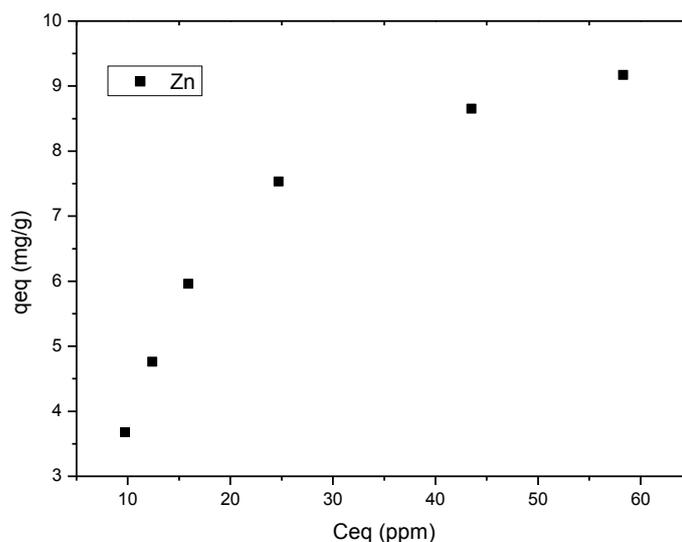


Figura 22: Isoterma de adsorção de zinco para a argila Brasgel.

Da mesma forma, a isoterma da Figura 22 foi linearizada tanto para o modelo de Freundlich, dado pela Equação 1, quanto para o modelo de Langmuir, dado pela Equação 3. O resultado da aplicação dos modelos encontra-se na Figura 23:

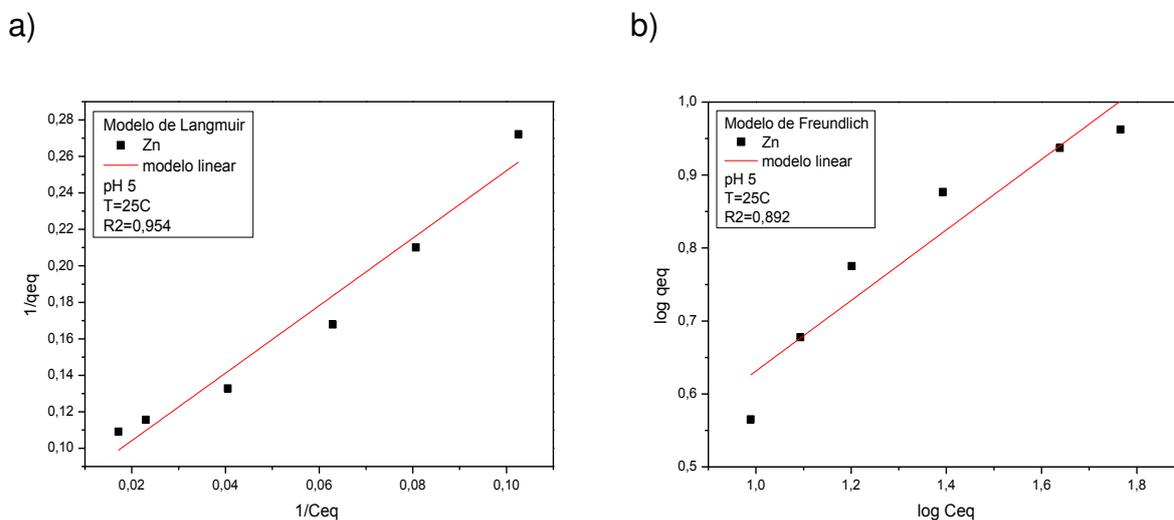


Figura 23: Regressão linear da isoterma de adsorção de zinco para a argila Brasgel: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.

Observa-se que os dados da adsorção de chumbo pela argila Brasgel tiveram melhor ajuste para o modelo de Langmuir ( $R^2 = 95,4\%$ ). Os parâmetros obtidos para as equações linearizadas encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir	Freundlich
$q_m = 14,89$	$k = 1,41$
$K_d = 27,53$	$n = 2,07$

O valor de capacidade máxima de remoção (14,89 mg/g) quando comparado com bentonitas sódicas (23,1 mg/g) e cálcicas (5,8mg/g) encontradas na literatura para o mesmo metal, apresenta valor relativamente alto (BHATTACHARYYA; GUPTA., 2008).

Analisando as constantes  $q_m$  obtidas pelo modelo de Langmuir, Tabelas 12 e 14, observa-se uma maior capacidade de remoção de chumbo ( $q_m = 22,22$  mg/g) em relação ao zinco ( $q_m = 14,89$  mg/g) pela argila Brasgel.

#### 4.10. Cinética de Remoção

A Equação 26 representa o modelo cinético usado para a interpretação das interações metal-argila. Com base no modelo de pseudo-segunda ordem proposta por Ho e Mackay (1998), foi possível investigar o mecanismo de adsorção cinética e, portanto, prever o comportamento do processo através da comparação dos resultados experimentais com os obtidos pelo modelo baseado na cinética de adsorção entre os metais ( $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) e a argila Brasgel em um sistema de banho finito.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (26)$$

Onde:

$q_t$ : é a quantidade de metal ( $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) adsorvido em um determinado momento (mg/g);

$k_2$ : é a constante de velocidade de segunda ordem (g.min/mg);

$t$ : é o tempo (min.).

Os resultados de retenção de chumbo e zinco obtidos durante o acompanhamento cinético do processo de adsorção pela argila Brasgel estão apresentados na Figura 24.

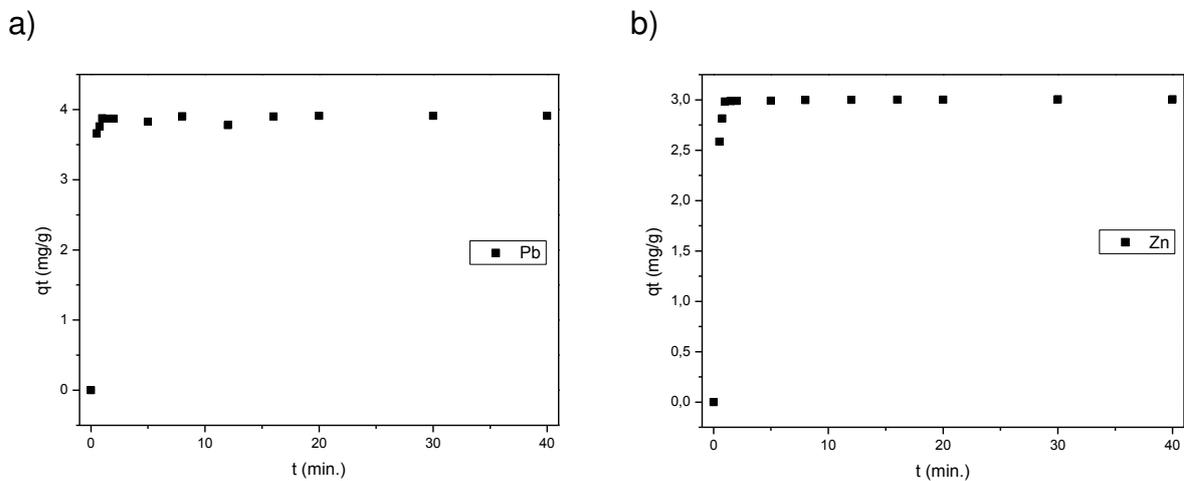


Figura 24: Cinética de adsorção a) do chumbo e b) zinco pela argila Brasgel.

Pode-se observar que a velocidade de sorção é elevada no início do processo para os dois metais, atingindo o equilíbrio em, aproximadamente, 10 minutos para os dois sistemas. Esta rápida adsorção, provavelmente está relacionada ao elevado número de sítios de adsorção disponíveis na superfície da argila (BUENO; CARVALHO, 2007).

A Figura 25 mostra a linearização dos modelos proposto por Ho e Mackay (1998) que apresentou coeficiente de correlação  $R^2 = 0,99$  para os dois sistemas (Tabela 14). Isso significa que os modelos propostos ajustam os dados experimentais e, portanto, a cinética de adsorção de íons metálicos utilizando a argila Brasgel segue o modelo de pseudo-segunda ordem.

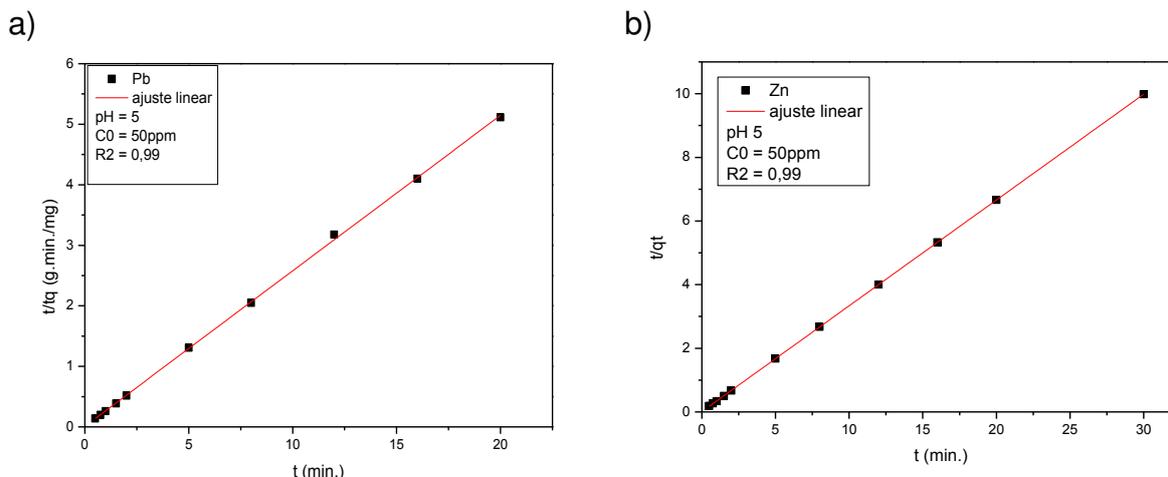


Figura 25: Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem a) sistema argila/chumbo e b) argila/zinco.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros cinéticos ( $q_{eq}$  e  $k_2$ ) e os coeficientes de correlação para os dois sistemas. Os valores de  $q_{eq}$  e  $k_2$  podem ser obtidos, respectivamente, através dos coeficientes angular e linear da linearização de  $t/q_t$  versus  $t$ .

Tabela 15: Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação para a adsorção sobre a argila Brasgel.

	Pseudo-segunda Ordem		
	$k_2$ (gmg <sup>-1</sup> min. <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mg/g)	R <sup>2</sup>
Chumbo	6,11	3,89	0,99
Zinco	10,14	3,10	0,99

Os valores de  $q_{eq}$  encontrados para os dois sistemas estão de acordo com os valores obtidos experimentalmente nos banhos finitos. As constantes ( $k_2$ ) sugerem que a velocidade de adsorção do zinco (6,11 gmg<sup>-1</sup>min.<sup>-1</sup>) na argila Brasgel é bem maior que no sistema contendo o metal chumbo (10,14 gmg<sup>-1</sup>min.<sup>-1</sup>).

O comportamento de pseudo-segunda ordem indica que o desempenho do processo é essencialmente controlado pela difusão de espécies metálicas nos poros, que exemplificam claramente que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser utilizado com sucesso para descrever as interações que ocorrem durante a adsorção de metais (Zn<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>) nos poros da argila Brasgel.

#### 4.11. Teste de Estabilização

Os ensaios de lixiviação do resíduo sólido sintético revelaram valores elevados de chumbo (1792 mg/L) e zinco (315 mg/L) sendo classificado como resíduo Classe I.

Para avaliar a estabilização deste resíduo, utilizou-se várias proporções resíduo/argila. A Figura 26 mostra o teste de estabilização com a argila Brasgel, os valores de concentração de metal no lixiviado são relativos à concentração do resíduo sintético (dados do teste na tabela A3 dos anexos).

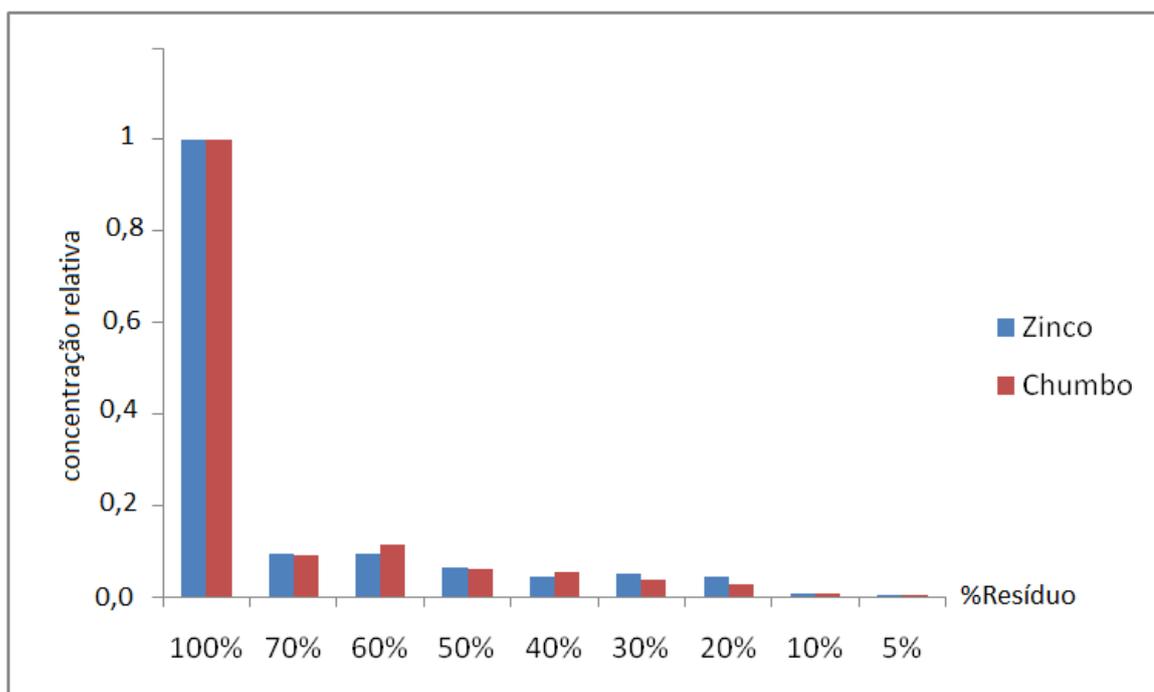


Figura 26: Resultados dos testes de estabilização  $Zn^{2+}/Pb^{2+}$  com a argila Brasgel.

Os resultados do teste de estabilização mostram que a argila Brasgel possui uma grande capacidade de estabilização, onde se verifica uma diminuição significativa da concentração dos metais ( $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) utilizando 70% de resíduo. A diminuição da concentração é gradativa até o teor de 5% de resíduo, isto mostra que a argila Brasgel apresenta grande potencial na estabilização dos contaminantes, podendo vir a ser utilizada como componente de aterros sanitários industriais.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A proposta deste trabalho foi utilizar argilas Cinza e Brasgel como adsorventes no tratamento de resíduos industriais, visando à aplicação em aterros sanitários. Foi investigada num primeiro momento a influência das características das argilas Cinza e Brasgel na remoção de metais pesados ( $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ) num sistema de banho finito. Foi realizado um planejamento fatorial  $2^2$ , avaliando as variáveis de entrada: pH ( 3 - 5) e concentração inicial de chumbo e zinco (10 a 50ppm). As amostras foram caracterizadas por DRX, EDX, CTC, BET, IV e MEV.

É bem conhecido que parâmetros, como a estrutura cristalina, composição química, capacidade de troca de cátions e área superficial específica, exercem forte influência no desempenho de muitos adsorventes. As argilas empregadas como adsorventes neste trabalho possuem distintas propriedades físico-químicas que conferem a estes materiais diferentes características.

A capacidade de adsorção das argilas resulta de uma área superficial relativamente alta e uma carga negativa em sua estrutura, que atrai os cátions metálicos tais como os metais pesados. Das distintas argilas, as bentonitas têm os menores tamanhos de cristais, as maiores áreas específicas e as maiores capacidades de troca catiônica.

As análises de difração de raios X mostraram que a argila Cinza é composta por mica, caulinita e quartzo, enquanto a argila Brasgel tem como argilomineral predominante a esmectítica. Os dados de composição química indicam que as argila empregadas (Cinza e Brasgel) são policatiônicas.

O parâmetro Capacidade de Troca de Cátions é extremamente importante no estudo de argilas sendo encontrado o valor de 84 meq/100 g para argila Cinza e 92 meq/100 g para argila Brasgel.

A área superficial específica de argilominerais e materiais relacionados é uma de suas propriedades mais importantes para controlar fenômenos de superfície. Os valores de área superficial específica são: para argila Cinza foi de 109  $m^2/g$  e para argila Brasgel foi de 73  $m^2/g$ .

Num segundo momento foi realizada a escolha da argila em função das melhores características e com maior potencial de remoção de metais (chumbo e zinco). Após a escolha do melhor adsorvente (argila Brasgel) foram levantadas as

isotermas de adsorção de chumbo e zinco e ajustadas a modelos clássicos da literatura: Langmuir e Freundlich. Também foi realizado um estudo cinético, onde as condições de pH e concentração inicial da solução, foram determinadas pelos ensaios de banho finito.

Analisando os resultados obtidos a partir do sistema de banho finito para remoção de chumbo utilizando as argilas Cinza e Brasgel foi possível verificar uma similaridade nos resultados de percentagem e capacidade de remoção.

Analisando os resultados obtidos a partir do sistema de banho finito para remoção de zinco utilizando as argilas Cinza e Brasgel foi possível verificar um melhor desempenho da argila Brasgel em relação à argila Cinza. Isto pode ser atribuído as diferenças das características das duas argilas, conforme foi descrito anteriormente.

A argila Brasgel foi considerada o melhor adsorvente para aplicações nos sistemas de aterro sanitário industrial, portanto o estudo de equilíbrio, um estudo cinético e um teste de estabilização foram realizados com a referida argila.

Nos ensaios de equilíbrio as isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos clássicos: Langmuir e Freundlich. Nas condições estabelecidas neste trabalho, os dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir.

Além da capacidade de adsorção, outro fator importante nos processos de adsorção é a questão cinética. O estudo cinético foi realizado, com as condições definidas a partir do planejamento experimental e foi ajustado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, o qual representou bem o mecanismo de interação envolvido durante a adsorção de zinco e chumbo nos poros da argila Brasgel.

Por fim, foi realizado um teste de estabilização de um resíduo sólido sintético contendo os metais pesados ( $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ), onde a argila Brasgel apresentou resultados satisfatórios, comprovando assim seu potencial de aplicação.

### 6. CONCLUSÕES

- 1) Uma combinação das técnicas DRX, EDX, IV e MEV, demonstraram que a argila Brasgel é formada basicamente pelo argilomineral esmectita, enquanto a argila Cinza é formada por uma mistura de argilominerais, mica e caulinita.
- 2) As análises de CTC e BET mostraram que tanto a argila Brasgel quanto a argila Cinza apresentam potencial na adsorção de metais pesados.
- 3) O processo de remoção de metais pesados ( $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) em sistema de Banho Finito mostrou melhores resultados em todos os ensaios para a argila Brasgel.
- 4) A análise de variância, demonstrou que o fator pH possui maior significância na resposta percentual de remoção (%Rem), enquanto os fatores concentração inicial, pH e a interação entre eles, têm significância na resposta capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ).
- 5) As isotermas de adsorção, para a argila Brasgel como adsorvente, foram melhor representadas pelo modelo de Langmuir para o processo de remoção com chumbo e zinco, individualmente.
- 6) A cinética de remoção, em um sistema de banho finito, é rápida para os dois metais, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 10 minutos nos 2 sistemas.
- 7) O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representa bem o mecanismo de interação envolvida durante a adsorção do zinco e do chumbo nos poros da argila Brasgel.
- 8) A argila Brasgel mostrou resultados satisfatórios na estabilização dos contaminantes do resíduo sólido sintético, demonstrando que esse material tem grande potencial tanto no tratamento de resíduo quanto na utilização como componente de aterros sanitários.

## 7. SUGESTÕES

Com a proposta de aprimorar os estudos iniciados neste trabalho, sugere-se o aprofundamento nos seguintes itens:

- Estudar o comportamento de outros adsorventes, para comparar com os resultados deste estudo.
- Utilizar as argilas em composição com um aglomerante no tratamento de outros resíduos industriais, avaliando a estabilização por solidificação.
- Avaliar o desempenho das argilas numa célula piloto de aterro sanitário industrial.
- Desenvolvimento de ensaios com efluentes reais.

## REFERÊNCIAS

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. **Remoção de Chumbo (II) em Sistemas Descontínuos por Carvões Ativados com Ácido Fósfórico e com Vapor.** Química Nova. v.30, p.1911 – 1918, 2007.

GUIMARÃES, L. T., **Utilização do Sistema de Informação Geográfica (SIG) para Identificação de Áreas Potenciais para Disposição de Resíduos na Bacia do Paqueta Município de Teresópolis – RJ;** Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro - RJ; 2000.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. **Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb (II).** Applied Clay Science, v.30, p.199 – 208, 2005.

PEREIRA, K. R. O.; HANNA, R. A.; VIANNA, M. M. G. R.; PINTO, C. A.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Brazilian Organoclays as Nanostructured Sorbents of Petroleum-Derived Hydrocarbons.** Materials Research, v. 8, p.77 – 80, 2005.

SANTOS, T. F. L. dos; BARROSO, I. M.; RITTER, E. **Avaliação da Camada de Cobertura Final de Aterros de Resíduos Sólidos com a Utilização do Modelo Vadose – Resultados Iniciais.** 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Recife – PE, Anais: III-107, 2009.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004. **Resíduos Sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro (RJ), 2004a.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.005. **Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos.** Rio de Janeiro (RJ), 2004b.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.006. **Procedimento de Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos.** Rio de Janeiro (RJ), 2004c.

ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E.; **Interaction of Metal Ions with Montmorillonite and Vermiculite.** Water Research, v.38; p.227 – 236, 2003.

ABREU, L. D. V. **Estudo da Pilarização, com Alumina, de Argilas Esmectíticas Brasileiras.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, p.135, 1997.

ADASKA, A.; TRESOUTNIEK, S. W; WEST, P. B. **Stabilization/Solidification of Wastes Using Portland Cement.** Portland Cement Association, PCA publication n. EB071, 1998.

ARFAOUI, S.; FRINI-SRASRA, N.; SRASNA, E.. **Modelling of the Adsorption of the Chromium Ion by Modified Clays**. Desalination, v.222, p.474 – 481, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6459 **Solo: Determinação do Limite de Liquidez**, Rio de Janeiro (RJ), 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7180 **Solo: Determinação do Limite de Plasticidade**, Rio de Janeiro (RJ), 1984.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. **A review of Potentially Low-cost Sorbents for Heavy Metals**; Water Research. v. 33, No. 11, p. 2469 - 2479, 1999.

BANDEIRA, A. A. S., **Atenuação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e Óleo Presentes em Borra de Petróleo Usando Aglomerante à Base de Cimento e Argila Organofílica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande –UFCG, Campina Grande – PB, 2010.

BARTH, E. F., PERCIN, P. **Stabilization and Solidification of Hazardous Waste, Pollution Technology Review**, New Jersey, n.186, 1990.

BARTH, E.; PERCIN, P.; AROZARENA, M.; ZIELEINSWIKI, J.; DOSANI, M.; MAXEY, H.; HOKANSON, S. A.; PRYATELY, C.; WHIPPLE, T.; KRAVITZ, R.; CULLINANE, M.; JONE, L.; MALONE, P. **Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes**, Noyes Data Corporation, Cincinnati, USA, p.399, 1989.

BELLIR, K.; LEHOCINE, B.; MENIAI, A. H.; GHERBI, N.; **Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills**; Desalination, v.185, p.111 – 119 , 2005.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, 2006, p. 965.

BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S., **Adsorption of a Few Heavy Metals on Natural and Modified Kaolinite and Montmorillonite: A review**; Advances in Colloid and Interface Science, v.140, p.114 – 131, 2008.

BONCZEK, J. L.; HARRIS, W. G.; KIZZA, P. N. **Monolayer to Bilayer Transitional Arrangements of Hexadecyltrimethylammonium Cations on Na-Montmorillonite**. Clays an Clay Minerals, v.50, p.11, 2002.

BOUIS, P.A., EVANS, M.A., LLOYD H. K, DAVID H.F.J., **“Hazardous Waste”**, **Environmental Engineer’s Handbook**, Ed. David H.F., Boca Raton: CRC Press LLC, 1999.

BRITO, A. L. F. **Necessidade de Normas e Critérios para Avaliar e Dispor Resíduos Estabilizados por Solidificação**. I Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos Industriais: Política e Tecnologia para a Redução de Geração, Porto Alegre – RS, 2004.

BRITO, A. L. F. **Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos**, Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2007.

BULUT, G.; CHIMEDDORJ, M.; ESENLİ, F.; ÇELİK, M. S. **Production of Desiccants from Turkish Bentonites**; Applied Clay Science, v. 46, p. 141 – 147, 2009.

CADENA, F.; RIZVI R.; PETERS R. W. **Feasibility Studies for the Removal of Heavy Metals From Solution using Tailored Bentonite**. Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University, p.77 – 94, 1990.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL **Resíduos Sólidos Industriais**, Atlas/São Paulo, 1993.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Valores Orientativos para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo**. Portaria N. 195, São Paulo/SP, 5p. 2005.

CHALERMYANONT, T.; ARRYKUL, S.; CHAROENTHAISONG, N. **Potential Use of Lateritic and Marine Clay Soils as Landfill Liners to Retain Heavy Metals**; Waste Management, v.29, p.117–127, 2009.

CHEN, C. L.; LO, S. L.; KUAN, W. H.; HSIEH, C. H. **Stabilization of Cu in Acid-extracted Industrial Sludge Using a Microwave Process**; Journal of Hazardous Materials; v.123; p. 256 – 261; 2005.

CONNER J.R., **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste**, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

CONNER, J. R.; HOEFFNER, S. L. **A Critical Of Stabilization/Solidification Technology**. Critical reviews in Environmental Science and Technology. v. 28, p. 397 – 462, 1998b.

CONNER, J. R.; HOEFFNER, S. L. **The History of Stabilization/Solidification Technology**. Critical reviews in Environmental Science and Technology, v. 28, n. 4, p. 325-396, 1998a.

CUEVAS, J.; LEGUEY, S.; GARRALON, A.; RASTRERO, M. R.; PROCOPIO, J. R.; SEVILLA, M. T.; JIMENEZ, N. S.; ABAD, R. R.; GARRIDO, A. Behavior of Kaolinite and illite-based Clays as Landfill Barriers. Applied Clay Science, v.42, p.497 – 509, 2009.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT, CEMPRE, 2ª Edição, São Paulo (SP), Brasil, 2000.

DASKALOPOULOS, O., PROBERT, S. D. **Economic and Environmental Evaluations of Waste Treatment and Disposal Technologies for Municipal Solid Waste**. Applied Energy, v. 58, p. 209 – 255, 1997.

DEMIRBAS, A.; **Heavy Metal Adsorption Onto Agro-based Waste Materials: A Review**. Journal of Hazardous Materials; v.157, p.220 – 229, 2008.

DIMIRKOU A.; IOANNOU A.; DOULA M. **Preparation, Characterization and Sorption Properties for Phosphates of Hematite, Bentonite and Bentonite-Hematite Systems**. Advances in Colloid and Interface Science; v.87, 37–61, 2002.

DU, Y. J.; HAYACHI, S. **A study on Sorption Properties of Cd<sup>2+</sup> on Ariake Clay for Evaluating its Potential Use as a Landfill Barrier Material**. Applied Clay Science, v.32, p. 14 – 24, 2006.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**. Pesquisas em Geociências, v.30, n.2, p.3 – 15, 2003.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Stabilization/Solidification Use at Superfund Site**. Washington, D.C., United States, September, 2000.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Use and disposal of municipal wastewater sludge**. Washington: EPA, 1984. (Report n. EPA 625/10-84-003).

ESSINGTON, M. E. **Soil and Water Chemistry**. Ed. CRC Press; New York, 2005.

FATTA, D., PAPADOPOULOS, A., STEFANAKIS, N., LOIZIDOU, M., SAVVIDES, C. **An Alternative Method for the Treatment of Waste Produced at a Dye and a Metal-plating Industry Using Natural and/or Waste materials**. Waste Manage Res; v.22, p.234, 2004.

FITCH, J. R.; CHEESEMAN, C. R. **Characterization of Environmentally Exposed Cementbased Stabilized/Solidified Industrial Waste**. Journal of Hazardous Materials A, v. 101, p. 239 - 255, 2003.

GOMES, C. F. **Argilas: O Que São e Para que Servem**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy (International Series in the Earth and Planetary Sciences)**. McGraw-Hill, New York, 1968.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. **Smectite Organofunctionalized with Thiol Groups for Adsorption of Heavy Metals Ions**, Applied Clays Science, v.42, p.410 – 414, 2009.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood.** Trans ICheme, v.76B, p. 183 –191, 1998.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis – Design of Operations and Environmental Applications,** Elsevier Science: New York, 2006.

IZZO, R. L. S. **Comportamento de Resíduos Sólidos Inertizados em Barreira Capilar.** Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro – RJ, p. 21, 2008.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. **Treatment of Metal Industrial Wastewater by Fly Ash and Cement Fixation.** J. Environ. Eng., v. 122, p.243, 1996.

KATSIOTI, M.; KATSIOTIS, N.; ROUNI, G.; BAKIRTZIS, D.; LOIZIDOU, M.; **The Effect of Bentonite/Cement Mortar for the Stabilization/Solidification of Sewage Sludge Containing Heavy Metal,** Cement & Concrete Composites, v. 30, p. 1013 – 1019, 2008.

KAYA, A.; ÖREN, A. H.; **Adsorption of zinc aqueous solutions to bentonite.** Journal of Hazardous; v. B125, p. 183 – 189, 2005.

KNISS, C. T.; KUHNEN, N. C.; RIELLA, H. G.; NEVES, E.; BORBA, C. D. G. **Estudo do Efeito da Quantidade de Óxido de Ferro em Cinzas Pesadas de Carvão Mineral na Obtenção de Vitrocerâmicos.** Química Nova, v.25, n.6, p.926 – 930, 2002.

LAGALY, G.; **Layer Charge Heterogeneity in Vermiculite.** Clays and Clay Minerals, v. 30, p.215 – 222, 1982.

LEE S. Y.; KIM, S. J.; Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 211, 2002.

LIU, D. H. F. **Solidification and Stabilization Technologies.** IN: BOUIS, P. A.; EVANS, M. A.; KETCHUM JR., L. H.; LIU, D. H. F.; ZEGEL, W. C. Hazardous Waste: Environmental Engineer's Handbook. 1 Ed. Florida: Boca Raton: CRC Press LLC, p.288, 1999.

MALONE, P. G.; JONES, L. W.; LARSON, R. J. **Guide to The Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste.** SW. 872, Office of Water and Waste Management. U.S Environmental Protection Agency, Washington DC, 1980.

MALVIYA, R., CHAUDHARY, R., **Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 137, p. 267 – 276, 2006.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 6ª edição, McGraw-Hill Book Company, 2000.

MEANS, J. L.; SMITH, L. A.; NEHRING, K. W.; BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; SASS, B.M. **The Application Solidification/Stabilization to Wastes Materials**. 1ª Ed. Florida. Columbus Ohio and US Environmental Protection Agency - Risk Reduction Engineering Laboratory - Cincinnati, Ohio. Lewis Publishers, p.334, 1995.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. **Argilas Bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica**. Cerâmica.v. 55, p.163-169, 2009.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software; Version 15, 2006.

MONTEIRO, J. H. P. **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro, IBAM, p. 200, 2001.

MONTGOMERY, D. C.; **Design and Analysis of Experiments**. 4ª Ed. Jonh Wiley e Sons, Inc. New York, 1996.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 2ª Ed.; LTC Editora; São Paulo, 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.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**, ABES – RJ, 1997.

MURAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy**. 1ª Ed., Elsevier, Bloomington, 2007.

NEDER, L. T. C. **Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos: Tecnologia de Encapsulamento por Complexos Argilominerais – CAMs**. Tese de Doutorado em Saúde Pública, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo – SP, 1998.

NICOLLI, F. C. **Método para Análise em Campo de Produtos de Corrosão por Difração de raios X**. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

NOBLE, R. D.; TERRY, P. A. **Principles of Chemical Separations with Environmental Applications**. Cambridge University Press, UK 2004.

OLIVEIRA, D. M. **Aplicação da Técnica de Solidificação/Estabilização Para Resíduos Oleosos da Indústria Petrolífera, Utilizando Solo Argiloso e Bentonita**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental; Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC; Florianópolis – SC, 2003.

OLIVEIRA, J. C.; PRIM, E. C. C.; CASTILHO, A. B. **Estudo da Retenção de Poluentes Veiculados por Lixiviados de Aterros Sanitários em Solos Argilosos**, 1ªEd., ABES – RJ, p. 77, Florianópolis-SC, 2002.

PEREGO, G.; VILLA, P. **Catalyst Preparation Methods**. *Catalysis Today*; v. 34, p. 281 – 305, 1998.

PERRY, R. H.; GREEN, D. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 7<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, International Editions, 1999.

PESSIN, N.; SILVA, A. R.; CONTO, S. M.; PANAROTTO, C. T.; BEAL, L. L. **Concepção e Implantação de Células Piloto de Aterramento de Resíduos Sólidos**, 1<sup>a</sup>Ed., ABES – RJ, p.13, Florianópolis-SC, 2002.

PIMENTEL JR, A. C. N., **Monitoramento Integrado em Aterro Sanitário com Codisposição de Resíduos Sólidos Industriais Não Inertes: Experiência do Município de Limeira – SP**; Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos -SP, 1998.

PINTO, C. A. **Estudo da Estabilização por Solidificação de Resíduos Contendo Metais Pesados**. Tese de Doutorado em Engenharia Química; Universidade de São Paulo; São Paulo – SP, 2005.

RIBEIRO, A. P. **Avaliação do Uso de Resíduos Sólidos Inorgânicos da Produção de Celulose em Materiais Cerâmicos**, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2010.

ROCCA, A. C. C. **Resíduos Sólidos Industriais**. 2ed. rev. ampl. São Paulo: CETESB, 1993.

RODRIGUES, M. G. F. **Physical and Catalytic Characterization of Smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil**. *Cerâmica*, v.49, p. 146 – 150, 2003.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. **Caracterização da Argila Bentonítica para Utilização na Remoção de Chumbo de Efluentes Sintéticos**. *Cerâmica*, v. 50 p. 190 – 196, 2004.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. London: Academic Press, 1999.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. London: Academic Press, 1999.

RUSSEL, J. D.; FRASER, A. R. **Infrared methods in Clay mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods**. 1<sup>st</sup> ed. London: Chapman & Hall; 1994.

RUSSO, M. A. T. **Tratamento de Resíduos Sólidos**. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Departamento de Engenharia Civil - Universidade de Coimbra, 2003.

SEZER, G. A.; TÜRKMEÑOGLU, A. G.; GOKTUK, E. H. **Mineralogical and Sorption Characteristics of Ankara Clay as a Landfill Liner**. Applied Geochemistry, v. 18, p. 711 – 717, 2003.

SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. G. C. **Remoção de Cádmiu a partir da Argila de Toritama (Pernambuco) Ativada Termicamente em Sistema de Banho Finito**. Cerâmica, v.55, p. 11 – 17, 2009.

SOUSA, L. J. **Remoção de chumbo de efluentes sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB; 2009.

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

SPENCE, R. D.; SHI, C. **Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes**. Boca Raton, Florida, Ed. CRC Press; p.378; 2005.

SPENCE, R.D. **Chemistry and microstructure of solidified waste forms**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992.

STEGEMANN, J. A.; BUENFELD, N. R. **Predication of Unconfined Compressive Strength of Cement Paste Containing Industrial Wastes**. Wastes Management. v.23, p.321 – 332, 2003.

TAN, K. H. **Soil Sampling, Preparation and Analysis**. Marcel Dekker, INC., New York, 1996.

TORRES, P.; BARBA, L. E.; RIASCOS, J. **Tratabilidade Biológica de Churume Produzido em Aterro não Controlado**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental; Rio de Janeiro; v. 2, n. 2; p. 55 – 62; 1997.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. **Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed**. Journal of Hazardous Materials, v.176, p.109 – 118, 2010.

VISVANATHAN, C. **Hazardous waste disposal**. Resources, Conservation and Recycling, v.16 p.201 – 202, 1996.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. **Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite**. J. Colloid Interface Sci.; v.280, p.27-35, 2004.

WILES, C. C. **A Review of solidification/stabilization technology**. Journal of Hazardous Materials, n.14, p.5 – 21,1987.

WILES, C. C. **Solidification and Stabilization Technology**. In: Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. McGraw-Hill, Chapter 8, 1989.

WU, J.; LI, B.; LIAO, J.; FENG, Y.; ZHANG, D.; ZHAO, J.; WEN, W.; YANG, Y.; LIU, N. **Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral**. Journal of Environmental Radioactivity, v.100, p.914 – 920, 2009.

YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S.; DORRIS, K. L. **The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption—removal of Copper**. Journal of Hazardous Materials; v.B80; p.33 – 42; 2000.

## ANEXOS

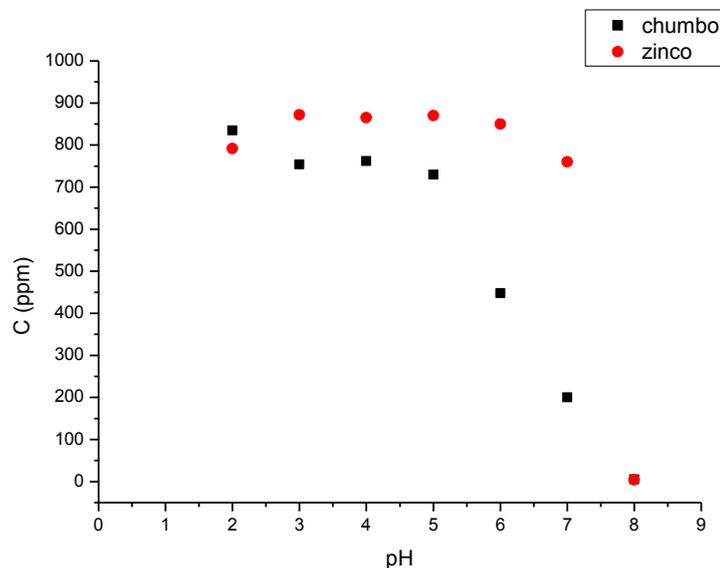


Figura A1: Concentração de zinco e chumbo em função do pH.

Nesse teste, determina-se a faixa de pH (3-5) necessária para garantir o mínimo efeito da precipitação dos sais.

Tabela A1: dados de remoção de zinco e chumbo por Banho Finito (argila Cinza).

ZINCO							
ENSAIOS	C <sub>i</sub>	pH	C <sub>i</sub> TEÓRICA (PPM)	C <sub>i</sub> (PPM)	C (PPM)	% Rem	qeq
1	-	-	10	8,20	5,05	38,41	0,32
2	+	-	50	45,20	30,10	33,41	1,51
3	+	+	50	45,20	18,90	58,19	2,63
4	-	+	10	8,20	2,77	66,22	0,54
5	0	0	30	25,00	14,30	42,80	1,07
6	0	0	30	25,00	14,00	44,00	1,10
7	0	0	30	25,00	14,00	44,00	1,10
CHUMBO							
ENSAIOS	C <sub>i</sub>	pH	C <sub>i</sub> TEÓRICA (PPM)	C <sub>i</sub> (PPM)	C (PPM)	% Rem	qeq
1	-	-	10	5,15	5,1	0,97	0,01
2	+	-	50	37,60	24,5	34,84	1,31
3	+	+	50	37,60	0,1	99,73	3,75
4	-	+	10	5,15	0,1	98,06	0,51
5	0	0	30	22,00	2,29	89,59	1,97
6	0	0	30	22,00	1,85	91,59	2,02
7	0	0	30	22,00	0,31	98,59	2,17

Tabela A2: dados de remoção de zinco e chumbo por Banho Finito (argila Brasgel).

ZINCO							
ENSAIOS	Ci	pH	C <sub>i</sub> TEÓRICA (PPM)	C <sub>i</sub> (PPM)	C (PPM)	% Rem	qeq
1	-	-	10	8,20	2,20	73,17	0,60
2	+	-	50	45,20	11,30	75,00	3,39
3	+	+	50	45,20	0,10	99,78	4,51
4	-	+	10	8,20	0,29	96,46	0,79
5	0	0	30	25,00	3,37	86,52	2,16
6	0	0	30	25,00	4,00	84,00	2,10
7	0	0	30	25,00	3,22	87,12	2,18
CHUMBO							
ENSAIOS	Ci	pH	C <sub>i</sub> TEÓRICA (PPM)	C <sub>i</sub> (PPM)	C (PPM)	% Rem	qeq
1	-	-	10	5,15	0,7	86,41	0,45
2	+	-	50	37,60	6,41	82,95	3,12
3	+	+	50	37,60	0,1	99,73	3,75
4	-	+	10	5,15	0,1	98,06	0,51
5	0	0	30	22,00	0,1	99,55	2,19
6	0	0	30	22,00	0,11	99,50	2,19
7	0	0	30	22,00	0,26	98,82	2,17

Tabela A3: dados do teste de estabilização.

RRS (%)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (%)	Pb (%)
100	315	1793	100,00	100,00
70	30	165	9,52	9,20
60	30	205	9,52	11,43
50	20	110	6,35	6,13
40	14	100	4,44	5,58
30	16	70	5,08	3,90
20	14,5	52,49	4,60	2,93
10	2,37	15,5	0,75	0,86
5	1,81	6,97	0,57	0,39