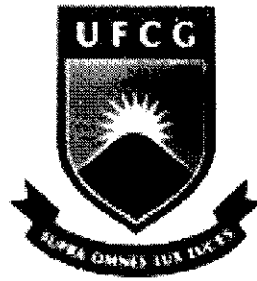


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA – UAEG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ**



TESE DE DOUTORADO

**Análise da ação da paligorsquita no tratamento de efluentes
contaminados por chumbo**

MARIA DO SOCORRO FERREIRA DOS SANTOS

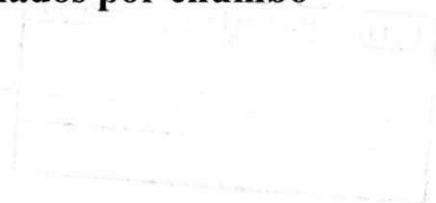
CAMPINA GRANDE/PB

2013

MARIA DO SOCORRO FERREIRA DOS SANTOS

Tese de Doutorado

**Análise da ação da paligorsquita no tratamento de efluentes
contaminados por chumbo**



Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Áreas de pesquisa: Fenômenos de Superfície e Reações

Orientadores: Prof^a. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho
Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

CAMPINA GRANDE – PB

2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

- S237a Santos, Maria do Socorro Ferreira dos.
Análise da ação da paligorsquita no tratamento de efluentes contaminados por chumbo / Maria do Socorro Ferreira dos Santos. – Campina Grande, 2013.
172 f. : il.
- Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.
- "Orientação: Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho, Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho".
Referências.
1. Chumbo – Contaminação. 2. Adsorção. 3. Argila. I. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro. II. Silva Filho, Edson Cavalcanti da. III. Título.

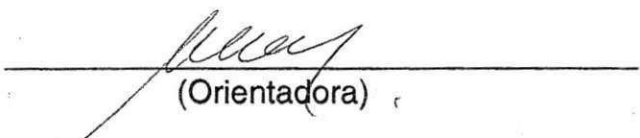
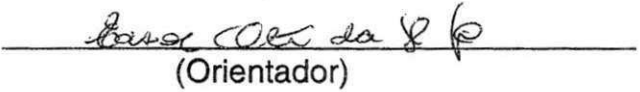
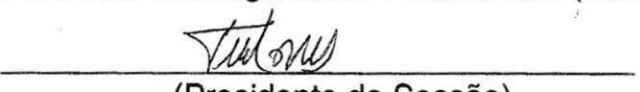

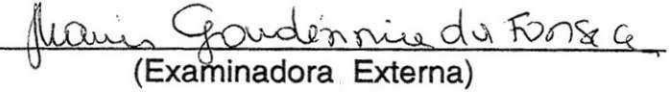
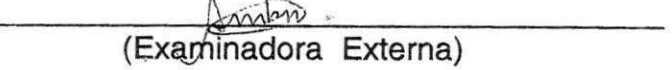
CDU 661.852:504(043)



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

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE
DA ALUNA MARIA DO SOCORRO FERREIRA DOS SANTOS**

**TÍTULO: Análise da Ação da Paligorsquita no Tratamento de efluentes
Contaminados por Chumbo**

COMISSÃO EXAMINADORA	CONCEITO
Prof ^a Maria Wilma Nunes C. Carvalho (Doutor)  (Orientadora)	<u>Aprovada</u>
Prof. Edson Cavalcanti da Silva Filho (Doutor)  (Orientador)	<u>Aprovada</u>
Prof. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos (Doutor)  (Presidente da Sessão)	<u>APROVADO</u>
Prof ^a Adriana Almeida Cutrim (Doutor)  (Examinadora Externa)	<u>Aprovada</u>
Prof ^a Maria Gardênia da Fonseca (Doutor)  (Examinadora Externa)	<u>Aprovado</u>
Prof ^a Andréa Maria Brandão M.de Oliveira (Doutor)  (Examinadora Externa)	<u>Aprovado</u>

Campina Grande, 15 de abril de 2013

DEDICATÓRIA

*Ao meu amado filho José
Daniel*

Agradecimentos

- * Meu agradecimento inicial é para Ti, Senhor, que me ampara, me conduz, me ilumina e fortalece. Obrigada meu Deus!
- * Obrigada especial à Maria, minha Nossa Senhora, pela sua constante intercessão.
- * Ao meu querido e amado esposo, Vilcarlos Carvalho, pelas orações, paciência, força, incentivo e apoio nessa caminhada.
- * Ao meu filho José Daniel, meu amor maior, desculpe-me principalmente pelas horas ausentes.
- * A Meus Pais, Benedito e Luiza; a minha irmã, Conceição; e aos meus avós Luiz (*in memoriam*) e Aldenora, pelo carinho, incentivo e compreensão dedicados ao longo desse estudo e por me darem todo o suporte familiar para conseguir concluir mais este sonho.
- * A Professora Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro de Carvalho pela confiança, sugestões, orientação, paciência e contribuições dadas para a realização deste trabalho. Obrigada, também, pelos conselhos de vida! Jamais esquecerei.
- * Ao Professor Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho – UFPI, pela confiança, orientações, paciência e pelas contribuições valiosas nesta pesquisa. Por todo o suporte necessário à realização dos experimentos na UFPI. Sem sua ajuda não teria conseguido. Os meus sinceros agradecimentos!
- * A pesquisadora Katiane Cruz Magalhães Xavier pela preciosa ajuda, amizade e profissionalismo durante toda a pesquisa.
- * A Professora Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos – UFPI por disponibilizar o LIMAV para que esta pesquisa fosse realizada.
- * Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, em especial ao Dr. Adão Benvindo da Luz pelas análises de FRX.
- * A Professora Dra. Maria Gardênnia da Fonseca – UFPB por disponibilizar as análises prévias de chumbo que foram realizadas.
- * A ITAOESTE pelas amostras de argilas cedidas e custeio das análises de BET e MEV.
- * Aos funcionários do LIMAV, sempre dispostos e atenciosos: Fabrícia, Kilson, Kelson, Rute e Edgar.

- * Aos alunos do LIMAV: Patrícia, Lucinaldo, Luciano, André, Rafael, Fátima, Fabrícia, Cláudia, Marcão, Alan. Com certeza a alegria e a disposição em ajudar tornaram o ambiente ainda mais agradável.
- * Aos amigos: Kleberson Oliveira e Izabelle Lizziane por toda a ajuda que sempre me deram na UFCG.
- * À Coordenação do PPGEQ e a Maricé, sempre atenciosa e dedicada.

RESUMO

Com o rápido desenvolvimento das indústrias modernas, o meio ambiente tem enfrentado mais contaminação, e um dos principais poluentes são íons de metais pesados, por isso, novas técnicas de tratamento de efluentes se fazem necessárias, afim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência e à preservação ambiental. Dentre vários processos, o de adsorção tem se tornado muito pesquisado para uso em efluentes contaminados por metais pesados. As argilas têm grande potencial como adsorventes dentre essas, destaca-se a paligorsquita que adsorve muitos cátions por causa da sua estrutura porosa devido sua grande superfície específica. Nesta pesquisa, o potencial de adsorção da paligorsquita de Guadalupe-PI foi avaliado com adsorvente do íon chumbo. Inicialmente foi realizado o mapeamento, de uma determinada área, buscando identificar os pontos de ocorrência da paligorsquita. Posteriormente, utilizaram-se três amostras das argilas com diferentes proporções na composição da paligorsquita. O objetivo era avaliar a influência de contaminantes como caulinita e quartzo na eficiência da sorção do chumbo. Com a escolha da paligorsquita mais pura utilizou-se dois métodos de ativação: a) pelos ácidos clorídrico e sulfúrico, nas concentrações de 2, 4 e 6 mol L⁻¹, nas temperaturas de 25° e 90°C, durante 2 e 4 h e b) pela temperatura com intervalos de 100 – 900 °C durante 24 horas. Todas as amostras ativadas foram caracterizadas pelas técnicas: DRX, FRX, FTIR, MEV, BET, CTC e TG/DSC (apenas a ativada termicamente) com o propósito de observar as mudanças ocasionadas pelos tratamentos ácido e térmico. Posteriormente, foram testadas na adsorção do íon chumbo. As mudanças foram mais acentuadas em concentrações mais rigorosas de acidez, como evidenciado pelo DRX com a diminuição da intensidade da reflexão do argilomineral. Essas mudanças foram confirmadas no FRX com a lixiviação de alguns óxidos e com o aumento da concentração de SiO₂. Um importante aumento na área superficial específica foi observada nas amostras tratadas com HCl e H₂SO₄ a 6,0 mol.L⁻¹, 2h, 90°C. As principais mudanças ocorridas após o tratamento térmico na superfície do argilomineral são referentes a perdas de água da estrutura, como sendo água fisicamente adsorvida, água zeolítica e água de coordenação. Acima de 500°C começou a haver a condensação dos grupos silanóis e aluminóis e o surgimento de uma nova fase de enstatita. Os melhores resultados de adsorção ocorreram a 500°C. Apresentaram os melhores resultados de adsorção as amostras C906M2 (43,42 mg g⁻¹); S906M2 (52,30 mg g⁻¹); e P500(43,30 mg g⁻¹);. A Cinética de adsorção dessas amostras seguiu o modelo cinético de pseudo segunda ordem. Os dados de equilíbrio experimental se adequaram bem com a isoterma de Freundlich. Isso caracteriza que a adsorção de Pb²⁺ ocorre em superfícies heterogêneas da paligorsquita, assim como a paligorsquita natural pesquisada neste trabalho. O valor da capacidade de sorção foi muito afetado pelo pH e dose da argila.

Palavras Chave: Argila, Chumbo, Adsorção.

ABSTRACT

With the rapid development of modern industries, the environment has faced more contamination, and one of the main pollutants are heavy metal ions, so new techniques for wastewater treatment are necessary, so that it is possible to combine low costs with efficiency and environmental preservation. Among various processes, adsorption has become heavily researched for use in wastewater contaminated with heavy metals. The clays are potential adsorbents among these; there is the paligorsquita that adsorbs many cations because of its porous structure because of its large specific surface. In this research, the potential adsorption of paligorsquita of Guadalupe-PI was evaluated with adsorbent ion lead. Initially the mapping was carried out in a certain area, trying to identify the points of occurrence of paligorsquita. Subsequently, we used three samples with different proportions of clay in the composition of paligorsquita. The objective was to evaluate the influence of contaminants such as kaolinite and quartz in the efficiency of sorption of lead. With the choice of paligorsquita purest we used two activation methods: a) by hydrochloric and sulfuric acids, at concentrations of 2, 4 and 6 mol L⁻¹, at temperatures of 25° and 90°C for 2 and 4 h; b) by with temperature ranges from 100 to 900°C for 24 hours. All samples were characterized by activated techniques: XRD, XRF, FTIR, SEM, BET, CTC and TG/DSC (only thermally activated) in order to observe the changes caused by acid and heat treatments. Subsequently, they were tested ion adsorption lead. The changes were more marked at concentrations of acidity more stringent as evidenced by XRD with decreasing intensity reflection of clay mineral. These changes were confirmed with the FRX leaching oxides and some with increasing concentration of SiO₂. Um significant increase in specific surface area was observed in the samples treated with HCl and H₂SO₄ to 6.0 mol l⁻¹, 2 h, 90°C . The main changes after heat treatment the surface of the clay mineral are related to water loss of structure, as physically adsorbed water, water zeolitic water and coordination. Above 500 ° C there began to be the condensation of silanol groups and aluminóis and the emergence of a new phase of enstatite. The best results of adsorption occurred at 500°C. Yielded better adsorption C906M2 samples (43.42 mg g⁻¹); S906M2 (52.30 mg g⁻¹) and P500 (43.30 mg g⁻¹). The adsorption kinetics of these samples followed a pseudo second order. The experimental equilibrium data are suited well with the Freundlich isotherm. This characterizes the adsorption of Pb²⁺ occurs in heterogeneous surfaces of paligorsquita, as well as natural paligorsquita studied in this work. The value of sorption capacity was greatly affected by pH and clay dose.

Keywords: Clay, Lead, Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – (a) Arranjo tetraédrico de SiO_4 b) Folha em arranjo hexagonal de tetraedros	13
Figura 2.2 – (a) Unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas	14
Figura 2.3– Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros: (a) Camada tipo 1:1 (b) Camada 2:1	14
Figura 2.4 – Estrutura do cristal da paligorsquita	20
Figura 2.5 – Mapa de localização do município de Guadalupe – PI	23
Figura 3.1 – Esquema do perfil do solo perfurado para coleta	44
Figura 3.2 – Perfuração a trado para coleta de argila	44
Figura 3.3 – Fluxograma da metodologia aplicada ativação ácida	47
Figura 3.4 – Formação da gota na adsorção de azul de metileno	52
Figura 4.1 – Difractogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F01	57
Figura 4.2 – Difractogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F02	58
Figura 4.3 – Difractogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F03	58
Figura 4.4– Difractogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F04	59
Figura 4.5 – Difractogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F05	59
Figura 4.6 – Difractogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes	60

profundidades no furo F06

Figura 4.7 – Difratoogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo	60
Figura 4.8 – Difratoogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F08	61
Figura 4.9 – Difratoogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F09	61
Figura 4.10 – Difratoogramas de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F10	62
Figura 4.11 – Cristalinidades das argilas coletadas com paligorsquita	63
Figura 4.12 – FTIR das amostras F0323, F0423 e F0712	66
Figura 4.13 – Microscopias das amostras F0323, F0423 e F0712	69
Figura 4.14 – Curvas de difração de raios X das amostras ativadas com HCl a 25°C	70
Figura 4.15 – Curvas de difração de raios X das amostras ativadas com HCl a 90°C	71
Figura 4.16 – Curvas de difração de raios X das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ a 25°C	71
Figura 4.17 – Curvas de difração de raios X das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ a 90°C	72
Figura 4.18 – Cristalinidade das amostras F0323 natural e ativadas com ácidos	73
Figura 4.19 – Distâncias basais das amostras F0323 e ativadas com ácido clorídrico e ácido sulfúrico	74
Figura 4.20 – Composição química das paligorsquitas ativadas com HCl	76
Figura 4.21 – Variação da Composição de SiO ₂ nas paligorsquitas ativadas com HCl	76
Figura 4.22 – Composição química das paligorsquitas ativadas com H ₂ SO ₄	77

Figura 4.23– Variação da Composição de SiO ₂ nas paligorsquitas ativadas com H ₂ SO ₄	78
Figura 4.24 – Espectros de infravermelho das amostras ativadas com HCl a 25°C	82
Figura 4.25 – Espectros de infravermelho das amostras ativadas com HCl a 90°C	82
Figura 4.26 – Espectros de infravermelho das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ a 25°C	83
Figura 4.27 – Espectros de infravermelho das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ a 90°C	83
Figura 4.28 – Micrografias das amostras de paligorsquitas ativadas com HCl a 25 °C	86
Figura 4.29 – Micrografias das amostras de paligorsquitas ativadas com HCl a 90 °C	87
Figura 4.30 – Micrografias das amostras ativadas de paligorsquitas com H ₂ SO ₄ a 25 °C	88
Figura 4.31 – Micrografias das amostras ativadas de paligorsquitas com H ₂ SO ₄ a 90 °C	89
Figura 4.32 – Área superficial das amostras de paligorsquita ativadas com ácido clorídrico	90
Figura 4.33 – Área superficial das amostras de paligorsquita ativadas com ácido sulfúrico	90
Figura 4.34 – Curvas das análises TG e DSC da paligorsquita	93
Figura 4.35 – Curvas de difrações de raios X das amostras ativadas termicamente	95
Figura 4.36 – Composição química da paligorsquita ativada termicamente em diferentes temperaturas	97
Figura 4.37 – FTIR das amostras de paligorsquita ativada termicamente	99
Figura 4.38 – Micrografias das amostras ativadas com termicamente nas condições de 100, 300, 500°C	100
Figura 4.39 – Micrografias das amostras ativadas com termicamente nas condições de 700 e 900°C	101

Figura 4.40 – Área superficial das amostras das ativadas termicamente	102
Figura 4.41 – Influência do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423 e F0712	105
Figura 4.42 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras 25°C ao modelo cinético pseudo primeira ordem	107
Figura 4.43 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras 25°C ao modelo cinético de pseudo segunda ordem	107
Figura 4.44 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras 25°C ao modelo cinético de difusão intrapartícula	108
Figura 4.45 – Modelo de Boyd aplicado para adsorção de chumbo sobre a amostra F0323	110
Figura 4.46 – Modelo de Boyd aplicado para adsorção de chumbo sobre a amostra F0712	110
Figura 4.47 – Efeito do pH na adsorção do íon Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423, F0712	112
Figura 4.48 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para amostra F0323	113
Figura 4.49 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para amostra F0423	114
Figura 4.50 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para amostra F0712	114
Figura 4.51 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0323 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir	116
Figura 4.52 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0423 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir	116
Figura 4.53 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0712 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir.	117

Figura 4.54 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0323 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich.	117
Figura 4.55 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0423 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich.	118
Figura 4.56 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0712 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich.	118
Figura 4.57 – Efeito da massa da argila na remoção do íon Pb^{2+} em solução aquosa	120
Figura 4.58 – Influência do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+} nas amostras ativadas C1906M2, S06M2 e P500 e na amostra natural F0323.	122
Figura 4.59 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras ativadas a 25°C ao modelo cinético de pseudo primeira ordem	123
Figura 4.60 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras ativadas a 25°C ao modelo cinético de pseudo segunda ordem	124
Figura 4.61 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras ativadas a 25°C ao modelo cinético de difusão intrapartícula	124
Figura 4.62 – Efeito do pH sobre a adsorção do íon Pb^{2+} nas paligorsquitas ativadas	126
Figura 4.63 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para a paligorsquita ativada C906M2.	127
Figura 4.64 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para a paligorsquita ativada S906M2	128
Figura 4.65 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para a paligorsquita ativada P500.	129
Figura 4.66 – Linearização dos dados de adsorção da paligorsquita ativada C906M2 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir	129
Figura 4.67 – Linearização dos dados de adsorção da paligorsquita ativada S906M2 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de	130

Langmuir

Figura 4.68 – Linearização dos dados de adsorção da paligorsquita ativada P500 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir	130
Figura 4.69 – Linearização dos dados de adsorção na paligorsquita ativada C906M2 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich	131
Figura 4.70 – Linearização dos dados de adsorção na paligorsquita ativada C906M2 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich	131
Figura 4.71 – Linearização dos dados de adsorção na paligorsquita ativada P500 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich	132
Figura 4.72 – Efeito da massa da argila na remoção do íon Pb^{2+} em solução aquosa	134
Figura 4.73 – Ilustração esquemática do processo de adsorção do íon Pb^{2+} na superfície da argila paligorsquita com os grupos silanóis e dentro dos seus canais	135
Figura 4.74 – Ilustração esquemática do processo de adsorção do íon Pb^{2+} na camada octaédrica	135
Figura 4.75 – Curvas de difração de raios X da amostra F03232 adsorvida com Pb^{2+}	136
Figura 4.76 – Curvas de difração de raios X da amostra C906M2 adsorvida com Pb^{2+}	137
Figura 4.77 – Curvas de difração de raios X da amostra S906M2 adsorvida com Pb^{2+}	137
Figura 4.78 – Curvas de difração de raios X da amostra P500 adsorvida com Pb^{2+}	138
Figura 4.79 – Curvas de difração de raios X da amostra F0423 adsorvida com Pb^{2+}	138
Figura 4.80 – Curvas de difração de raios X da amostra F0712 adsorvida com Pb^{2+}	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação dos argilominerais com estrutura 1:1 e 2:1	15
Tabela 2.2 – Variação da capacidade de troca de alguns argilominerais	18
Tabela 2.3 – Principais diferenças entre as adsorções físicas e químicas	29
Tabela 3.1 – Condições operacionais utilizadas na determinação de chumbo em espectrofotômetro de absorção atômica modelo VARIAN	53
Tabela 4.1 – Composição química (%) das amostras F0323, F0423 e F0712	65
Tabela 4.2 – Fórmula química para a meia célula unitária das amostras F0323, F0423 e F0712	65
Tabela 4.3 – Bandas de vibrações no infravermelho das amostras F0323, F0423 e F0712	67
Tabela 4.4 – Resultado da área superficial específica das amostras de paligorsquita	68
Tabela 4.5 – Resultados da composição química das amostras ativadas com HCl	75
Tabela 4.6 – Resultados da composição química das amostras ativadas com H ₂ SO ₄	77
Tabela 4.7 – Fórmula química para a meia célula unitária das amostras ativadas com ácido clorídrico	80
Tabela 4.8 – Fórmula química para a meia célula unitária das amostras ativadas com ácido sulfúrico	81
Tabela 4.9 – Medidas da capacidade de troca catiônica das amostras ativadas por ácidos	92

Tabela 4.10 – Observação das perdas de águas em (%) na paligorsquita natural	94
Tabela 4.11 – Composição química (%) das amostras de paligorsquita ativadas termicamente	96
Tabela 4.12 – Capacidade de troca catiônica das ativadas termicamente	104
Tabela 4.13 – Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção do íon Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423 e F0712.	109
Tabela 4.14 – As capacidades máximas de adsorção de Pb^{2+} das amostras F0323, F0423 e F0712 nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.	115
Tabela 4.15 – Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich dos resultados da adsorção do íon Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423 E F0712 nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C	119
Tabela 4.16– Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção do íon Pb^{2+} nas paligorsquitas ativadas	121
Tabela 4.17 – Capacidade de adsorção das amostras ativadas termicamente	121
Tabela 4.18– Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção do íon Pb^{2+} nas paligorsquitas ativadas	125
Tabela 4.19 – Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich dos resultados da adsorção do íon Pb^{2+} em paligorsquita nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, para amostras ativadas	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
b	Constante da Equação de Langmuir
BET	Área Superficial Específica
C	Constante relacionada com a resistência à difusão intrapartícula
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
C_i	Concentração do metal antes da adsorção
C_e	Concentração do metal depois da adsorção
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
C252M2	Amostra ativada com HCl a 25°C na concentração de 2 molL ⁻¹ em 2 horas
C254M2	Amostra ativada com HCl a 25°C na concentração de 4 molL ⁻¹ em 2 horas
C256M2	Amostra ativada com HCl a 25°C na concentração de 6 molL ⁻¹ em 2 horas
C252M4	Amostra ativada com HCl a 25°C na concentração de 2 molL ⁻¹ em 4 horas
C254M4	Amostra ativada com HCl a 25°C na concentração de 4 molL ⁻¹ em 4 horas
C256M4	Amostra ativada com HCl a 25°C na concentração de 6 molL ⁻¹ em 4 horas
C902M2	Amostra ativada com HCl a 90°C na concentração de 2 molL ⁻¹ em 2 horas

C904M2	Amostra ativada com HCl a 90°C na concentração de 4 molL ⁻¹ em 2 horas
C906M2	Amostra ativada com HCl a 90°C na concentração de 6 molL ⁻¹ em 2 horas
C902M4	Amostra ativada com HCl a 90°C na concentração de 2 molL ⁻¹ em 4 horas
C904M4	Amostra ativada com HCl a 90°C na concentração de 4 molL ⁻¹ em 4 horas
C906M4	Amostra ativada com HCl a 90°C na concentração de 6 molL ⁻¹ em 4 horas
C _r	Cristalinidade
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
d ₁₁₀	Distância basal
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
IBMP	Índices Biológicos Máximos Permitidos
IPPb	Intoxicação Profissional pelo Chumbo
F0123	Furo 01 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 m
F0134	Furo 01 – amostra extraída na profundidade de 3 a 4 m
F0145	Furo 01 – amostra extraída na profundidade de 4 a 5 m

F0156	Furo 01 – amostra extraída na profundidade de 5 a 6 m
F0189	Furo 01 – amostra extraída na profundidade de 8 a 9 m
F0201	Furo 02 – amostra extraída na profundidade de 0 a 1 m
F0212	Furo 02 – amostra extraída na profundidade de 1 a 2 m
F0223	Furo 02 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 m
F0301	Furo 03 – amostra extraída na profundidade de 0 a 1 m
F0312	Furo 03 – amostra extraída na profundidade de 1 a 2 m
F0323	Furo 03 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 m
F0334	Furo 03 – amostra extraída na profundidade de 3 a 4 m
F0345	Furo 03 – amostra extraída na profundidade de 4 a 5 m
F0356	Furo 03 – amostra extraída na profundidade de 5 a 6 m
F0401	Furo 04 – amostra extraída na profundidade de 0 a 1 m
F0412	Furo 04 – amostra extraída na profundidade de 1 a 2 m
F0423	Furo 04 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 m
F0434	Furo 04 – amostra extraída na profundidade de 3 a 4 m
F0445	Furo 04 – amostra extraída na profundidade de 4 a 5 m
F0478	Furo 04 – amostra extraída na profundidade de 7 a 8 m
F0556	Furo 05 – amostra extraída na profundidade de 5 a 6 m

F0567	Furo 05 – amostra extraída na profundidade de 6 a 7 m
F0578	Furo 05 – amostra extraída na profundidade de 7 a 8 m
F0589	Furo 05 – amostra extraída na profundidade de 8 a 9 m
F0601	Furo 06 – amostra extraída na profundidade de 0 a 1 m
F0612	Furo 06 – amostra extraída na profundidade de 1 a 2 m
F0623	Furo 06 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 m
F0634	Furo 06 – amostra extraída na profundidade de 3 a 4 m
F0701	Furo 07 – amostra extraída na profundidade de 0 a 1 m
F0712	Furo 07 – amostra extraída na profundidade de 1 a 2 m
F0723	Furo 07 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 m
F0734	Furo 07 – amostra extraída na profundidade de 3 a 4 m
F0745	Furo 07 – amostra extraída na profundidade de 4 a 5 m
F0756	Furo 07 – amostra extraída na profundidade de 5 a 6 m
F0767	Furo 07 – amostra extraída na profundidade de 6 a 7 m
F0778	Furo 07 – amostra extraída na profundidade de 7 a 8 m
F0789	Furo 07 – amostra extraída na profundidade de 8 a 9 m
F0823	Furo 08 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 m
F0856	Furo 08 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 m

F0912	Furo 09 – amostra extraída na profundidade de 1 a 2 m
F0923	Furo 09 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 m
F0934	Furo 09 – amostra extraída na profundidade de 3 a 4 m
F0945	Furo 09 – amostra extraída na profundidade de 4 a 5 m
F0956	Furo 09 – amostra extraída na profundidade de 5 a 6 m
F0967	Furo 09 – amostra extraída na profundidade de 6 a 7 m
F0978	Furo 09 – amostra extraída na profundidade de 7 a 8 m
F0989	Furo 09 – amostra extraída na profundidade de 8 a 9 m
F1012	Furo 10 – amostra extraída na profundidade de 1 a 2 m
F1045	Furo 10 – amostra extraída na profundidade de 4 a 5 m
F1089	Furo 10 – amostra extraída na profundidade de 8 a 9 m
LIMAV	Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados
k_{id}	Constante de difusão intrapartícula
k_f	Indicador da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich
k_1	Constante de velocidade para o processo de pseudo primeira ordem
k_2	Constante de velocidade para o processo de pseudo segunda ordem
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

n	Intensidade de adsorção ou heterogeneidade do modelo de Freundlich
q	Quantidade adsorvida no equilíbrio pelo sólido
q _e	Quantidade do íon Pb ²⁺ adsorvido no equilíbrio
q _{max}	Quantidade máxima por grama de adsorvente
q _t	Quantidade do íon Pb ²⁺ adsorvido no tempo
P100	Amostra de paligorsquita ativada na temperatura de 100°C
P300	Amostra de paligorsquita ativada na temperatura de 300°C
P500	Amostra de paligorsquita ativada na temperatura de 500°C
P700	Amostra de paligorsquita ativada na temperatura de 700°C
P900	Amostra de paligorsquita ativada na temperatura de 900°C
S252M2	Amostra ativada com H ₂ SO ₄ a 25°C na concentração de 2 molL ⁻¹ em 2 horas
S254M2	Amostra ativada com H ₂ SO ₄ a 25°C na concentração de 4 molL ⁻¹ em 2 horas
S256M2	Amostra ativada com H ₂ SO ₄ a 25°C na concentração de 6 molL ⁻¹ em 2 horas
S252M4	Amostra ativada com H ₂ SO ₄ a 25°C na concentração de 2 molL ⁻¹ em 4 horas
S254M4	Amostra ativada com H ₂ SO ₄ a 25°C na concentração de 4 molL ⁻¹ em 4 horas
S256M4	Amostra ativada com H ₂ SO ₄ a 25°C na concentração de 6 molL ⁻¹ em 4 horas
S902M2	Amostra ativada com H ₂ SO ₄ a 90°C na concentração de 2 molL ⁻¹ em 2 horas
S904M2	Amostra ativada com H ₂ SO ₄ a 90°C na concentração de 4 molL ⁻¹ em 2 horas

S906M2 Amostra ativada com H_2SO_4 a 90°C na concentração de 6 molL^{-1} em 2 horas

S902M4 Amostra ativada com H_2SO_4 a 90°C na concentração de 2 molL^{-1} em 4 horas

S904M4 Amostra ativada com H_2SO_4 a 90°C na concentração de 4 molL^{-1} em 4 horas

S906M4 Amostra ativada com H_2SO_4 a 90°C na concentração de 6 molL^{-1} em 4 horas

t Tempo

UFPI Universidade Federal do Piauí

SUMÁRIO

Capítulo 1 Introdução	01
1.1 Justificativa	02
1.2 Objetivos	04
1.2.1 Objetivo geral	04
1.2.2 Objetivos específicos	04
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica	06
2.1 Poluição e meio ambiente	07
2.1.1 Metais pesados	08
2.1.2 Metal pesado: chumbo (Pb^{2+})	09
2.1.3 Aspectos toxicológicos do chumbo	11
2.1.4 Legislação sobre o chumbo	11
2.2 Argilas	12
2.2.1 Argilominerais	13
2.2.2 Paligorsquita	18
2.2.2.1 Características estruturais e morfológicas	18
2.2.2.2 Origem e ocorrências dos depósitos de paligorsquita	21
2.2.2.3 Principais aplicações	24

2.2.3 Ativação das argilas	26
2.2.3.1 Ativação ácida	26
2.2.3.2 Ativação térmica	27
2.3 Adsorção	28
2.3.1 Isotermas de adsorção	29
2.3.1.1 Isotermas de Langmuir	30
2.3.1.2 Isotermas de Freundlich	30
2.3.2 Estudo cinético em processos adsortivos	31
2.4 Ativações ácida e térmica em paligorsquita	32
2.5 Adsorção de espécies poluentes utilizando paligorsquita	36
Capítulo 3 Materiais e Métodos	42
3.1 Materiais e reagentes	43
3.2 Metodologia utilizada para caracterização da argila paligorsquita	43
3.2.1 Etapa I: Mapeamento e seleção das amostras	43
3.2.2 Etapa II: Caracterização das amostras na forma “in natura”	45
3.2.3 Etapa III: Tratamentos químicos e térmicos realizados na paligorsquita	46
3.2.3.1 Ativação ácida	46
3.2.3.2 Ativação térmica	48

3.2.4 Etapa IV: Caracterizações das amostras de paligorsquitas	48
3.2.4.1 Análise por difração de raios X (DRX)	49
3.2.4.2 Análise por fluorescência de raios X (FRX)	50
3.2.4.3 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	50
3.2.4.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
3.2.4.5 Análise por área superficial específica (BET)	51
3.2.4.6 Análise da capacidade de troca catiônica (CTC)	51
3.2.4.7 Análise por termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória	52
3.2.4.8 Análise de potencial zeta	53
3.2.4.9 Análise por absorção atômica	53
3.2.5 Etapa V: Ensaio de adsorção na paligorsquita	53
3.2.5.1 Isoterma de tempo	54
3.2.5.2 Isoterma de pH	54
3.2.5.3 Isoterma de concentração	55
3.2.5.4 Isoterma da dosagem da paligorsquita	55
Capítulo 4 Resultados e Discussão	57
4.1 Etapa I: Caracterização das amostras mapeadas	57
4.2 Etapa II: Caracterização das amostras selecionadas “in natura”	64

4.2.1	Análise por fluorescência de raios X	64
4.2.2	Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	66
4.2.3	Análise por área superficial específica	68
4.2.4	Análise por microscopia eletrônica de varredura	69
4.3	Etapas III: Caracterização das amostras de F0323 ativadas	70
4.3.1	Ativação ácida	70
4.3.1.1	Análise por difração de raios X	70
4.3.1.2	Análise por fluorescência de raios X	75
4.3.1.3	Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	81
4.3.1.4	Análise por microscopia eletrônica de varredura	84
4.3.1.5	Análise por área superficial específica	90
4.3.1.6	Análise da capacidade de troca catiônica	91
4.3.2	Paligorsquita ativada termicamente	93
4.3.2.1	Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)	93
4.3.2.2	Análise por difração de raios X	95
4.3.2.3	Análise por fluorescência de raios X	96
4.3.2.4	Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	98
4.3.2.5	Análise por microscopia eletrônica de varredura	99

4.3.2.6	Análise por área superficial específica	102
4.3.2.7	Análise da capacidade de troca catiônica	103
4.4	Etapa IV: Estudo da interação das argilas “in natura” com o íon Pb^{2+}	105
4.4.1	Efeito do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+}	105
4.4.1.1	Cinética de adsorção do Pb^{2+}	106
4.4.2	Efeito do pH na adsorção de Pb^{2+}	111
4.4.3	Efeito da concentração inicial do Pb^{2+} na adsorção	113
4.4.4	Efeito da massa de argila na adsorção de Pb^{2+}	119
4.5	Estudo da interação do íon Pb^{2+} com paligorsquitas ativadas com ácidos e com temperatura	120
4.5.1	Efeito do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+} em paligorsquitas ativadas	122
4.5.2	Efeito do pH na adsorção de Pb^{2+} em paligorsquitas ativadas	125
4.5.3	Efeito da concentração inicial do íon Pb^{2+} na adsorção em paligorsquita ativadas	127
4.5.4	Efeito da dosagem da argila ativada na adsorção de Pb^{2+}	133
4.6	Mecanismos proposto para adsorção do Pb^{2+} na paligorsquita	134
4.7	Análise por difração de raios X das amostras após adsorção do íon Pb^{2+}	136
	Capítulo 5 CONCLUSÕES	140
	Capítulo 6 PROPOSTAS FUTURAS	143

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

145

ANEXOS

162

Capítulo 1

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Goldani (2007) considera que o desenvolvimento industrial e o surgimento de novas tecnologias, ocorrido nas últimas décadas, fizeram com que o homem começasse a se preocupar com os problemas causados ao meio ambiente. Esse desenvolvimento deve ser compatível com a preservação dos recursos naturais e, para isso, novas técnicas de tratamento dos efluentes se fazem necessárias a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) os metais que mais afetam a saúde são: alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e o chumbo (ZAMBON, 2003).

Esses metais podem ser tóxicos até mesmo em baixíssimas concentrações e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos, descartando-se, então, a possibilidade da descarga dos efluentes contaminados com estes metais na rede pública para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. A acumulação de elementos tóxicos no meio ambiente é atribuída a vários fatores, sendo um deles, a ação humana (GOLDANI, 2007).

O controle da emissão de resíduos através de normas, definidas em Leis e Decretos, resulta da preocupação mundial com efeitos nocivos do uso indiscriminado de produtos químicos tóxicos e de seu descarte para o meio ambiente. Efluentes das indústrias do setor mineral e metal-mecânico, em particular os efluentes de plantas de tratamento de superfície, contêm alta concentração de metais dissolvidos (LINS, 2003).

Em particular, a resolução de N° 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, no artigo 16 ao considerar que *os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis*. Para chumbo total a concentração máxima permitida é $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Segundo Lins (2003) com esta visão a respeito do potencial maléfico que os metais pesados podem causar ao ser humano e ao meio ambiente é possível estabelecer um cenário bastante negativo da sua utilização na indústria. No entanto, a impossibilidade de eliminá-los dos setores produtivos obriga o desenvolvimento de

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

De acordo com Bayat (2002) citado por Silva et al. (2010) a remoção de metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através da utilização de diversos processos, tais como: precipitação por via química, adsorção, ultra-filtração, osmose reversa e troca iônica, dentre outros. O processo de adsorção tem sido muito utilizado como método para remoção de metais pesados.

Justifica-se o desenvolvimento desta pesquisa pela importância do uso da argila paligorsquita como adsorvente para remoção de chumbo de efluente contaminados, considerando que esta argila destaca-se por apresentar uma alta área superficial, uma grande eficiência na retenção do poluente mesmo em situações onde o contaminante apresenta-se em baixas concentrações, e ser uma tecnologia de baixo custo e eficiente. A ativação ácida de minerais argilosos é um dos métodos propostos mais efetivos para produzir materiais ativos para adsorção e catálise. As propriedades estruturais das argilas naturais são modificadas pelos métodos de ativação ácida, produzindo materiais com áreas superficiais maiores, maior acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica. O tratamento térmico tem influência sobre a área de superfície específica da paligorsquita, que é um indicador muito importante para julgar a capacidade de adsorção do adsorvente. A possibilidade de recuperar a argila paligorsquita, reside em outro fator que contribui para sua utilização. A reutilização da argila possibilitará o aproveitamento do metal que foi adsorvido e que pode novamente ser utilizado no processo.

Esta pesquisa trará novas informações sobre a paligorsquita ativada com ácidos e termicamente onde os efeitos das concentrações dos ácidos, temperatura e tempo da reação foram parâmetros fundamentais para definição do melhor material, a ser utilizada na adsorção de chumbo, visto que até o momento nenhuma pesquisa com essa metodologia foi realizada.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

A presente pesquisa tem como objetivo geral avaliar o potencial de adsorção da argila paligorsquita in natura (Guadalupe – PI) e ativada (com ácidos e temperatura) na remoção de chumbo de efluentes contaminados.

1.2.2 Objetivos específicos

- Mapear uma área localizada na cidade de Guadalupe – Piauí quanto à presença da argila paligorsquita;
- Avaliar a influência de contaminantes como caulinita e quartzo na eficiência da adsorção do chumbo, através de três amostras das argilas com diferentes proporções: paligorsquita com pouco quartzo, paligorsquita com caulinita e paligorsquita com uma maior quantidade de quartzo.
- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais: tempo de contato, pH e temperatura/concentração inicial do metal e massa do adsorvente nas argilas com diferentes proporções de paligorsquita;
- Ajustar os dados relativos aos processos de adsorção a modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula e as isotermas de equilíbrio como o de Langmuir e Freundlich nas argilas com diferentes proporções de paligorsquita;
- Realizar tratamento químico, através da ativação ácida, com os ácidos clorídrico e sulfúrico avaliando a influência dos parâmetros: concentração, tempo e temperatura na amostra de paligorsquita natural;
- Realizar ativação térmica nas temperaturas de 100°C, 300°C, 500°C, 700°C, 900°C sobre a amostra de paligorsquita natural.
- Examinar a melhor condição de tratamento térmico e ácida que irá proporcionar maior adsorção de chumbo em efluente sintético.
- Investigar a influência dos parâmetros operacionais: tempo de contato, pH e temperatura/concentração inicial do metal e massa do adsorvente nas argilas ativadas com maior capacidade de adsorção;

- Ajustar os dados relativos aos processos de adsorção a modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e segunda ordem e difusão intrapartícula e isothermas de equilíbrio como o de Langmuir e Freundlich nas argilas ativadas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo foi elaborado de forma a discutir os fundamentos teóricos relacionados ao presente trabalho, de forma a obter clareza na organização das ideias, e permitir uma fácil compreensão dos conceitos envolvidos no que diz respeito à revisão bibliográfica.

2.1 Poluição e meio ambiente

O aumento contínuo do consumo de água potável está provocando a sua escassez no planeta. As atividades humanas têm alterado definitivamente a qualidade e a quantidade de água, especialmente da água superficial, que recebe todo tipo de poluente (ALMEIDA NETO, 2011).

No Brasil, em especial na região do Nordeste, este problema é alarmante. A recuperação de águas provenientes de processos industriais se mostra como uma alternativa potencialmente necessária para se manter uma utilização racional deste valioso recurso (ROSSETTI et al., 2002; OLIVEIROS et al., 1997).

A maioria das indústrias utiliza grandes quantidades de água limpa no processo de produção, para lavar seus produtos durante o processo de fabricação. Como resultado, a água usada para esse fim também se contamina com resíduos tóxicos, como alguns tipos de metais pesados e restos de materiais orgânicos em decomposição, e ainda, para a refrigeração de máquinas e equipamentos. Quando não existe tratamento dos efluentes, essa água poluída é lançada nos cursos d'água, contaminando peixes que, quando ingeridos, podem contaminar os seres humanos (ALMEIDA NETO, 2011).

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

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

Segundo Costa (2002) citado por Vilar (2007) a comunidade científica tenta esclarecer que as consequências do lançamento ao meio ambiente de substâncias como agrotóxicos, resíduos industriais, domésticos e compostos notadamente tóxicos, carcinogênicos ou geradores de doenças são tão problemáticas para a sobrevivência da vida do planeta quanto qualquer guerra ou catástrofe. É preciso desfazer a crença generalizada de que, se o homem cria determinado problema, a ciência não é e nunca será onipotente. Muitos problemas provocados pelo homem são irreversíveis, outros de difícil solução.

A contaminação dos compartimentos ambientais com metais pesados tem sido motivo de grande preocupação por parte de ambientalistas, da população e das autoridades governamentais, pois essa contaminação pode causar danos irreversíveis à saúde humana.

2.1.1 Metais pesados

Segundo Teoh et al. (2013) o uso excessivo de metais pesados para as práticas industriais e domésticas contaminam águas subterrâneas e superficiais e isso é considerado como um grande desafio para o meio ambiente. Indústrias como a galvanoplastia, baterias de chumbo, tintas e corantes, vidro, mineração e fundições descartam grandes quantidades de metais pesados em corpos de água.

Segundo Almeida Neto (2011) apud Malavolta (1994) os metais pesados são altamente reativos e bioacumulativos, e, portanto, o organismo não é capaz de eliminá-los. Os mais frequentes são Cu, Mn, Mo, Zn, Ni, V, Cd, Cr, Hg e Pb, sendo muitos fisiologicamente essenciais para plantas e animais, em particular o cobre que controla a atividade enzimática que estimula a formação dos tecidos conectivos e dos pigmentos que protegem a pele, e, deste modo, contribui na saúde humana, porém níveis excessivos destes elementos podem ser extremamente tóxicos. Outros metais pesados como o mercúrio não possui nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos.

Embora se pense nos metais pesados como poluentes da água e como contaminantes dos alimentos, eles são em sua maioria transportados de um lugar para

outro por via aérea, seja como gases ou como espécies adsorvidas sobre ou absorvidas em material particulado em suspensão. São elementos químicos que apresentam boa condução de eletricidade e cuja resistência elétrica é diretamente proporcional à temperatura absoluta (FORSTNER e WITTMANN, 1983). Além destas características, vários metais apresentam também outras propriedades físicas comuns tais como: boa condução de calor, altas densidades, maleabilidade e ductilidade.

Para Baird (2002) a toxicidade dos metais pesados (chumbo, mercúrio, cádmio, arsênio) depende em grande parte da forma química dos elementos, isto é, de sua especiação. Por exemplo, as toxidades do chumbo metálico, do chumbo como íon Pb^{2+} e do chumbo na forma de moléculas covalentes, diferem substancialmente. As formas quase totalmente insolúveis passam através do corpo humano sem causar grandes danos. As formas mais devastadoras dos metais são aquelas que causam doenças imediatas ou morte (como o óxido de arsênio em dose suficientemente elevada), já que o tratamento não pode exercer seus efeitos em um tempo tão curto, e aquelas que podem passar através da membrana protetora do cérebro – a barreira sangue-cérebro – ou da que protege o feto em desenvolvimento. A toxicidade de uma dada concentração de um metal pesado presente em um curso de água natural depende do pH e da quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, já que interações como complexação e adsorção podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua atividade biológica potencial.

2.1.2 Metal pesado: chumbo (Pb^{2+})

O chumbo, símbolo Pb, é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade, possui condutibilidade térmica, coeficiente de expansão térmica linear de $29 \times 10^{-6}/1^{\circ}C$, e aumento em volume (20 °C ao ponto de fusão) de 6,1%. Peso específico 11,37, baixo ponto de fusão (327°C), peso atômico 207,2 e ponto de ebulição a 1.717°C, emitindo, antes desta temperatura, vapores tóxicos. Exibe retração linear na solidificação de 1 a 2,5% e alongamento de 31% (DNPM, 2009)

A alta ductibilidade e maleabilidade do metal favorecem o uso em forma de chapas pela facilidade de ser trabalhado. A flexibilidade permite a utilização na forma de tubo. Apresenta baixa resistência e, quando submetido a repetidas aplicações de

esforços mecânicos, tensão produzida pela vibração, resfriamento e dobramento alternando, contribui para o surgimento de fissuras.

Segundo ABINEE (2001) citado por Kreuzsch (2005) o chumbo é muito resistente à corrosão, mas torna-se opaco quando exposto ao ar. É um elemento calcófilo (afinidade com o enxofre) e por isso, isolado ou combinado com outros metais, forma diversos minerais sulfetados. O metal pertence ao grupo IVB da tabela periódica, possuindo quatro isótopos de ocorrência natural, com os seguintes teores: ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) e ^{208}Pb (52,4). Entretanto, as razões isotópicas para as várias fontes minerais podem diferir de acordo com a localidade. Entretanto, as razões isotópicas para as várias fontes minerais podem diferir de acordo com a localidade.

O chumbo tem demonstrado ser um excelente metal, quando usado para proteger da corrosão atmosférica devido a sua rápida oxidação superficial em forma de película de óxido, formando o protóxido de chumbo (DNMP, 2009).

Dissolve-se a quente nos ácidos nítrico, acético, sulfúrico e clorídrico em ebulição, porém reage à ação dos outros ácidos, o que o torna um dos elementos preferidos para o revestimento interno de recipientes para ácidos.

O chumbo tem a propriedade singular de absorver radiações de ondas curtas, tais como, as emanções do rádio ou produzidas pelos raios-X. Possui, também, boas propriedades de antifricção a certas ligas. As características demonstradas e a facilidade de se combinar com outros elementos, fazem do chumbo um dos metais de maior emprego na indústria moderna, tanto puro, como sob a forma de composto. É um dos principais metais do grupo dos não-ferrosos.

Geralmente o chumbo quando associado a outros elementos dá origem à vários compostos. O carbonato de chumbo, cerusita (PbCO_3) é comumente encontrado. O sulfato de chumbo (PbSO_4), constitui a anglesita; o cromato de chumbo (PbCrO_4) a crocoisita; o molibdato de chumbo (PbMoO_4) a wulfenita; o fosfato de chumbo [$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$] a piromorfita; o litargírio (PbO) e o zarcão (Pb_3O_4). Combinado com o enxofre, o chumbo ocorre sob a forma de (PbS) galena que é um dos mais abundantes minérios de chumbo de acordo com Kreuzsch (2005).

Segundo Pantaroto e Figueiredo (2011) o chumbo é o quinto metal mais utilizado na indústria. Extraído de minas e transformado por diversos processos, o chumbo é usado para diversos fins, sendo que nos últimos 100 anos a produção e o consumo praticamente quadruplicaram. O Brasil é um pequeno produtor deste elemento

contribuindo com cerca de 0,2 % do que se consome mundialmente. No Estado de Minas Gerais se encontram as maiores jazidas no País.

O mais amplo uso do chumbo é na fabricação de acumuladores (baterias). Outras aplicações importantes são na fabricação de forros para cabos, elemento de construção civil, pigmentos, aditivos em tintas, soldas suaves e munições.

2.1.3 Aspectos toxicológicos do chumbo

Segundo Teoh et al. (2013) o chumbo pode entrar no corpo humano através da inalação, ingestão ou contato com a pele e pode se acumular em ossos, cérebro, rins e músculos, causando graves danos ao sistema renal, nervoso e reprodutivo. Ele provoca anemia e, por vezes, até mesmo a morte.

O chumbo se acumula no organismo e na sua interação com a matéria viva, o metal apresenta tanto características comuns a outros metais pesados quanto algumas peculiaridades. Como esse metal afeta todos os órgãos e sistemas do organismo, os mecanismos de toxicidade propostos envolvem processos bioquímicos fundamentais, que incluem a habilidade do chumbo de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas. Em níveis de exposição moderada (ambiental e ocupacional), um importante aspecto dos efeitos tóxicos do chumbo é a reversibilidade das mudanças bioquímicas e funcionais induzidas (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

A intoxicação crônica é mais comum e bastante danosa ao organismo. A cronicidade da exposição ao chumbo pode gerar distúrbios gastrointestinais, neuromusculares e sobre o sistema nervoso central, além de alterar a pressão arterial e afetar negativamente o fígado, o sistema renal e a biossíntese do heme (PAOLIELLO e CHASIN, 2001; JACOB et al., 2002).

2.1.4 Legislação sobre o chumbo

De acordo com Jacob et al. (2002) citado por Sousa (2009) no Brasil, a NR-7 (Portaria nº 24, de 29/12/94), determina a realização de exames médicos anuais para monitorar os efeitos tóxicos do chumbo inorgânico no organismo de trabalhadores expostos. Para tanto, a NR-7, estabelece os valores de referência, isto é, os níveis máximos de chumbo em pessoas não ocupacionalmente expostas e os Índices

Biológicos Máximos Permitidos (IBMP) em trabalhadores expostos; para o metal no sangue estes são, respectivamente, $40 \mu\text{g dl}^{-1}$ e $60 \mu\text{g dl}^{-1}$.

Tais parâmetros são importantes para o controle da exposição na prevenção da intoxicação profissional pelo chumbo (IPPb). No entanto, é comprovado que níveis de chumbo no sangue e ácido delta-aminolevulínico urinário (ALA-U), inferiores aos fixados pela legislação brasileira, podem provocar alterações de humor, disfunções da memória, da associação verbal, da inteligência visual e da atenção em trabalhadores expostos ao metal (SCHIFER et al., 2005).

De acordo com a resolução N° 430/2011 do CONAMA, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução, que é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o chumbo.

2.2 Argilas

Segundo Souza Santos (1998) a argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade, e rigidez depois de submetidos a aquecimento adequado.

Bekun et al. (1991) citado por Rodrigues et al. (2004) consideram as argilas como compostas essencialmente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de um certo grupo de substâncias denominadas argilominerais, que são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura peculiar dos argilominerais que geram uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos.

Pradas et al. (1994); Viraraghavan e Kapoor (1994) citados por Almeida Neto (2007) consideram que diversas argilas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de troca para vários metais pesados e, por esta razão, estão sendo estudadas para remoção dos mesmos de efluentes industriais.

Abate e Masini (2005) e Dordio et al. (2009) conforme Resende et al. (2011) consideram que um enfoque especial pode ser dado aos argilominerais em suas formas naturais ou modificadas, para possíveis aplicações direcionadas para tratamento de águas, recuperação ou preservação de solos ou ainda no desenvolvimento de formulações com liberação controlada de herbicidas no solo.

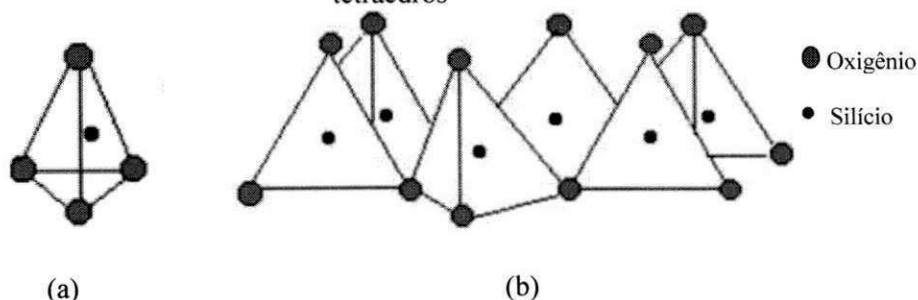
De acordo com Reinoso (2004) algumas propriedades desses minerais como, por exemplo, elevada área superficial e grande capacidade de troca catiônica (CTC), podem apresentar valores entre 80 e 200 mmol/100g de argilomineral, que aliadas ao baixo custo, grande disponibilidade, boa inércia química e facilidade para purificação propicia que essas fases minerais sejam bastante favoráveis para atuarem como concentradores analíticos.

Procedimentos envolvendo argilominerais direcionados para concentração de espécies orgânicas podem constituir uma atrativa alternativa frente às fases sorventes investigadas em processos por extração em fase sólida (SPE) (LANÇAS, 2004; QUEIROZ et al., 2006; VAN PINXTEREN e POPP, 2009), o que, entretanto, vem sendo pouco explorado (BUCHELI et al., 1999; ZARPON et al., 2006). Nesse sentido, um considerável volume de pesquisa envolvendo argilominerais purificados nas formas naturais ou modificadas vem sendo realizado; contudo, com aplicações voltadas para espécies inorgânicas (AKTAS, 2005; AFZALI e MOSTAFAVI, 2008; DIAS FILHO e CARMO, 2006; RAJESH et al., 2008).

2.2.1 Argilominerais

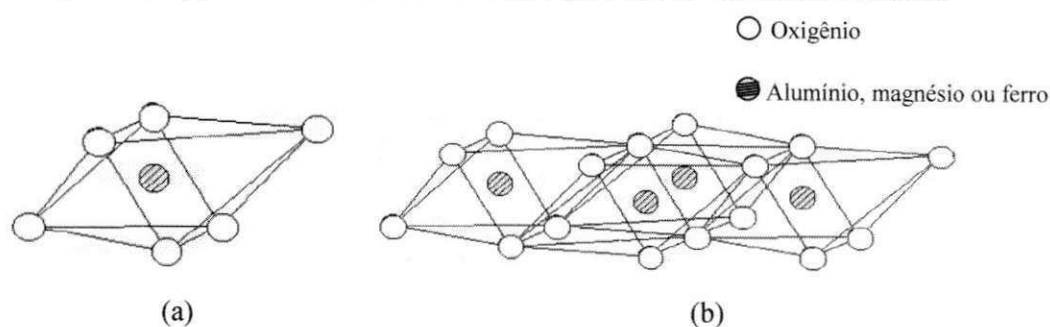
Segundo Moore e Reynolds (1989) citado por Sousa (2009) as camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraedros e octaedros. Na folha de tetraedros, Figura 2.1, o cátion dominante é o Si^{4+} , mas o Al^{3+} o substitui frequentemente e o Fe^{3+} ocasionalmente. A folha de octaedros, Figura 2.1 (a) e (b), pode ser vista como dois planos de oxigênios estreitamente empacotados com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Esses cátions são usualmente: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

Figura 2.1 – a) Arranjo tetraédrico de SiO_4 e b) Folha em arranjo hexagonal de tetraedros



Fonte: SANTOS (2007)

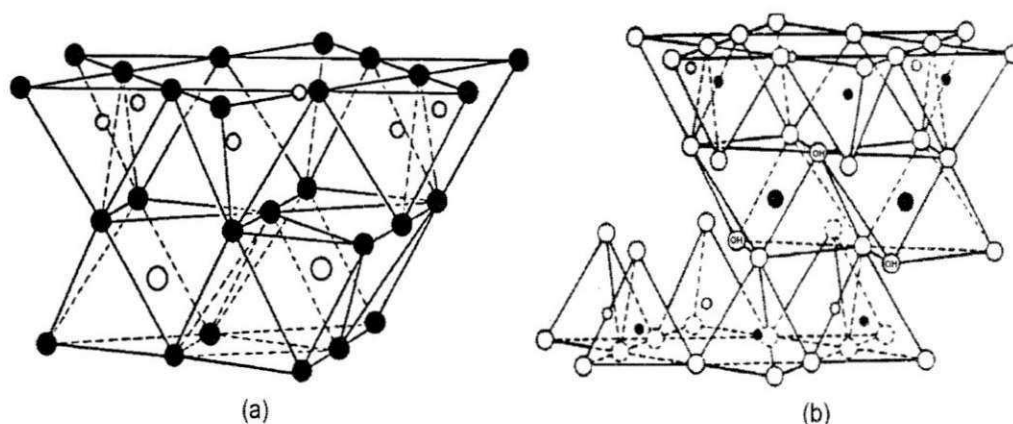
Figura 2.2 – (a) Unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas



Fonte: SANTOS (2007)

Os argilominerais são classificados em grupos baseado na sua composição química e organização estrutural. As estruturas cristalinas podem ser classificadas como sendo do tipo 1:1, ou seja, composta por uma folha de tetraedros unida a uma folha octaédrica pelo compartilhamento dos oxigênios comuns na estrutura e do tipo 2:1 no qual estão presentes duas folhas tetraédricas que estão unidas com uma folha octaédrica central, conforme a Figura 2.3 e a Tabela 2.1 a seguir (AGUIAR et al., 2002) e (COELHO et al., 2007).

Figura 2.3 – Representação da estrutura básica de um argilomineral com estrutura do tipo (a) 1:1 e (b) 2:1



Fonte: Adaptada de (AGUIAR et al. 2002)

Os cátions sob condições adequadas podem ser substituídos isomorficamente, sendo a substituição parcial do Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica e cátion Al^{3+} da folha octaédrica parcialmente pelas espécies Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e por vezes, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} . Essas substituições isomórficas são responsáveis pelo excesso de cargas

elétricas negativas nas camadas da superfície. Isto origina a presença de íons de compensação na região interlamelar.

De acordo com Bujdák (2006) as camadas individuais dos argilominerais possuem uma carga de superfície negativa, a qual é a soma das cargas variáveis e permanentes. A carga variável ocorre nas extremidades das camadas de argila e são geralmente dos grupos hidroxilas, que exibem propriedades ácido/base. A carga permanente é devido à presença, das substituições isomórficas não-equivalentes dos átomos centrais nas folhas octaédrica e/ou tetraédrica.

Tabela 2.1 – Classificação dos argilominerais com estrutura 1:1 e 2:1

Estrutura	Classificação geral	Grupo	Argilomineral
1:1	Silicatos em camadas ou lamelares	Caulinita-serpentinias	Caulinitas, haloisitas Crisotila, lizardita, antigorita
2:1		Micas hidratadas	Moscovita – ilita, Glauconita, Paragonita Celadonita, Flogopita Biotita – lediquita Lepidomelana
	Silicatos em cadeia ou fibrosos	Esmectitas ou Montmorilonitas – Saponita	Montmorilonita, beidelita, nontronita Saponita, hectorita salconita. Bentonita
		Vermiculitas	Vermiculita
		Paligorsquita Sepiolita	Pirofilita, Paligorsquita, Sepiolita, Talco
		Pirofilita-talco	Pirofilitas, Talco

Fonte: Adaptada de SANTOS (1975)

As principais características que tem grande influência para aplicações tecnológicas e uso industrial dos argilominerais são: área de superfície, cargas e composição química; capacidade de troca catiônica (CTC) e de adsorção.

A área específica em argilominerais é avaliada normalmente através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção - dessorção na temperatura do N₂ líquido. Dessa forma, é possível acompanhar as modificações texturais ocorridas nos sólidos com o equacionamento adequado dado. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é função da quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, à temperatura constante (AGUIAR et al., 2002).

As camadas individuais dos argilominerais possuem uma carga de superfície negativa, a qual é a soma das cargas variáveis e permanentes. A carga variável ocorre nas extremidades das camadas de argila e são geralmente dos grupos hidroxilas, que exibem propriedades ácido / base. A carga permanente é devido à presença, das substituições isomórficas não-equivalentes dos átomos centrais na folhas octaédrica e / ou tetraédrica (BUJDÁK, 2006).

Em geral existem seis tipos de sítios ativos que são importantes para as interações de moléculas orgânicas na superfície de argilas. Estes são sítios de substituição isomórfica, hidrofóbicos, bordas quebradas, superfície hidroxilada, superfície neutra de siloxano, cátions metálicos ocupando sítios de troca catiônica e moléculas de águas em torno de cátions trocáveis (HUSSIN et al., 2011).

Cátions trocáveis estão em equilíbrio com a superfície negativa das partículas de argila. As forças de atração eletrostáticas diminuem com a distância entre as cargas dos sítios opostas. Assim, as distâncias entre locais carregados negativamente e cátions carregados positivamente são tão curtas quanto possível, considerando-se as forças opostas, que são influenciados pelo tamanho e forma catiônica, energia de hidratação e o potencial osmótico, etc (BUJDÁK, 2006).

Para a utilização das argilas em processos industriais é importante e indispensável uma identificação completa do tipo de argila e de suas propriedades, uma vez que as propriedades do produto final estão interligadas à característica inicial da matéria-prima.

A capacidade de troca catiônica de um aluminossilicato é a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H₃O⁺ com as cargas nestas ligações quebradas. Para

neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais (AGUIAR et al., 2002).

Segundo Aguiar et al. (2002) a afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material.

A capacidade de troca iônica representa uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem poderosamente sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. Podem-se modificar as propriedades plásticas e outras em uma argila pela permuta do íon adsorvido. Os íons trocáveis podem ser orgânicos e inorgânicos. A Tabela 2.2 mostra a variação da capacidade de troca alguns argilominerais (SOUZA SANTOS, 1975).

A diferença na CTC deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na intercâmara, em virtude da carga negativa presente no sítio do íon Al^{3+} hexacoordenado, enquanto na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa (AGUIAR et al., 2002).

A capacidade de troca catiônica dos argilominerais pode ser determinada por uma variedade de métodos estabelecidos (CATANI e PEREZ, 1965; MENEZES et al., 2008 ; BORTOLUZZI et al., 2009). A escolha da técnica depende da magnitude da CTC esperado, a natureza dos cátions de compensação da carga, bem como a quantidade disponível de amostra. Alguns métodos são entediantes e implicam incertezas teóricas e dificuldades práticas. É difícil recomendar um método universal para argilominerais (BERGAYA et al. 2006).

Anualmente, milhões de toneladas de argilas são usadas em uma grande aplicação na indústria que variam desde cerâmica tradicional, construção civil, revestimento cerâmico (MENEZES et al., 2003; MOTTA et al., 1993) a novos materiais com o uso tecnológico tais como: fluidos de perfuração, adsorventes, agentes clarificante de óleos, catalizadores e suporte catalizadores, agentes gelificantes de tinta e etc (AMORIM et al., 2005; HARVEY e LAGALY, 2006; COELHO et al., 2007).

Tabela 2.2 – Variação da capacidade de troca de alguns argilominerais

Argilomineral	CTC (meq/100g de argila)
Caulinita	3 - 15
Haloisita – 2H ₂ O	5 -10
Haloisita – 4H ₂ O	10 – 40
Ilita ou Clorita	10 – 40
Sepiolita ou paligosquita	20 – 35
Esmectita	80 -150
Montmorilonita	80 – 200
Vermiculita	100 - 150

Fonte: (AGUIAR et al., 2002).

2.2.2 Paligosquita

Paligosquita ou atapulgita são termos sinônimos e se referem a um mesmo argilomineral, porém o Comitê Internacional de Nomenclatura adotou preferencialmente o nome paligosquita como o mais aceito pela comunidade científica. No entanto, o termo atapulgita é ainda bastante usado, principalmente, comercialmente, (MURRAY, 2006).

2.2.2.1 Características estruturais e morfológicas

Segundo Post e Crawford (2007) a paligosquita é um argilomineral lamelar hidratado de hábito fibroso, sendo um filossilicato 2:1 que apresenta uma estrutura cristalina porosa, na qual é constituída por camada em forma de fitas com duas camadas tetraédricas ligadas por uma camada octaédrica central por meio de oxigênios comuns formando uma estrutura fibrosa. Ou seja, os oxigênios basais do ápice das folhas tetraédricas são invertidos periodicamente com respeito às bases tetraédricas, enquanto, as folhas octaédricas possuem cátions periodicamente suspensos na sua esfera, cuja coordenação é completada com moléculas de água coordenadas. Das cinco posições octaédricas que existem na estrutura da paligosquita apenas quatro das posições estão

disponíveis, conseqüentemente a paligorsquita aparece como sendo um argilomineral intermediário entre dioctaédrico e trioctaédrico.

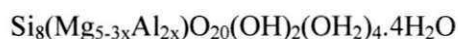
A paligorsquita tem como fórmula teórica:



que foi primeiramente proposto por Bradley (1940) de acordo com Zhang et al. (2010); Myriam et al. (1998); Barrios et al. (1995), González et al. (1989). Segundo González et al. (1989) no entanto, a composição química destes minerais de argila varia dentro de certos limites de acordo com a sua origem. Importantes quantidades de Al^{3+} pode substituir Mg^{2+} na folha octaédrica.

Além do Al^{3+} outros cátions podem substituir Mg^{2+} , embora menos extensiva. A presença de cátions trivalentes em posições octaédricas cria um excesso de carga positiva que é compensada por vagas, com uma vaga por dois íons trivalentes. A composição química da paligorsquita é, portanto, caracterizada pela razão cátion divalente/trivalente e, varia de acordo com a origem da amostra (MIFSUD et al., 1978). Diferenças na proporção do cátion divalente/trivalente também afetará a proporção de íons trivalentes localizadas nas extremidades e no interior da folha octaédrica, e levam a diferenças na química, física e comportamento, e especialmente a resposta à lixiviação ácida, segundo Corma et al. (1987).

Desta forma, dependendo do grau de substituição isomórfica, a paligorsquita pode ser rica em magnésio ou rica em alumínio e a fórmula ideal seria:



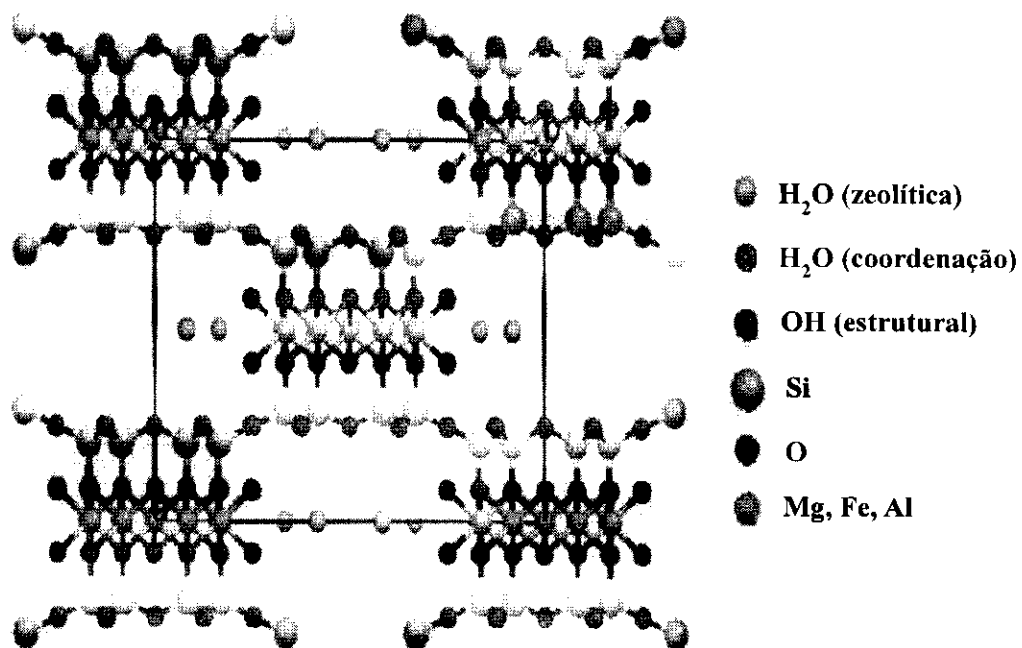
Esta fórmula mostra que a paligorsquita contém três formas de água na sua estrutura: em que H_2O , (OH_2) , e (OH) representam água zeolítica, água coordenada e água estrutural respectivamente, como mostra a Figura 2.4 (CHEN et al. 2011).

Cada unidade do cristal de paligorsquita normalmente contém oito moléculas de água. Sendo que quatro moléculas estão coordenadas ao extremo da folha octaédrica a íons de magnésio como o cristal de água e as outras quatro moléculas de água zeolítica interagem fracamente nos canais abertos. Quando a água zeolítica é removida, cada canal tem uma seção transversal livre estimada em aproximadamente de 0,37 por 0,64 nm paralela ao eixo longo (HADEN e SCHWINT, 1967; CASES et al., 1991).

Devido a sua morfologia estrutural e textural, este argilomineral apresenta uma capacidade de adsorção relativamente grande que é principalmente controlada por dois fatores: a superfície da fibra mineral e os canais zeolíticos semelhantes aos existentes ao longo das fibras do argilomineral. A superfície da fibra do argilomineral contém grupos

silanóis, átomos de oxigênio superficiais e águas estruturais (muitas vezes referida como OH₂ para distingui-lo de H₂O zeolítica), juntamente com as ligações quebradas estas características permitem que as moléculas orgânicas e os cátions interajam com a superfície do argilomineral. Os canais zeolíticos permitem a troca de cátions de metais M⁺ e M²⁺, assim como complexos de cátions pequenos tais como (NH₄)⁺. Algumas moléculas orgânicas não conseguem penetrar os canais dos argilominerais fibrosos, porque a princípio supõe-se que estas são muito grandes e, portanto, não devem ser envolvidas em reações de troca. No entanto, alguns trabalhos têm sugerido que moléculas orgânicas grandes podem entrar nos canais (KREKELER e GUGGENHEIM, 2008).

Figura 2.4 – Estrutura do cristal da paligorsquita



Fonte: Chen et al. (2011)

Segundo Zhang et al. (2010) devido a sua grande superfície específica e capacidade de troca catiônica moderada e boas propriedades reológicas e de adsorção a paligorsquita tem sido amplamente utilizada em várias aplicações incluindo a sua capacidade de ser adsorvente de resíduos animais, transportadora de drogas, agente descorante, suporte de catalisador, adsorvente de metal pesado e corante, bem como reforço de polímeros (BERGAYA, 2008; CHEN et al., 2007; MIAO et al., 2007;

ZHANG et al., 2004; XUE et al., 2006), lamas de perfuração, operadoras agrícola, absorventes de chão industrial, absorventes de caixa de gato, suporte de catalisador, gelificação em agentes de tintas, adesivos e cosméticos, reforçando a carga em borrachas e plásticos e assim por diante) embora aqueles relacionados à proteção do ambiente sejam muito mais escassos (ÁLVAREZ-AYUSO e GARCÍA-SANCHEZ, 2007; GAN et al., 2009).

Em pesquisas realizadas Shuali et al (2011) mostraram que as moléculas de corante índigo são grande com uma parte hidrofóbica e que pode ser incorporado dentro da sepiolite, alterando a estabilidade térmica da sepiolita. Com base nestes resultados, foi sugerido uma nova terminologia para a porosidade estrutural, a qual difere canais e poros: o termo "poro" é atribuído a espaços vagos ao longo do cristal de argila (abordado por unidades TOT invertido e aberto nas extremidades), enquanto o termo "canal" é atribuída a vagas nas bordas quebradas do cristal de argila.

2.2.2.2 Origem e ocorrências dos depósitos de paligorsquita

A paligorsquita foi descoberta originalmente em 1861 na União Soviética, na série palygorsk nos montes Urais ao qual recebeu esse nome de paligorsquita. Lapparent em 1935 deu o nome de atapulgita a uma “terra fuller” encontrada em Attapulgis na Geórgia, Estado Unidos, e Mormoiron, França, por achar que essa espécie de argilomineral era diferente da paligorsquita. Huggins et al. (1962) confirmaram a identidade estrutural dos dois argilominerais e se tratavam de uma mesma espécie de argilomineral (HADEN e SCHWINT, 1967; LUZ et al., 1988).

Os Estados Unidos é um grande produtor deste argilomineral, com destaque para os Estados da Flórida e Geórgia. Em 2002 o país produziu 253 mil t de paligorsquita, com uma queda de 15% em relação ao ano de 2001. Entretanto a estatística americana de produção de paligorsquita é geralmente incluída na produção total das argilas classificadas como terra fuller, que alcança cerca de 2,7 milhões t por ano. Os principais usos do argilomineral nos EUA são: carreador de fertilizante, absorvente de óleos e graxas, carreador de pesticida, produtos de gesso, lama de perfuração, tinta, alimentação animal, aplicações têxteis, clarificação e descoramento de óleos e graxas, revestimento de piso cerâmico etc (LUZ e ALMEIDA, 2008).

Na China a paligorsquiita é extraída proximo da fronteira entre a província de Anhui e a províncias de Jiangsu. Os depósitos são produto da alteração de uma cinza de

basalto. O Serviço Geológico da China estima que existam mais de 200 milhões de toneladas de reservas. Os depósitos variam em espessura entre 3 e 6 m. O argilomineral dominante é a paligorsquita com pequenas quantidades de esmectita, quartzo e dolomita. Em Mingguang na província de Anhui, a paligorsquita ocorre imediatamente sob um basalto. Nas imediações do Xuyi na província de Jiangsu, é muito próximo da superfície e está recoberta por uma camada delgada de esmectita (MURRAY, 2006).

No Senegal a paligorsquita é extraída perto da cidade de Theis, que é cerca de 100 quilômetros a leste de Dakar a capital desse país. O argilomineral recobre um depósito de fosfato de alumínio que também é extraído. Sendo o argilomineral principal é a paligorsquita, juntamente com pequenas quantidades de quartzo, dolomite, sílex, e sepiolite que é extraído, processado e transportado para Dakar, onde é carregado em navios oceânicos e enviado principalmente para a Europa.

A Espanha também produz e exporta o argilomineral tendo destaque os depósitos localizados na província de Cáceres na região centro-oeste do país, mas se destaca como o maior produtor de argilas sepiolite no mundo (MURRAY, 2006).

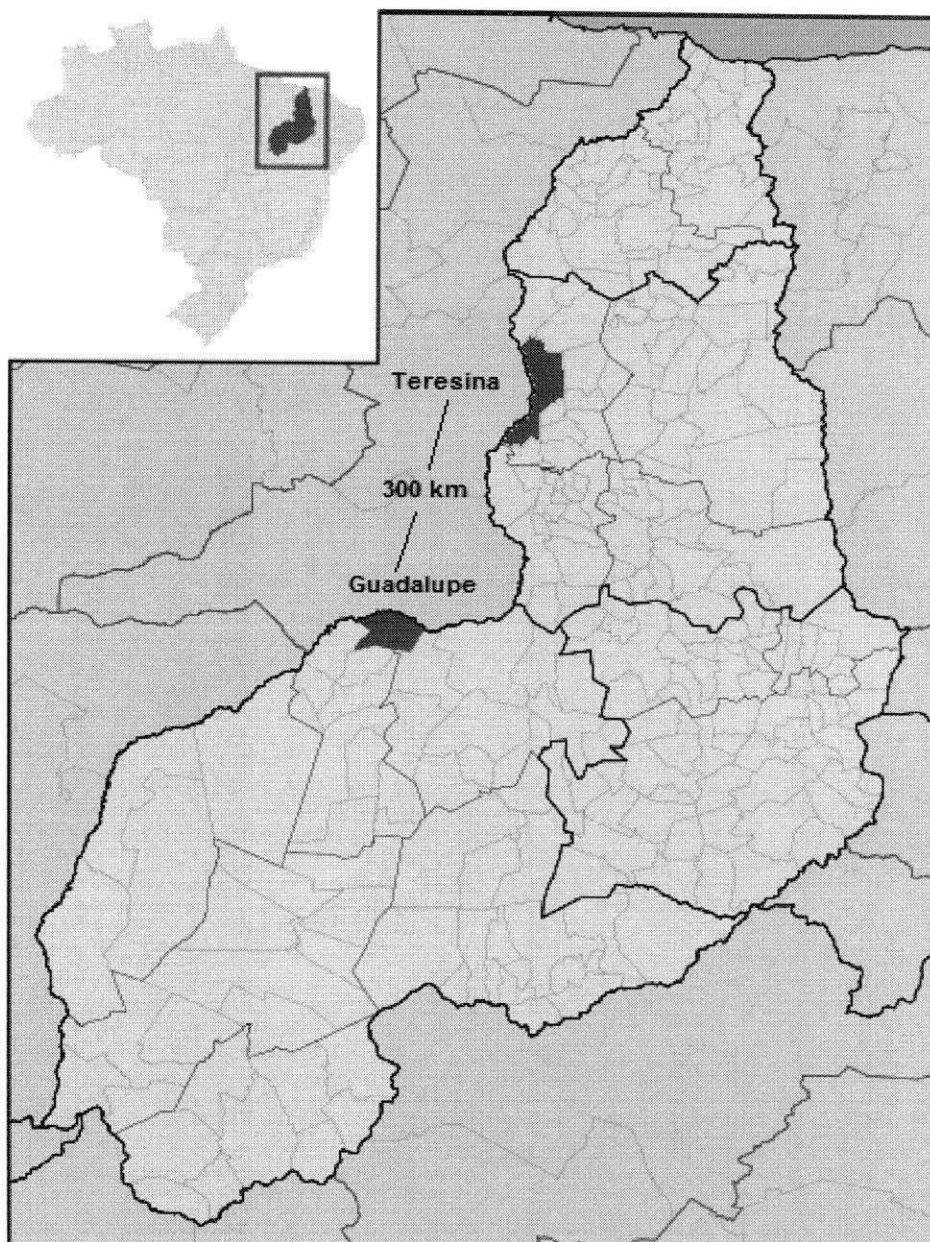
No Brasil os principais depósitos de paligorsquita estão situados na região Nordeste no município de Guadalupe, Estado do Piauí, localizado na mesorregião sudoeste a cerca de 300 km de Teresina, a capital do Estado, conforme mostra a Figura 2.5 (LUZ e ALMEIDA, 2008).

As reservas de paligorsquita estão distribuídas por uma área aproximada de 70 km², em corpos que alcançam mais de 500 m de comprimento e espessuras de até 17 m.

Já foram realizados vários trabalhos de pesquisa visando o desenvolvimento de processos que permitam o aproveitamento da paligorsquita de Guadalupe - PI, para diferentes usos industriais, tais como perfuração de poços, descoramento de óleos vegetais, minerais e animais e indústria farmacêutica (ALMEIDA (1994); ALMEIDA e CHAVES (1995); LUZ et al. (1988); PEREIRA NETO et al. (1993)) cujos resultados obtidos são promissores. No entanto, até julho de 2004, a produção comercial de paligorsquita, no Piauí, era considerada muito pequena.

Segundo Cavalcanti e Bezerra (1992), em todas as ocorrências de paligorsquita estudadas no município de Guadalupe-PI, os minerais de argila presentes são paligorsquita, caulinita, esmectita, illita e clorita, com predomínio de paligorsquita seguido de caulinita. Embora a paligorsquita e sepiolita ocorram normalmente associadas, por serem dois minerais similares, os estudos geológicos, até então desenvolvidos em Guadalupe, não registraram a presença da sepiolita.

Figura 2.5 – Mapa de localização do município de Guadalupe-PI



Fonte: Adaptada - [http://pt.wikipedia.org/wiki/Guadalupe_\(Piauí\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Guadalupe_(Piauí))

2.2.2.3 Principais aplicações

Devido à morfologia das fibras, o comprimento e tamanho das partículas, área superficial, porosidade e quando tratada termicamente, possibilita a paligorsquita uma grande variedade de aplicações tais como:

↳ Fluido de perfuração – devido possuir uma alta viscosidade de gelificação tixotrópica a paligorsquita é usada como agente construtor de suspensão na perfuração de poços de petróleo e gás. Apresenta uma alta estabilidade na presença de salmoura e eletrólitos (em contraste com a bentonita), estes argilominerais são favorecidos para este uso (MURRAY, 2006; BALTAR et al., 2009).

↳ Cat litter – a tradução mais aproximada dessa expressão norte-americana é “granulado sanitário para gatos”; existem outras formas da mesma expressão: “pet litter”; “pet absorbent”; “pet waste”; “animal pad”; “animal absorbent”. Estes são exemplos não de uma argila especial, mas de um uso especial e curioso de argilas industriais. Um número de requisitos é necessário para a argila de preenchimento da bandeja para toalete dos gatos, tais como: volume elevado de líquido absorvido; densidade aparente e dimensões grandes das partículas ou grãos; não levantar poeira; controle de cheiros e odores e, principalmente, ser aceita pelo gato. A paligorsquita devido a sua elevada capacidade de adsorção e portanto de fazer um excelente material granular é usada como cat litter. O tamanho das partículas granulares usadas é geralmente variam de malha entre 16/30 ou 20/40 para adsorver os resíduos do felino e conter os odores desagradáveis durante vários dias. Assim, argila deve possuir elevado poder de absorção, não somente para absorver todo o volume de urina como também para desidratar as fezes, e em consequência, os odores são reduzidos e o crescimento bacteriano inibido temporariamente (MURRAY, 2006; COELHO et al., 2007).

↳ Transportador agrícolas – Os grânulos da paligorsquita fornecem uma liberação bastante lenta, no qual o produto químico permanece ativo durante a germinação e crescimento inicial da planta. Os produtos químicos específicos são misturados com as partículas granulares da argila e são colocadas no solo com a semente (MURRAY, 2006).

↳ Tintas – Tanto a paligorsquita quanto a sepiolita são usadas para substituir espessantes orgânicos de tintas de emulsão, pois além serem mais baratos, apresentam um filme mais insensível a água, uma melhor retenção da cor em lavagem devido a isolubilidade do espessante de argila. A mistura complexa de produtos químicos e

compostos de pigmentos que constituem um sistema da tinta tende a flocular outros minerais utilizados como auxiliares de suspensão. Além disso, estes argilominerais atuam como estabilizadores de emulsão que servem como colóides protetores, melhorando a propriedade de laminação, reduz o brilho e sendo útil em tintas acabamento fosco (MURRAY, 2006).

↳ Suporte catalíticos – Paligorsquita é em especial um bom suporte de catalisador pois está prontamente em sistemas disponível, devido o catalisador não estar firmemente ligado a superfície desse argilomineral, portanto, é libertado. A área de superfície elevada, resistência mecânica e estabilidade térmica são atributos positivos na sua utilização como suportes de catalisadores (MURRAY, 2006).

↳ Cerâmica – devido ao comprimento das fibras, a paligorsquita é utilizada em algumas formulações cerâmicas para promover uma elevada resistência verde e seco. Além disso, pequenas adições da argilas ball clay pode promover a força e a liberação mais rápida de água em sanitários e em cerâmica branca melhorar a força verde (MURRAY, 2006).

↳ Cosméticos – Muitas formulações cosméticas são misturas de diversos compostos químicos com a paligorsquita mantidos em suspensão. Esta argila, devido à sua elevada absorção de água e de óleo, é usada como máscaras de beleza para limpeza facial, servindo também como um agente adesivo e de proteção, porque adere à pele formando uma película protetora. Nas películas protetora é utilizada para dar um maior opacidade da pele, eliminar o brilho e encobrir imperfeições (MURRAY, 2006).

↳ Argilas clarificantes de óleo – A paligorsquita natural é uma terra clarificante usada para clarificar óleo de automóvel, além de óleos comestível. Sua ação como agente clarificante é mais eficaz quando ativadas com ácido, porém torna-se mais cara em relação as argilas clarificantes naturais. Pode ser utilizada para a adsorção seletiva de compostos orgânicos, tais como nitritos, cetonas e outros hidrocarbonetos (MURRAY, 2006).

↳ Solos contaminados: A paligorsquita aparece como uma modificação efetiva para imobilizar metais em solos contaminados, devido a liberação do Mg da camada octaédrica. O magnésio por ser um cátion permutável é conhecido por diminuir a estabilidade de agregados e melhorar a dispersividade das frações de argila do solo. (SINGER E NEAMAN, 2011). Em pesquisas realizadas por Shirvani et al. (2006a e 2006b) os autores consideram que afinidade, quantidade e taxa de retenção de metais

pesados por constituintes do solo podem influenciar bastante a mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados em ambientes de solo.

2.2.3 Ativação das argilas

2.2.3.1 Ativação ácida

O comportamento físico-químico dos argilominerais em geral é regido pela extensão e natureza da sua superfície externa que pode ser modificada por meio de tratamentos adequados, podendo ser classificados como (1) modificação física (tratamento térmico ou microondas), que envolve a alteração da composição química e da estrutura cristalina pelo efeito da alta temperatura, (2) modificação química que é dada geralmente pela alteração da estrutura e da superfície de grupos funcional e (3) pilarização que envolve modificação química e física da estrutura do argilomineral para aumentar capacidade de adsorção ou para criar espaços que incentivem a adsorção de íons específicos (HUSSIN et al., 2011). Para o tratamento por via ácida são geralmente utilizados os ácidos sulfúrico e clorídrico. O ataque ácido modifica a estrutura dos materiais argilosos. A ativação promove uma dissolução parcial da argila e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por H^+ , seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e, subsequente, lixiviação dos cátions estruturais (FOLETTTO et al., 2001).

Segundo Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009) as propriedades estruturais das argilas naturais são modificadas pelos métodos de ativação ácida, produzindo materiais com áreas superficiais maiores, maior acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica. Tais tratamentos causam a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}) por H^+ e fazem com que cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} das folhas octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos SiO_4 intactos. Esse processo geralmente aumenta a área superficial de argilas brutas em até cinco vezes, e também a sua acidez, junto com a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas cristalinas.

De acordo com Zhang et al. (2010) na paligorsquita, a ativação ácida pode eliminar as impurezas, alterar sua composição, gerar mais grupos ativos OH^- em sua superfície, aumentar a sua área de superfície e volume de poros, bem como o número de sítios de adsorção pela desagregação de partículas da paligorsquita (MYRIAM et al.,

1998). Os autores acrescentam que a ativação ácida permite na paligorsquita otimizar a capacidade de adsorção da argila em diversas áreas, como na poluição da água e catálise na síntese de estruturas porosas utilizadas como catalisadores em que são adsorvidas ou depositados elementos ativos. Tanto os silicatos naturais quanto os sólidos obtidos após a sua ativação ácida são usados como adsorventes, descontaminantes, desodorantes e catalisadores ou suportes de catalisadores.

Boudriche et al. (2011) considera que o tratamento ácido da argila irá produzir mudanças na natureza e no número de sítios ativos. Estes sítios ácidos e a extensão da área de superfície são fundamentalmente responsáveis pela atividade de propriedades físico-químicas da superfície de argila. Por conseguinte, a avaliação da modificação das propriedades de superfície de argila, assim como as propriedades químicas, morfológicas e energia de superfície, essenciais para explicar e compreender o comportamento dos materiais em uma determinada aplicação.

2.2.3.2 Ativação térmica

A modificação ou ativação térmica desempenha um papel importante para potencializar as propriedades adsorptivas, devido os efeitos da alta temperatura provocar mudanças na estrutura cristalina e composição química do argilomineral. Além de que dependendo da temperatura de tratamento algumas propriedades físico-químicas tais como o tamanho da partícula, capacidade de troca catiônica, área superficial específica, acidez superficial e propriedades catalíticas podem ser alteradas consideravelmente (HUSSIN et al., 2011).

Segundo Luz et al. (1988) uma ativação térmica entre 200°C e 400°C poderá promover uma desidratação e/ou desidroxilação da paligorsquita, aumentando a superfície e capacidade de adsorção, o que é muito benéfico para melhorar o poder decolorante da argila, este, segundo Grim (1968), está relacionado com a presença de H_3O^+ e Al^{+3} como cátions trocáveis.

Para Chen et al. (2011) o tratamento térmico é um método comum para melhorar a capacidade de adsorção de paligorsquita. Diferentes tipos de água localizadas em túneis intracristalinos podem ser seletivamente removidos por calcinação a uma temperatura diferente, a qual muda correspondentemente a estrutura de poros e propriedades superficiais. Assim, o tratamento térmico tem uma influência sobre a área

de superfície específica de paligorsquita, que é um indicador muito importante para julgar a capacidade de adsorção do adsorvente.

2.3 Adsorção

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido), chamados adsorbato, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. A teoria da adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Na mistura, há um composto que está diluído na fase fluida, e um sólido, o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto ou íon que está diluído se difunde indo da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do material sólido segundo Silva (2005).

De acordo com Silva Filho et al. (2010) a busca por materiais que possuam capacidade de adsorção de espécies poluentes do meio ambiente, que podem estar presentes em meio aquoso ou não-aquoso tem aumentado substancialmente. Dentre as espécies poluentes preocupantes ambientalmente, encontram-se os metais pesados, pesticidas, corantes, ânions inorgânicos, como os solventes, por exemplo.

Os autores acrescentam que os materiais procurados para estes fins são obtidos de acordo com a finalidade a ser empregada. Para a remoção de metais pesados é necessário que os materiais possuam centros básicos em sua superfície, pois com isto, este material passa a ter a capacidade de remover os metais que são centros ácidos, sendo o processo de adsorção, uma reação ácido-base (AIROLDI, 2005). Os materiais mais empregados para este fim podem ser: de natureza inorgânica como: óxidos (ARAKAKI et al. 2007), silicatos e argilas (FONSECA et al., 2003 e 2006), fosfatos (SILVA FILHO et al., 2006) e de natureza orgânica como: celulose (MELO et al., 2009) e quitosana (MACHADO et al., 2009), dentre outros.

Diversos fatores influenciam no processo de adsorção. Um dos fatores a ser observado é a velocidade de agitação: melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa. Outro fator a ser considerado é a temperatura: na maioria dos sistemas um aumento da temperatura implica em uma diminuição da quantidade adsorvida, o que significa que a adsorção é geralmente exotérmica. O tamanho da partícula também deve ser estudado como uma variável: quanto menor o

tamanho das partículas, maior é a superfície de contato e maior a adsorção, contudo as propriedades e as características estruturais e morfológicas têm se mostrado mais relevantes no estudo do processo (HOMEM, 2001).

Para Teixeira et al. (2001) citado por Silva (2011) o processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvido. A adsorção física, também denominada adsorção de Van der Waals, é causada por forças fracas entre o adsorvente e as espécies adsorvidas entre as moléculas. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorbato com energia quase tão alta quanto a de formação de ligações químicas.

As principais diferenças entre os tipos de adsorções são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Principais diferenças entre as adsorções físicas e químicas

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons.
Calor de adsorção = 2-6 kJ/mol	Calor de adsorção = 10-200 kJ/mol
Formação de multicamadas	Formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Teixeira et al. 2001

2.3.1 Isotermas de adsorção

Segundo Kickelbick (2007) citado por Silva (2011) a adsorção é geralmente investigada através da construção de isotermas de adsorção. Elas dão informações sobre a extensão e natureza do adsorvente, o meio de suspensão e as propriedades físico-químicas do sistema. As isotermas de adsorção são obtidas através da quantidade de um gás adsorvido em função da pressão ou concentração, a uma dada temperatura. No caso de um gás, a forma da isoterma revela a estrutura de poros do adsorvente e o processo de adsorção e dessorção.

As isotermas podem ser representadas por modelos na forma de equações simples que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida, destacando-se os modelos de Freundlich e de Langmuir como os mais representativos na maioria dos processos.

2.3.1.1 Isotermas de Langmuir

Segundo Zhang (2008) a isoterma de Langmuir é talvez a mais conhecida de todas as isotérmicas, por ser muitas vezes aplicada em sistema sólido/líquido para descrever a adsorção saturada de monocamada. A isoterma considera que os sítios são idênticos, igualmente disponíveis energeticamente e que tem o mesmo potencial e não há interação das moléculas do adsorbato. A isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é representada pela Equação geral (2.1).

$$q = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.1)$$

Os valores de b e q_{max} podem ser determinados graficamente organizando a equação (2.1) da seguinte forma:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{b \cdot q_{max}} \quad (2.2)$$

A representação gráfica de C_e/q versus C_e é uma função linear onde o coeficiente angular é $1/q_{max}$ e o coeficiente linear é $1/q_{max} \cdot b$.

C_e é a concentração do adsorbato remanescente em solução no equilíbrio, “ q ” é a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_{max} é a quantidade máxima por grama de adsorbente, que depende do número de sítios de adsorção e, a intensidade depende da energia de interação e b é a constante de adsorção de Langmuir, que está relacionada com a energia de adsorção.

2.3.1.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) mostra que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas na qual se formam multicamadas, representado pela Equação geral (2.3) segundo Sheindorf (1981).

$$q = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Os valores de K_f e n podem ser determinados graficamente plotando $\log q$ versus $\log C_e$ ao rearranjar a Equação (2.3) da seguinte forma :

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

em que K_f é um indicador da capacidade de adsorção e $1/n$ é a intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície quando está na faixa de 0 a 1 segundo Silva (2011) apud Haghseresht et al. (1998); Liu et al. (2010) para o valor de $1/n$ abaixo de 1 sugere que o modelo segue a isoterma de Langmuir, enquanto $1/n$ acima de 1 é uma indicação de que o processo ocorre por cooperação de adsorção. K_f e $1/n$ podem ser obtidos pelo intercepto e inclinação do gráfico de $\ln q$ contra $\ln C_e$.

A aplicabilidade dos dois modelos, Langmuir e Freundlich, foi estudada nos trabalhos de Wu et al. (2007), Srasra e Srasra (2010), Chen et al. (2007) e vários outros pesquisadores, que visam remover metais pesados utilizando a argila paligorsquita. Nestes trabalhos os dados experimentais obtidos foram bem descritos ora pelo modelo de Langmuir ora pelo modelo de Freundlich

2.3.2 Estudo cinético em processos adsorptivos

De acordo com Brum (2010) os estudos cinéticos são importantes para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Nesta situação, a quantidade de poluente que está sendo adsorvida está em equilíbrio com a quantidade que está sendo desorvida.

Para investigar o mecanismo de adsorção e o melhor modelo ajustado aos dados experimentais foram utilizados dois modelos cinéticos descrito a seguir: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

A equação diferencial do modelo cinético de pseudo primeira ordem é expresso na Equação (2.5) (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.5)$$

Integrando a Equação (5) e rearranjando para a sua forma linear, obtém-se a Equação (2.6). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (2.6)$$

em que, q_e e q_t representam a quantidade do metal adsorvido em adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente e k_1 (h^{-1}) é a constante de velocidade. Os valores de q_e e k_1 podem ser obtidos pelo intercepto e inclinação do gráfico linear de $\log(q_e - q_t)$ versus t .

De acordo com Brum (2010) apud Ho (1995) e Ho e Mckay (1998) outro modelo cinético de adsorção muito utilizado é o de pseudo-segunda ordem que foi desenvolvida recentemente.

A equação diferencial (2.7) do modelo é expressa da seguinte forma:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2.7)$$

Ao Integrar a Equação (2.7) e rearranjando para a sua forma linear obtém-se a Equação 2.8.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.8)$$

onde, q_e e q_t representam a quantidade do metal adsorvido em adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente e k_2 ($\text{g}(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem. Os valores de q_e e k_2 podem ser calculados a partir da inclinação e do intercepto do gráfico linear de t/q_t versus t .

Segundo Silva (2011) no modelo de difusão intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963) é possível identificar a fase que domina o sistema de adsorção do adsorvente. O modelo é controlado por três etapas:

1. Etapa linear – inicia com uma rápida difusão na superfície externa da partícula, ou seja, adsorção instantânea;
2. Etapa limitante – começa com estágio de adsorção contínua, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante;
3. Etapa de equilíbrio final – inicia no equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução bem como uma menor disponibilidade dos sítios ativos para a adsorção;

O modelo de difusão intrapartícula é descrito pela Equação (2.9):

$$q = k_{id} t^{0.5} \quad (2.9)$$

em que, k_{id} ($\text{mg}(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})$) é a constante de difusão intrapartícula. De acordo com a equação, plota-se q versus $t^{0.5}$ deve ser uma reta com uma inclinação k_{id} .

2.4 Ativações ácida e térmica em paligorsquita

Abdul-Latif e Weaver (1969) ativaram com ácido clorídrico argilas nas condições: paligorsquita - 5 N (60,0°C; 70,3°C; 80,1°C; 91,2°C), 2,5 N (70,3°C) e sepiolita - 1 N (30,5°C) em vários intervalos de tempo. A reação encontrada foi de

primeira ordem em relação aos metais alumínio, magnésio e ferro na argila e também à concentração de ácido clorídrico. A velocidade de reação do Mg foi constante e maior que a do Fe, que foi maior que a do Al. Cerca de um terço dos cátions octaédricos são estranhos, sugerindo que apenas três das cinco posições octaédricas são preenchidas. A velocidade da reação constante de Mg na sepiolita é cerca de 240 vezes maior do que para paligorsquita. Isto pode ser uma indicação de que na sepiolita a modificação química é menos estável do que na paligorsquita. As energias de ativação do Mg, Al e Fe na paligorsquita foram encontradas como sendo a mesma e igual a cerca de 18,4 kcal. mol⁻¹. Os tratamentos com ácidos na paligorsquita lixiviaram parcialmente os íons de magnésio. A difração de raios X mostrou um aumento no espaçamento em 1,05 nm, o que sugere que alguma parte da paligorsquita foi reconstituída.

Singer (1976) estudou a dissolução de duas paligorsquita australianas relativamente puras em ácido diluído. Para as paligorsquitas os cátions, Si⁺⁴ e Mg⁺² foram liberados em relação ao ácido adicionado. A taxa de liberação de Si, com a adição de ácido foi igual a 0,66 μmol/Si por cada μmol de H⁺ adicionado em ambas as paligorsquitas, em relação ao Mg⁺² foram 1,2 μmol, para Al⁺³ foi 0,47 μmol. Na paligorsquita o Mg⁺² foi liberado para a solução em relação ao Si⁺⁴ e Fe⁺³, sendo preferencialmente liberado em solução sobre Al⁺³ sugerindo uma menor estabilidade em paligorsquitas Mg⁺² e Fe⁺³ comparado com outras variedades ricas em Al⁺³. A energia livre de formação de um das paligorsquita foi estimada como igual a -1143,7 kcal / mol.

Corma et al. (1987) avaliaram a lixiviação de duas paligorsquita com diferentes teores de alumínio octaédricos com HCl a 20°–70°C. A concentração do ácido variou no intervalo 0,05– 6 mol.l⁻¹. Utilizando 4–500 g g⁻¹ na razão de líquido para sólido. A lixiviação ácida foi de 60% e não provocou alterações estruturais nos cátions octaédricos ou amorfização das amostras. Nas bases da seletividade da extração de Mg²⁺, Fe³⁺ e Al⁺³ verificou-se que a maioria das posições da borda octaédrica são ocupadas por Mg²⁺, às vezes, por Fe³⁺ e praticamente nenhum Al⁺³.

González et al. (1989) compararam a textura da paligorsquita após a lixiviação com ácido. A lixiviação ácida foi feita com agitação constante e aquecimento sob refluxo durante 1 hora com HCl a 2 mol. L⁻¹ e resultou em um aumento da área superficial de 138–399 m²/g, devido a uma dissolução parcial (aproximadamente 50%) da folha octaédrica e da criação da microporosidade. Esta microporosidade desaparece quando a sílica gerada por lixiviação for removida. A área de superfície também

diminuiu de 399-214 m² g⁻¹ e a diminuição do volume dos poros foi de 0,538– 0,507 cm³ g⁻¹.

González et al. (1989) pesquisaram a evolução estrutural e textural de duas paligorsquitas da Espanha: uma rica em magnésio e outra rica em alumínio, ativadas com o ácido clorídrico em diferentes concentrações (1, 2, 3, 4 e 6 mol. L⁻¹). A ativação máxima foi obtida em ambos os casos com uma concentração de 2 mol. L⁻¹ HCl. A ativação foi muito mais elevada na paligorsquita rica em magnésio, que é submetida a uma maior dissolução da sua folha octaédrica, bem como uma alteração mais extensa da sua estrutura e um aumento maior na criação de microporos, devido a uma maior lixiviação dos cátions Mg²⁺.

Barrios et al. (1995) estudaram a ativação ácida da paligorsquita de Bercimuel (Segóvia, Espanha) com soluções 1.0, 3.0, 5.0 e 7.0 mol. L⁻¹ de HCl por 1 hora sob refluxo. O tratamento com ácido levou a remoção dos cátions octaédricos de Mg²⁺, Al²⁺ e a formação de sílica amorfa a partir da folha tetraédrica. Um importante aumento na área superficial específica foi observada durante o tratamento, atingindo um máximo de 286 m² g⁻¹ na amostra tratada com 5,0 mol. L⁻¹ de HCl. As sílicas obtidas após os tratamentos mantêm a morfologia fibrosa da paligorsquita natural. Nenhuma criação de microporosidade foi observada durante o tratamento.

Myriam et al. (1998) estudaram as modificações estruturais e texturais da paligorsquita e da sepiolita tratadas com ácido. A Sepiolita de Mara (Zaragoza, Espanha) e a paligorsquita de Attapulgis (Geórgia, EUA) foram ativadas com diferentes concentrações de soluções de HCl (0,5, 1, 3, 5, 7 e 9 mol. L⁻¹) em ebulição sob refluxo, por 1 hora. O ataque ácido resultou em uma dissolução progressiva da camada octaédrica desses silicatos. O conteúdo da sílica aumentou e os cátions da camada octaédrica (Al, Mg e Fe) diminuíram com a intensidade do ataque ácido. Em ambos os casos foi obtida sílica livre e fibrosa. A sepiolita foi destruída mais rapidamente do que a paligorsquita nas condições utilizadas por causa de sua composição com magnésio e também pelo maior tamanho de seus microcanais estruturais. O crescimento máximo em área superficial específica foi obtida para sepiolita para concentrações menores que 3 mol. L⁻¹ e para a paligorsquita 9 mol. L⁻¹. A limpeza e desagregação das partículas e o aumento do número de microporos foram responsáveis por esse aumento na área superficial específica.

Zhang et al. (2010) investigaram os efeitos da ativação de ácidos sobre a composição química, área superficial e estrutura porosa da paligorsquita de Xuyi

(Jiangsu, China). As amostras da argila foram ativadas com os ácidos HCl (1, 2, 4, 6, 8 e 12 mol. L⁻¹); H₂SO₄: (0,1, 0,2, 0,5, 1,6, 2,3 e 3 mol. L⁻¹); H₃PO₄ (0,2, 0,5, 1,6, 2,3, 3 e 3,6 mol. L⁻¹) à 80 °C por 4 h. Foi estudado em detalhes a influência das concentrações e dos tipo de ácido sobre a composição química, as isothermas de adsorção e dessorção a 77 K, a distribuição do tamanho dos poros da área de superfície e o volume dos poros. A maioria dos componentes da paligorsquita diminuem com a crescente concentração de ácido exceto para Si e Ti. O ácido HCl mostra uma maior atividade de ativação e o seu efeito sobre a dissolução dos componentes da paligorsquita é maior do que no H₂SO₄ e H₃PO₄. Verificou-se que 3 mol L⁻¹ de H₃PO₄ é o ativador mais eficiente para aumentar o número de microporos na paligorsquita, enquanto que 12 mol L⁻¹ do HCl é mais adequado para aumentar o número de meso e macroporos. A concentração e o tipo do ácido têm grande influência sobre a área de superfície e volume de poros. O HCl foi o ácido mais eficaz em aumentar a área externa da superfície e o volume de mesoporos da paligorsquita, já o ácido H₃PO₄ foi mais adequado para melhorar a superfície microporosa e o volume.

Perraki e Orfanoudaki (2008) investigaram as mudanças estruturais causadas pelo tratamento térmico em uma sepiolita. Os resultados indicaram que o aumento da temperatura ocasiona os processos de desidratação e desidroxilação que resultam em mudanças estruturais e texturais. O resultado da curva DTG mostrou quatro picos intensos a cerca de 100, 300, 650 e 800 °C, com uma perda de massa de 9,85; 2,6; 1,96 e 2,16%, respectivamente. Sendo o pico mais intenso a 100°C atribuído à perda de água livre adsorvida na superfície e nos canais. O pico em 300°C foi atribuído à perda de metade da água coordenada ao metal da folha octaédrica seguida de modificações estruturais (transformação da sepiolita dihidratada). Outra parte da água de coordenação é liberada próxima a 650 °C causando a desidratação. Em 800 °C ocorre a desidroxilação dos grupos hidroxilas coordenados octaedricamente e a formação de uma fase amorfa chamada "meta-sepiolita". O pico exotérmico a 850 °C na curva de DTA corresponde a recristalização da fase desidroxilada e a formação de enstatita (MgSiO₃). Todos esses eventos foram confirmados por outras técnicas como o espectro de DRX, com a diminuição e o desaparecimento das principais reflexões. No infravermelho com o desaparecimento das bandas referente a grupos OH de água e o surgimento de novos estiramentos referente a Si – O e Si – O – Si da formação da enstatita.

Srasra e Srasra (2008) investigaram o efeito de tratamento térmico sobre a superfície e as propriedades texturais de paligorsquitas ácido-ativadas. As amostras

foram aquecidos às temperaturas necessárias (150° C, 350° C, 550° C e 750°C) durante quatro horas. A análise química, Difração de raios X, análise térmica e as propriedades texturais foram avaliadas com base na adsorção de nitrogênio para amostras diferentes. As amostras apresentaram um deslocamento das curvas DTA máxima a temperaturas baixas, com o aumento de ácido tratando tempo. A perda de peso observada entre 300-900° C foi cerca de metade do valor observado para o mineral não tratada ao longo do mesmo intervalo de temperatura. No aquecimento, as moléculas de água são removidos causando alterações na área superficial BET e da porosidade. a modificação como uma função da temperatura varia com as amostras. No entanto, a 750 ° C, uma diminuição notável da superfície área, a qual é atribuída ao encerramento do mesoporosidade, foi observada para todas as amostras.

2.5 Adsorção de espécies poluentes utilizando paligorsquita

Shirvani et al. (2006a e 2006b) verificaram o comportamento de sorção na paligorsquita para chumbo, cobre, zinco e cádmio, a fim de considerar a sua aplicação para remediar solos contaminados com estes metais. Os dados foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir que descreveu bem os processos de sorção e apresentaram os valores máximos de sorção de 37,2 mg/g para o chumbo, 17,4 mg/g de cobre, 7,11 mg/g de zinco e 5,83 mg/g para o cádmio, a pH 5-6. Além disso, o efeito da alteração paligorsquita em solo de mineração altamente poluídos foi estudada por meio de extrações e estudos de coluna de lixiviação. As concentrações dos metais solúveis, bem como as concentrações de metais facilmente extraíveis foram fortemente reduzidas em concentrações de paligorsquita aplicado ao solo (1, 2, 4%), ainda que a maior redução obtida foi com dose de 4%. Os estudos de coluna, também apresentaram uma redução elevada na lixiviação de metais pesados (50% para o chumbo e 59% para o cobre, 52% de zinco e 66% de cádmio) quando uma dose de 4% paligorsquita foi aplicada.

Álvarez-Ayuso e García-Sanchez (2007) estudaram a remoção de cádmio em paligorsquita natural com o objetivo de avaliar seu uso em sistemas de purificação de água. Usando um intervalo de tempo (0,5–48 h), a concentração de $Cd_{inicial}$ (5–150 mg / l ou 0,044–1,34 mmol l⁻¹), força iônica ($[Ca^{2+}]$: 0–0,1 mol l⁻¹), pH (3-7) e massa da argila (1–20 g L⁻¹) a remoção de Cd foi avaliada. A sorção de Cd na paligorsquita foi um processo rápido, com o equilíbrio sendo alcançado na primeira meia hora de interação. O processo foi descrito pelo modelo de Langmuir e deu

uma sorção máxima de Cd de $4,54 \text{ mg g}^{-1}$. O valor da capacidade de adsorção foi muito afetado pelo pH e pela força iônica. A sorção de Cd diminuiu com a diminuição do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ especialmente em concentrações de prótons semelhantes aos do Cd, em que a competição por sítios de carga variável (grupos silanóis na superfície da paligorsquita) pareciam ser importantes. Altas concentrações de eletrólitos concorrentes também diminuiu significativamente (cerca de 60%) a quantidade de Cd adsorvido, sugerindo uma grande contribuição da substituição de cátions trocáveis na remoção de metais na paligorsquita. O aumento da massa da argila provocou um aumento de remoção de Cd; valores de remoção na faixa de 85–45% foram obtidos para as concentrações de $\text{Cd}_{\text{inicial}}$ de $10\text{--}150 \text{ mg l}^{-1}$ ($0,089\text{--}1,34 \text{ mmol l}^{-1}$) quando uma quantidade de paligorsquita de 20 g l^{-1} foi empregada.

Chen et al. (2007) ativaram paligorsquitas com HCl em várias concentrações (2, 4, 6, 8, e 12 mol L^{-1}) a 20°C por 2 h. Após as caracterizações das argilas por DRX, FTIR, BET, os autores avaliaram os efeitos do tempo de contato, dosagens do adsorvente e pH de suspensão sobre as capacidades de adsorção do Cu^{2+} na paligorsquita ativada 12 mol L^{-1} . Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção de paligorsquita ativadas aumentou com o aumento da concentração de HCl e a capacidade máxima de adsorção foi de $32,24 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cu^{2+} obtido na concentração de 12 mol L^{-1} HCl. As variações no espectro de IV e pH da solução após a adsorção Cu^{2+} confirmaram a quantidade de numerosos grupos silanóis (Si–OH) originado pelo tratamento com ácido e que foram os principais responsáveis pela adsorção de Cu^{2+} em paligorsquita ativada com ácido. Os estudos cinéticos indicaram que o mecanismo de adsorção de Cu^{2+} na argila paligorsquita ativada com ácido segue o modelo cinética de uma reação de pseudo-segunda ordem com uma contribuição relativamente pequena de difusão no filme. Dados do equilíbrio se ajustaram bem com modelo da isoterma de Freundlich em relação ao modelo da isoterma de Langmuir, indicando que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas da paligorsquita ativada com ácido. Estudos apresentados de adsorção-dessorção mostraram que a paligorsquita ativada outros sais de cobre inorgânicos, tais como CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 .

Wang e Chen (2007) utilizaram uma argila paligorsquita natural para a remoção de Pb^{2+} a partir de soluções aquosas para tempos de contato diferentes, pH de suspensão, e quantidades e tamanhos de partículas de argila paligorsquita foram investigados. As variações do valor de pH de Pb^{2+} em soluções paligorsquita natural do processo de adsorção foram determinadas. Estudos cinéticos revelaram que a adsorção

de Pb^{2+} em argila paligorskita envolvia processos rápidos e lentos. Verificou-se que os mecanismos de adsorção seguiam uma cinética de pseudo segunda ordem com uma contribuição significativa de difusão no filme. As isotermas de adsorção foram descritos por meio das isotermas de Langmuir e Freundlich e o modelo Langmuir representa o processo de adsorção melhor do que o modelo de Freundlich. A capacidade máxima de adsorção de Pb^{2+} para paligorskita natural foi de $104,28 \text{ mg g}^{-1}$.

Wu et al. (2007) estudaram a sorção de Th^{+4} em função do pH, força iônica, temperatura, quantidade da paligorskita e concentração Th^{+4} sob condições ambiente. Os resultados indicaram que a sorção de Th^{+4} pela paligorskita foi fortemente afetada pela elevação do pH, e fracamente dependente da força iônica. A sorção de Th^{+4} foi dominada pela superfície de complexação, apesar da troca iônica, também, contribuir para esta adsorção. A sorção de Th^{+4} aumentou com o acréscimo da temperatura do sistema. A entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e a energia livre de Gibbs (ΔG) foram calculadas a partir dos dados de sorção dependente da temperatura. Os resultados indicaram que a sorção de Th^{+4} pela paligorskita foi um processo espontâneo. A histerese da sorção-dessorção indicou que a adsorção de Th^{+4} era irreversível, e que o Th^{+4} adsorvido na paligorskita era difícil de ser desorvido da fase sólida para fase líquida.

Qiaohui et al (2009) pesquisaram o efeito do pH, força iônica, temperatura e de substâncias húmicas sobre a sorção de Ni^{2+} na paligorskita-Na. Os resultados indicaram que a sorção de Ni^{2+} é fortemente dependente da força iônica em $pH < 8$, e independente da força iônica em $pH > 8$. Os resultados dos testes de desorção de Ni^{2+} revelam que híbridos de ácidos húmicos vinculados a paligorskita indicam que a sorção é reversível em pH 6,0. A presença de ácidos húmicos diminui a sorção de Ni^{2+} em $pH > 7$. A sorção de Ni^{2+} na paligorskita-Na aumenta com o acréscimo da temperatura. As variáveis termodinâmicas (ΔH , ΔS , ΔG) são calculadas a partir das isotermas de sorção que são dependentes da temperatura. Os resultados sugerem que o processo de sorção do Ni^{2+} na paligorskita é espontâneo e endotérmico.

Niu et al. (2009) investigaram a ação da paligorskita na remoção de UO_2^{2+} de soluções aquosas, devido à sua forte capacidade de adsorção. A amostra da paligorskita foi caracterizada por espectros de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X e titulação ácido-base. A presença de ácidos húmicos aumentou a sorção de UO_2^{2+} sobre a paligorskita, obviamente devido à forte complexação dos ácidos húmicos com UO_2^{2+} na superfície da paligorskita. A sorção de

UO_2^{2+} sobre paligorsquita foi dominada, principalmente, por troca iônica ou por complexação da esfera exterior a valores baixos de pH, e por complexação da esfera interna em pH elevado. Os resultados indicaram que a paligorsquita era um material adequado para a pré-concentração e solidificação de UO_2^{2+} a partir de grandes volumes de soluções por causa de sua carga negativa na superfície.

Srasra e Srasra (2010) estudaram as modificações da paligorsquita Tunísia sobre tratamento com HCl e investigaram a capacidade da paligorsquita natural e paligorsquita tratada com ácido para adsorver íons de metais pesados. Análise química, difração de raios X, infravermelho, método MAS-RMN, área superficial e superfície de carga da paligorsquita tratada com HCl têm sido relatados. Foi estabelecido que a lixiviação ácida à temperatura de refluxo resultou num aumento da quantidade de Mg, Fe e Al extraídos e na área de superfície $59,7-437 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para amostras de HCl a 2 M $59,7-360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para amostras de HCl a 4M, devido a uma dissolução da folha octaédrica e a criação de mesoporosidade. O RMN forneceu informações sobre estudos das mudanças que ocorrem na estrutura do mineral. Durante o tratamento ácido da estrutura da argila é progressivamente transformado em sílica amorfa (Essencialmente para as amostras tratadas por HCl 4M durante 10 h e HCl 2M durante 35 h). A Paligorsquita natural e as amostras ativadas foram aplicadas como adsorventes para a remoção de Cd^{2+} a partir de soluções aquosas. Os efeitos de vários parâmetros experimentais foram investigados. As isotermas de adsorção de paligorsquitas ativadas para Cd^{2+} pode ser descrito pelo modelo de Freundlich. As amostras ativadas com ácido mostraram uma alta capacidade de adsorção de Cd^{2+} do que a paligorsquita natural. A retenção de Cd^{2+} pela paligorsquita ocorre predominantemente por comportamentos específicos de adsorção.

He et al. (2011) pesquisaram a remoção de íons de cobalto a partir de soluções aquosas por paligorsquita. O efeito do pH, tempo de dispersão, força iônica, temperatura e concentração inicial do metal sobre a adsorção de Co^{2+} para paligorsquita foi investigada. A adsorção de Co^{2+} foi um processo rápido que seguiu a cinética de pseudo segunda ordem. Este processo pode ser descrito pelo modelo de Langmuir e deu um máximo Co^{2+} capacidade de adsorção de $8,88 \text{ mg g}^{-1}$, a 35°C . A adsorção foi dependente de pH e foi influenciado pela força iônica. O mecanismo de adsorção envolvia principalmente esfera complexação interna, com contribuições menores da troca de íons estruturais Mg^{2+} .

Gan et al. (2009) avaliaram o potencial de ativação térmica de uma paligorsquita de origem chinesa para a remoção de fosfato em solução aquosa, variando as temperaturas de calcinação entre 100 a 1000°C por 2 horas. Os resultados mostraram que a ativação térmica aumenta a capacidade de adsorção de fosfato e atinge um valor máximo de adsorção na paligorsquita calcinada a 700°C. Segundo os autores a justificativa é devido as grandes mudanças físico-químicas ocorridas na estrutura cristalina. O íon Al^{3+} ocupa tanto os sítios em camadas octaédrica quanto tetraédrica e o cátion Fe^{2+} tendem a ocupar o interior de sítios em camadas octaédricas. Sendo que as principais mudanças ocorrem em temperaturas acima de 400°C com o rompimento das ligações Al-O-Si, e a estrutura sofre distorção quando as ligações dos grupos hidroxilas são quebradas acima de 600°C. Quando a paligorsquita é calcinada em temperatura acima de 700°C os grupos OH são perdidos e os átomos de alumínio e ferro são ativados e expostos à superfície, resultando no aumento da afinidade para os ânions fosfatos e eles parecem fornecer sítios energéticos para adsorção por causa da condição favorável para o ferro e precipitação de fosfato de alumínio.

Bu et al. (2011) avaliaram as propriedades de adsorção da paligorsquita natural e a paligorsquita modificada termicamente para remoção do azul de metileno a partir de solução aquosa. Os efeitos da calcinação da temperatura, a concentração inicial de azul de metileno e o valor do pH na remoção de azul de metileno foram avaliados. Os resultados mostram que a estrutura de paligorsquita foi destruída gradualmente com aumento da temperatura de calcinação, e a capacidade de adsorção do paligorsquita pode ser melhorada por modificação térmica em gamas de temperatura adequada. As isotérmicas e dos dados cinéticos de adsorção de azul de metileno da paligorsquita modificada termicamente foram estudados pelo modelo Freundlich e do modelo de pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Chen et al. (2011) ativaram termicamente a paligorsquita e avaliou a sua capacidade para a remoção de um corante catiônico azul de metileno. As quantidades físicas, incluindo a capacidade de troca catiônica das amostras ativadas, a variação de pH durante o processo de adsorção e da concentração de íons metálicos no sobrenadante foram também medidos. Os resultados mostram que a capacidade de adsorção do tratado termicamente amostra aumenta com a temperatura e atinge o máximo em 700 °C, e, em seguida, diminui com o ulterior o aumento da temperatura. Em geral com o aumento da temperatura calcinado, a tendência de variação do a capacidade de adsorção das amostras ativadas por corante é concordante com a da CEC. Os resultados dos íons

metálicos lixiviado a partir do adsorvente demonstrar a quantidade de lixiviação de íons divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+}) em todas as amostras são significativamente mais elevadas do que a de univalente (Na^+ , K^+) e íons trivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+}). Além disso, a tendência a mudar de uma quantidade de lixiviação de íons divalentes, com o aumento da temperatura é consistente com que a capacidade de adsorção das amostras tratadas termicamente se a solução de corante é ácida, neutra ou alcalina. A lixiviação dos íons divalentes deve ser o principal fator a influenciar a capacidade de adsorção paligorsquita ativada termicamente para o azul de metileno.

Chen et al (2012) estudaram o comportamento de argilas paligorsquitas tratados termicamente na adsorção para o alaranjado de metila em solução aquosa. Os resultados de adsorção revelam que uma maior temperatura de calcinação ajuda a melhorar o desempenho de remoção do alaranjado de metila na paligorsquita. As isotermas de adsorção mostraram que praticamente não há adsorção em concentrações baixas, mas há um aumento linear quando a concentração do corante é superior a um determinado valor. Um ponto mais baixo é observado para uma mudança há 700° na amostra tratada em comparação com a amostra natural. Tanto os estudos teóricos e experimentais sugerem que a adsorção do corante para tratamento térmico de argila paligorsquita é controlada por dois mecanismos: para amostras tratadas a temperaturas mais baixas ($<300^\circ C$), a ligação de hidrogênio entre os grupos de oxigênio-SO₃ - (Grupos característicos do corante) e H⁺ da águas zeolíticas e de coordenação. Enquanto que para as amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas ($> 400^\circ C$), a interação eletrostática ocorre entre o corante e o Mg^{2+} através de complexos de na superfície negativamente carregada através de tratamento térmico torna-se argila paligorsquita dominante. Além disso, o último torna-se mais forte com o aumento da temperatura de calcinação, o que pode ser atribuído à formação de uma proporção mais elevada de complexos e mais forte carga negativa da superfície do adsorvente causada pela lixiviação de mais íons metálicos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram apresentados os materiais utilizados na pesquisa, as técnicas para caracterização da argila, os tratamentos químicos e térmicos bem como os procedimentos operacionais para a realização dos ensaios.

A pesquisa foi realizada na Universidade Federal do Piauí – UFPI no LIMAV (Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados) na cidade de Teresina – PI.

3.1 Materiais e reagentes

Foi utilizado neste trabalho o argilomineral paligorsquita proveniente da cidade de Guadalupe – Piauí, fornecida pela empresa ITAOESTE.

Foram usados os seguintes reagentes de grau analítico e sem purificação prévia:

- ✓ Ácido Clorídrico HCl, 35% P.A – VETEC
- ✓ Ácido Sulfúrico H₂SO₄, 95% – VETEC
- ✓ Hidróxido de sódio NaOH, 97 % – VETEC
- ✓ Nitrato de chumbo Pb(NO₃)₂ P.A – DINÂMICA
- ✓ Água deionizada

3.2 Metodologia

3.2.1 Etapa I: Mapeamento e seleção das amostras

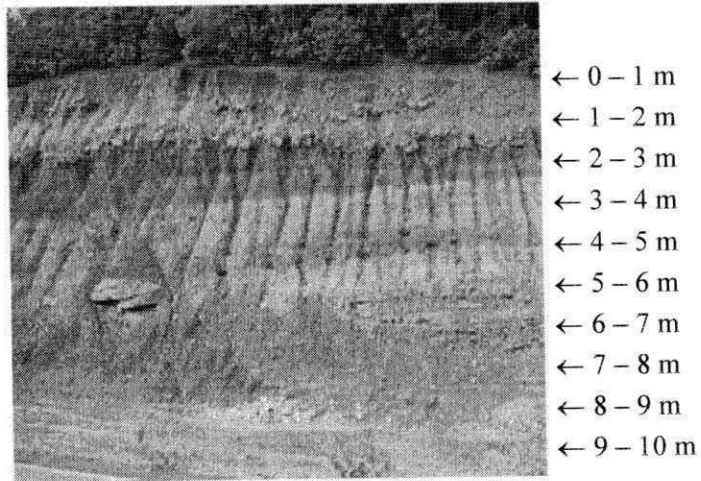
As amostras de paligorsquitas utilizadas neste estudo são provenientes de uma área na cidade de Guadalupe – PI, localizada a cerca de 300 km da capital do Estado.

Para o presente estudo, foram realizados 10 furos, dentro de uma área, para a amostragem, de maneira que fossem representativas aos diferentes tipos de depósitos conhecidos na região. As amostras das argilas foram coletadas com uma perfuração a trado de 10 m realizados em 5 dias, com profundidade variando de 0 até 10 m dependendo do furo, como mostra a Figura 3.1.

Nesta perfuração foi utilizado um trado motorizado, como mostra a Figura 3.2, que possibilitou uma maior velocidade, isso facilitou o avanço da perfuração e,

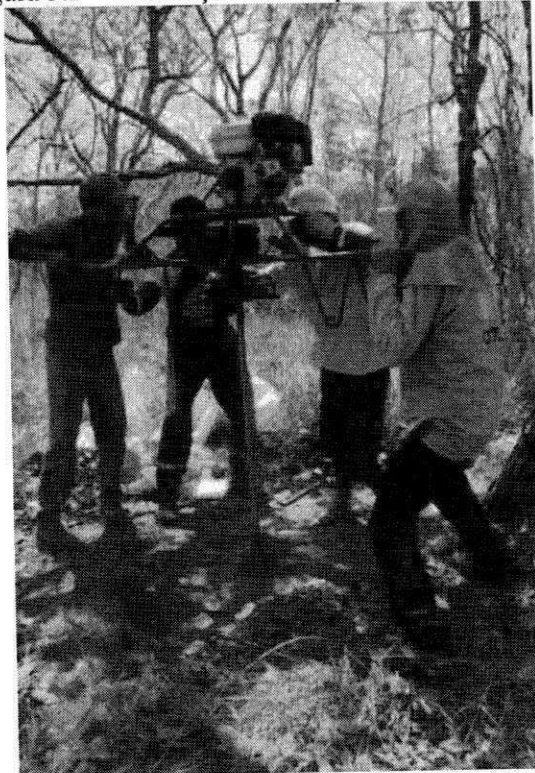
consequentemente, um menor tempo das operações do processo. As perfurações a trado atingiram até 10 metros.

Figura 3.1 – Esquema do perfil do solo perfurado para coleta



Fonte: Pfaltzgraff et al. (2010)

Figura 3.2 – Perfuração a trado para coleta de argila



Fonte: Arquivo pessoal

A broca tem diâmetros variados, geralmente, os furos começam com diâmetros maiores, diminuindo à medida que se penetra no solo para facilitar a penetração. Ela pode ser afiada, no entanto, isso não impede os desmoronamentos que podem contaminar os intervalos. A perfuração a trado é utilizada para solos, sedimentos e rochas moles. Em rochas duras se usa sondagem rotativa, obtendo-se testemunhos (cilindros de rochas) ou amostras de calha (fragmentos das rochas).

Algumas estruturas sedimentares primárias (estratificações, laminações) não ficam preservadas na perfuração a trado, face à pressão exercida.

Após a perfuração uma quantidade ideal para analisar a amostra foi de 2 kg. Realizou-se o processo de quarteamento do material. Ao reduzir uma amostra pelo processo de quarteamento obtêm-se uma amostra uniforme que fornece informações da massa ou conjunto.

Foram coletadas, no total, 72 (setenta e duas) amostras buscando identificar e selecionar os pontos com presença da argila paligorsquita.

Após a coleta foi criada uma simbologia para cada amostra. A simbologia consta da letra F (que significa a palavra furo) seguida de 4 (quatro) números. Os dois primeiros números indicam o furo e dois últimos mostram a profundidade da amostra extraída, por exemplo: **F0134**: Furo 01 – amostra extraída na profundidade de 3 a 4 metros; **F0323**: Furo 03 – amostra extraída na profundidade de 2 a 3 metros.

3.2.2 Etapa II: Caracterização das amostras na forma “in natura”

Após o recebimento, as amostras foram secas a 70 ± 10 °C por 24 horas, em estufa, para eliminar o excesso de umidade, em seguida foram desagregadas com um moinho do tipo martelo e com pistilo e almofariz de porcelana, seguida de peneiramento até atingir a malha de 200 mesh.

Após esse procedimento todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios X – DRX, visando verificar a existência de minerais acessórios e de argilominerais no material em estudo.

A análise por difração de raios X permitiu verificar nas amostras analisadas o perfil cristalino, sendo observado dentre, as setenta e duas amostras, quais apresentavam alta cristalinidade, e tinham em sua estrutura a presença da argila. Também foi observado o pico cristalográfico destas amostras avaliando quais teriam uma intensidade

maior da argila paligorsquita em relação à reflexão do quartzo, o que sugeriu uma alta pureza na amostra, sendo também este um critério de seleção.

Com base nesses critérios, foi escolhida uma amostra, dentre todas as analisadas, por apresentar uma alta intensidade no pico cristalográfico da paligorsquita, e uma menor quantidade de quartzo, que é considerado como um contaminante, para ser ativada nos tratamentos propostos nesta pesquisa e para aplicação como adsorvente nos efluentes contaminados com chumbo.

Outras duas amostras foram escolhidas, contendo diferentes proporções de paligorsquita. Nessas amostras não foram realizados os tratamentos ácidos e térmicos propostos neste trabalho. O critério adotado para a escolha dessas amostras era o estudo da presença da paligorsquita em menor proporção em relação a outros argilominerais e interferentes presentes nas amostras coletadas, como caulinita e quartzo, respectivamente, no processo de adsorção do metal chumbo em efluentes.

As três amostras escolhidas nesta etapa foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, área superficial específica, capacidade de troca catiônica.

3.2.3 Etapa III: Tratamentos químicos e térmicos realizados na paligorsquita

Os tratamentos ácido e térmico realizados na paligorsquita objetivaram eliminar as impurezas, alterar sua composição, gerar mais grupos ativos OH⁻ em sua superfície, aumentar a sua área de superfície e volume de poros, bem como aumentar o número de sítios de adsorção.

3.2.3.1 Ativação ácida

O fluxograma da metodologia aplicada na ativação ácida é apresentando na Figura 3.3.

A ativação foi feita com os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄), e as condições de ataque foram:

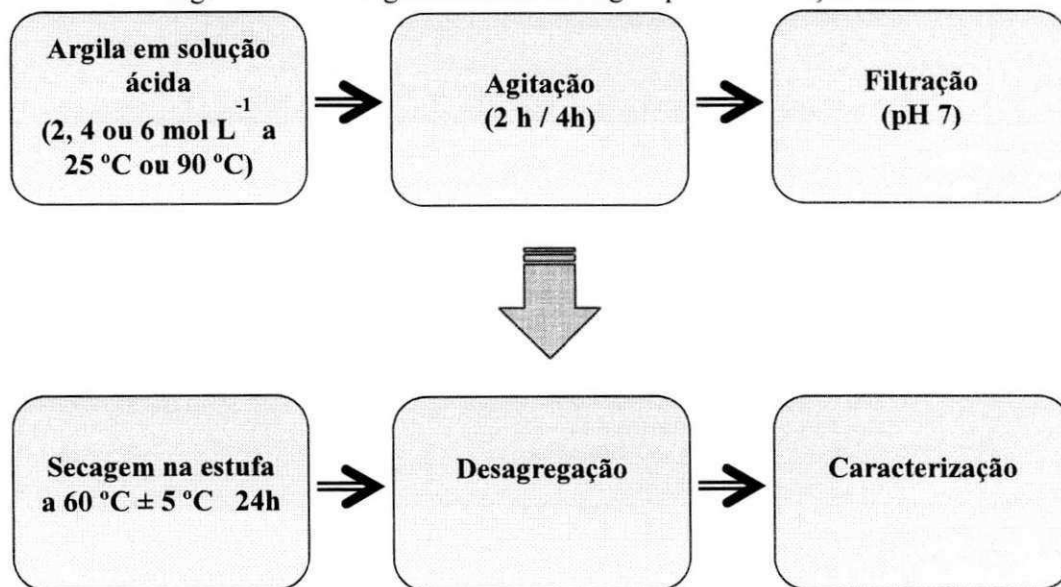
- * Temperatura (°C): 25 e 90.
- * Tempo (h): 2 e 4.
- * Concentração do ácido (mol L⁻¹): 2, 4 e 6.

* Relação massa de argila/volume da solução (g mL⁻¹): (1/100).

Inicialmente foram preparadas soluções aquosas do ácido clorídrico na concentração requerida. O ácido foi acrescentado à amostra da argila paligorsquita (seca e moída), que estava contida em um recipiente. Em seguida, a mistura foi agitada no tempo estimado. Após o tempo de reação, as misturas obtidas foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até que o pH dos filtrados ficasse em torno de 7,0. Os materiais obtidos foram secos em estufa a 60 °C ± 5 °C e após 24 h foram desagregados em almofariz manual e caracterizados. Esta mesma metodologia foi aplicada, também, para a ativação com ácido sulfúrico.

Para cada amostra ativada com ácido foi criado uma simbologia formada pela letra S ou C (S: ácido sulfúrico e C: ácido clorídrico), seguida, inicialmente, por dois números (temperatura), posteriormente de um número e da letra M (concentração do ácido), com um número final (tempo de reação), por exemplo: S252M2 – amostra ativada com ácido sulfúrico a 25°C na concentração de 2 mol L⁻¹ em 2 horas; C904M2 – amostra ativada com ácido clorídrico a 90°C na concentração de 4 mol L⁻¹ em 2 horas.

Figura 3.3 – Fluxograma da metodologia aplicada ativação ácida



Fonte: Arquivo pessoal

As condições operacionais: ácidos, concentrações, tempo e temperatura, utilizadas na ativação ácida da paligorsquita nesta pesquisa foram baseadas em estudos realizados com paligorsquitas por Abdul-Latif e Weaver (1969); Singer (1976); Corma

et al. (1987); González et al. (1989); Barrios et al. (1995); Myriam et al. (1998); Chen et al. (2007); Zhang et al. (2010).

3.2.3.2 Ativação térmica

As amostras da paligorsquita natural foram submetidas ao processo de calcinação em forno do tipo mufla, em condições atmosféricas, variando as temperaturas de 100°C, 300 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C por 24 horas com taxa de aquecimento constante (10°C min⁻¹). As amostras ativadas foram denominadas por: P100, P300, P500 e P700 e P900.

As temperaturas usadas na ativação térmica da paligorsquita nesta pesquisa foram baseadas em estudos realizadas com paligorsquitas por González et al. (1992); Srasra e Srasra (2008); Perraki e Orfanoudaki (2008); Gan et al. (2009); Bu et al. (2011); Chen et al. (2011); Chen et al. (2012); Boudriche et al. (2012).

3.2.4 Etapa IV: Caracterizações das amostras de paligorsquitas

3.2.4.1 Análise por difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cerâmicos. Sendo a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes nos materiais, permitindo acompanhar a evolução das fases e identificar sua estrutura cristalina.

As amostras foram analisadas no difratômetro de Raios X Shimadzu LABX XRD - 6000 com radiação CuK α , tensão de 30 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,02 e tempo por passo de 0,06 s, com velocidade de varredura de 2° min⁻¹, com ângulo percorrido de 5° a 75° com tempo total de exposição de 40 minutos.

Na avaliação dos espectros de difração de raios X foram utilizadas as fichas cristalográficas do programa PDF22003 - JCPDS – ICCD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data) números: 31-783 para paligorsquita, 85-794 para quartzo, 29-1488 para caulinita com grau de similaridade 90%, conforme apresentado no anexo I, para determinação das fases cristalina. Essa análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançado – LIMAV da UFPI.

Em algumas amostras que foram coletadas em profundidades maiores, dentro de um determinado furo, não foram realizadas, análise por difração de raios X, pois se percebeu que a partir de um determinado ponto não se identificava paligorsquita, por isso, analisou-se o último ponto do furo, onde foi verificada a ausência da argila em estudo.

Caso semelhante ocorreu, também, em amostras mais superficiais, com pequena profundidade. As amostras referentes a esses pontos apresentavam coloração semelhante ao solo, e provavelmente não havia ocorrência da argila paligorsquita. Desta forma, decidiu-se, começar a análise em amostras coletadas em profundidades maiores.

A partir dos dados obtidos pelos difratogramas de raios X, foram calculadas as cristalinidades das diferentes amostras pelas intensidades dos picos de difração (110, 200, 400). O desenvolvimento da cristalinidade foi alcançado analisando como 100% cristalina a amostra com maior intensidade de pico. A cristalinidade foi calculada pela Equação (3.1):

$$C_r = \frac{\Sigma I(110,200,400)}{I(100)} * 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde: $\Sigma I(110, 200, 400)$ é o somatório das intensidades dos picos analisados (110, 200, 400) e $I(100)$ é a intensidade máxima do suporte.

Com o cálculo da distância basal (d_{110}) é possível avaliar o efeito do tratamento ácido nas camadas octaédricas das argilas ativadas. A distância basal foi calculada pela lei de Bragg, Equação (3.2):

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde: λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro (ordem de difração), d à distância interplanar da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

3.2.4.2 Análise por fluorescência de raios X (FRX)

As análises de FRX foram determinadas por análise semiquantitativa em espectrômetro por fluorescência de raios X - (WDS), modelo BOL – FRX – 030. A amostra foi preparada por fusão na diluição de 1/10 e como fundente usou-se uma mistura de boratos de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{LiBO}_2$). Os resultados estão expressos em

porcentagem (%), calculados como óxidos e normalizados a 100%. Essa análise foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/RJ.

A análise de FRX foi realizada com o propósito de determinar os principais constituintes minerais presente nas amostras de paligorsquita e a partir desses dados, propor a fórmula química da paligorsquita usando como base para o cálculo as recomendações da literatura.

3.2.4.3 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi realizada usando pastilhas de KBr – brometo de potássio (na região de 4000 até 400 cm^{-1}) em espectrômetro Varian, 660 – IR. Um total de 96 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} foram utilizadas para obter uma boa relação sinal-ruído. Esta análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançado – LIMAV da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

Segundo Vilar (2007) apud Gomes (1988) 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.

3.2.4.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura após a metalização das amostras em ouro e paládio usando o microscópico JEOL T-300. Essa análise foi realizada pela Central Analítica – Instituto de Química da UNICAMP.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) buscou investigar a morfologia superficial da argila antes e após os tratamentos realizados.

3.2.4.5 Análise por área superficial Específica (BET)

A análise por área superficial específica objetivou estimar possíveis mudanças ocorridas na superfície da argila após os tratamentos realizados.

A área superficial foi determinada pelo método BET nas amostras de argila natural e tratadas, em equipamento de adsorção física de nitrogênio Quantachrome NOVA 4200na temperatura do nitrogênio líquido em ebulição. Essa análise foi realizada pela Central Analítica – Instituto de Química da UNICAMP.

3.2.4.6 Análise da capacidade de troca catiônica (CTC)

A metodologia utilizada para determinar a capacidade de troca catiônica das frações (< 2 µm) das amostras de paligorsquita pelo método azul de metileno foi realizada segundo Morales-Carrera (2008).

No procedimento realizado transferiu-se 0,5 g da argila previamente seca, desagregada e peneirada (0,075 mm) para um bequer. Neste acrescentou-se 50 mL de uma solução de pirofosfato de sódio a 2% sob agitação magnética durante 5 minutos. O pH da suspensão foi ajustado para 3,5 com uma solução de 1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico. A suspensão adicionou-se, em volumes de 10 em 10 mL, a solução de azul de metileno (AM) a 0,01 mol.L⁻¹ sob agitação durante 5 minutos até atingir o equilíbrio total da capacidade de troca catiônica da argila. O equilíbrio foi confirmado com ajuda de um bastão de vidro, colocou-se a gota da suspensão sobre o papel filtro quantitativa e observou-se a formação da gota conforme mostra a Figura 3.4. Esse procedimento foi repetido várias vezes até se obter o excesso da adsorção do corante na argila e isto foi confirmado com a formação de halo (raios) azul esverdeado em volta da gota sob o papel filtro.

Para confirmar se o ponto final da titulação foi atingido deixou-se a suspensão sob agitação por mais 5 minutos e observou se o halo da gota persistia. Após a reprodução do resultado da titulação pode-se quantificar o volume gasto de azul de metileno a 0,01 mol L⁻¹ por meio da equação (3.3):

$$CTC = \frac{V \cdot C_N \cdot 100}{M} \quad (3.3)$$

Onde:

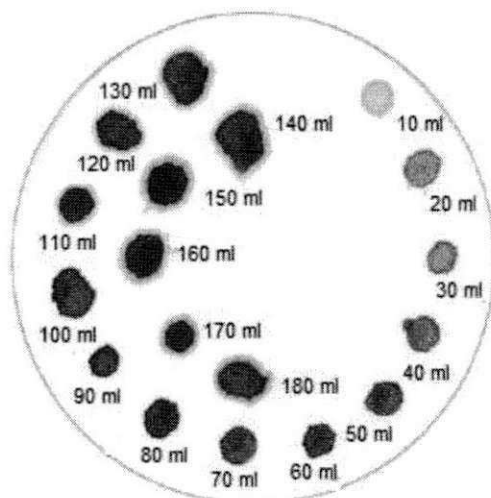
CTC = Capacidade de troca catiônica, expressa em meq de AM/100 g de argila.

V = Volume da solução de AM a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em mililitros gastos na titulação.

C_N = Concentração da solução AM.

M = Massa de argila em grama.

Figura 3.4 – Formação da gota na adsorção de azul de metileno



Fonte: Santos et al. (2006)

Este ensaio foi realizado em duplicadas mantendo as mesmas condições. Porém, se a variação de volume entre as duas titulações for maior que 3 mL, o ensaio deve ser repetido.

Esta análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançado – LIMAV da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

3.2.4.7 Análise por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises por Termogravimetria (TG) e de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) fornecem as mudanças de massa devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição na paligorsquita, além dos processos físicos e químicos envolvendo variação de energia. Essas análises foram realizadas em equipamento de termogravimetria modelo SDT Q600 em atmosfera de nitrogênio com fluxo dinâmico de $100,0 \text{ ml min}^{-1}$ e amostra com peso inicial de 8,73100 mg.

Esta análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançado – LIMAV da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

3.2.4.8 Análise de potencial zeta

O potencial zeta foi medido usando o equipamento MARK II – RANK BROTHERS. Onde as medida de mobilidades eletroforéticas das partículas foram convertidas em valores de potencial zeta em termos da equação Smoluchowski. Antes das medições, as amostras de atapulgita foram peneiradas em malha de 400 mesh e 0,004 g foi completamente dispersa em meio ionico, 40 mL de uma solução de KCl com concentração de 10^{-3} mol L⁻¹. As medidas foram realizadas paralelamente em triplicatas. Essa análise foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/RJ.

3.2.4.9 Análise por absorção atômica

Para análise do íon Pb²⁺ no espectrofotômetro de absorção atômica foram preparadas, inicialmente soluções-padrões do metal nas concentrações 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0 mg L⁻¹ objetivo era construir à curva de calibração do instrumento para as análises de amostras líquida do íon Pb²⁺. As condições operacionais utilizadas no espectrofotômetro de absorção atômica para determinação do chumbo são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Condições operacionais utilizadas na determinação de chumbo em espectrofotômetro de absorção atômica modelo VARIAN

Condições do aparelho	Chumbo
Comprimento de onda (nm)	217,0
Tempo de leitura (s)	0,5
Fluxo de acetileno (mL min ⁻¹)	13,50
Fluxo de ar (mL min ⁻¹)	20
Estequiometria de chama	Oxidante
Corrente da lâmpada (mA)	5,0

Fonte: Arquivo pessoal

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica – AA 240 FS, FRAPHITE TUBE ATOMIZER GTA, 120 VARIAN, no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançado – LIMAV da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

3.2.5 Etapa V: Ensaios de adsorção na paligorsquita

O estudo de adsorção do íon Pb²⁺ foi realizado pelo método de batelada. Os ensaios de adsorção foram realizados em diferentes tempos de contato, pH,

concentração inicial/temperatura e dosagem do adsorvente. O objetivo desta etapa era identificar as melhores condições operacionais para remoção do chumbo.

As condições de realização da adsorção do íon Pb^{2+} foram baseadas em pesquisas realizadas com paligorsquitas por Álvarez-Ayuso e García-Sánchez (2007); Chen et al. (2007); Wang e Chen (2007); Wu et al. (2007); Qiaohui et al (2009); Niu et al. (2009); Srasra e Srasra (2010); Bu et al. (2011); Chen et al. (2011); He et al. (2011). Todos os ensaios foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançado – LIMAV da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

3.2.5.1 Isoterma de tempo

A obtenção das isotermas foi realizada pelo método de batelada. Nesses experimentos, as amostras com massa (m) de aproximadamente 1,0 g foram adicionadas em 100 mL de soluções aquosas de concentração 500 ppm do nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$). A mistura foi agitada em um banho termostatizado a 25°C. Nos tempos de 0,5; 1; 2; 4; 8; 12; 24; 48; 72 e 96 horas foram retiradas alíquotas do sobrenadante com o auxílio de uma pipeta. As quantidades do cátion metálico foram determinadas através do espectrofotômetro de absorção atômica.

Assim, a capacidade de adsorção (q) foi calculada pela Equação (3.4):

$$q = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad (3.4)$$

onde q ($mg\ g^{-1}$) representa a quantidade adsorvida por grama de adsorvente; C_i e C_e ($mg\ L^{-1}$) representam as concentrações do íon Pb^{2+} antes e depois da adsorção, respectivamente; V(L) é o volume da solução utilizada e m (g) é a massa do adsorvente. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.2.5.2 Isoterma de pH

O efeito do pH foi observado pelo estudo de adsorção do metal, na faixa de 2,0 – 5,0, uma vez que a troca de íons metálicos polivalentes necessita de baixos valores de pH na solução, de maneira a evitar a precipitação do metal segundo Viraghavan e Kapoor (1994). O pH da solução do metal foi ajustado com soluções aquosas diluídas de NaOH e HCl ($0,1\ mol\ L^{-1}$) e medido em um pHmetro modelo Digimed DM-22, equipado com um eletrodo de pH combinado. Foi utilizada um solução de nitrato de

chumbo na concentração 500 ppm. Após cada ensaio, alíquotas do sobrenadante foram removidas com o auxílio de uma pipeta e analisadas no absorção atômica. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.2.5.3 Isoterma de concentração

Estabelecido o tempo de reação e o pH, a influência da concentração e da temperatura do cátion metálico foram avaliadas. Adotou-se o mesmo procedimento experimental realizado nas isotermas anteriores, porém, foram utilizadas concentrações crescentes do íon Pb^{2+} na faixa de 100 a 1200 ppm nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C. Um banho termostaticado shaker foi usado para manter a temperatura constante. Após os tempos pré-estabelecidos de cada ensaio, alíquotas do sobrenadante foram removidas com o auxílio de uma pipeta e analisado no absorção atômica. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.2.5.4 Isoterma da dosagem da argila

Estabelecido o tempo da reação, pH, concentração e temperatura, a influência da dosagem do adsorvente foi avaliada. Adotando-se o mesmo procedimento experimental das isotermas anteriores, foi utilizado uma massa de paligorsquita na faixa de 0,2 a 1 g e concentração de 500 ppm. As alíquotas do sobrenadante foram removidas com o auxílio de uma pipeta e analisadas no absorção atômica. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

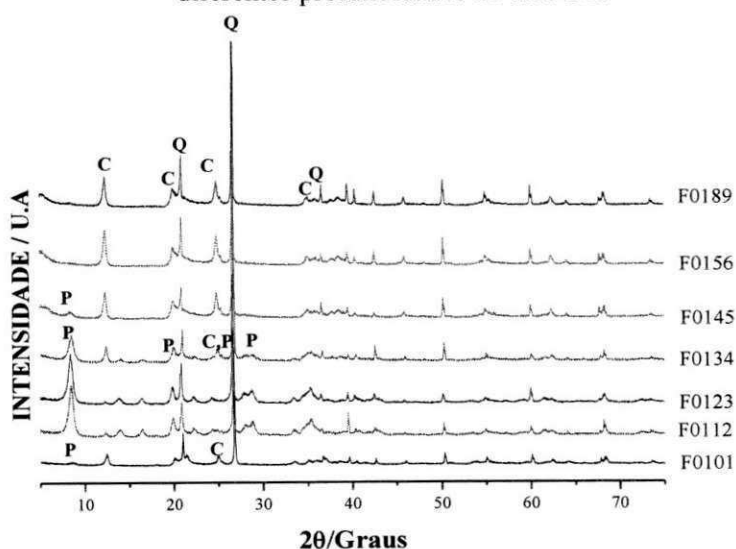
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentadas inicialmente as curvas de difração de raios X das amostras de argilas mapeadas, em uma área delimitada, na cidade de Guadalupe PI. Posteriormente, serão mostradas as caracterizações de três amostras de paligorsquitas, dentre as mapeadas, com composições químicas diferentes. Em seguida, serão expostos os resultados das ativações ácidas e térmicas na paligorsquita. Após isso, serão apresentados os resultados da aplicação das argilas ativadas na adsorção do íon Pb^{2+} , assim como a avaliação das melhores condições experimentais: concentração ácida, tempo e temperatura na ativação da paligorsquita na adsorção do metal.

4.1 Etapa I: Caracterização das amostras mapeadas

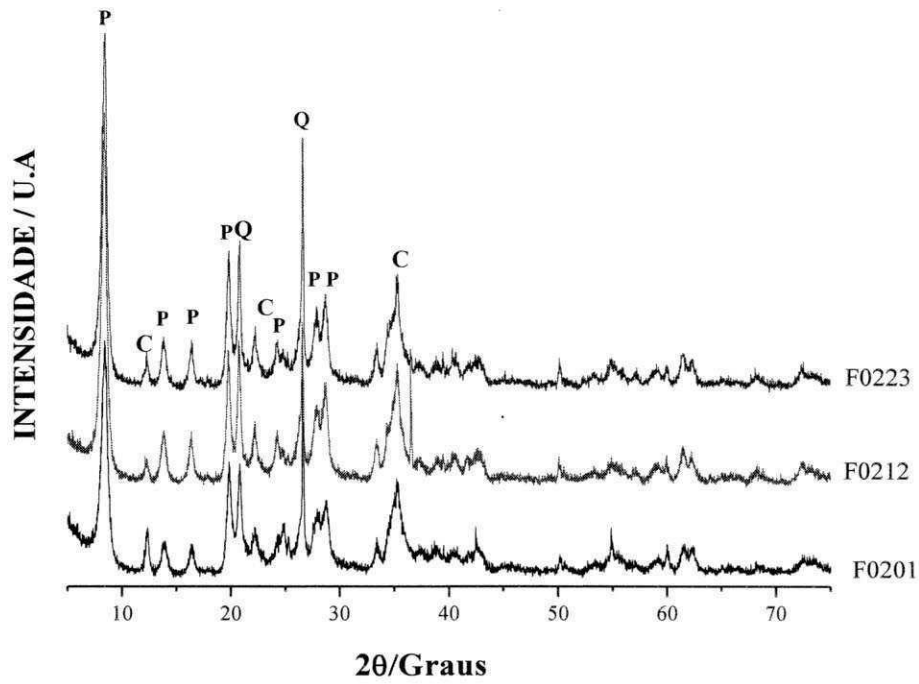
A caracterização das amostras por difração de raios X visa verificar a existência das fases nos materiais coletados. As curvas de difração de raios X das argilas coletadas estão apresentadas nas Figuras 4.1 a 4.10 de acordo com os furos perfurados e suas profundidades coletadas. Serão utilizadas letras para identificar os argilominerais presentes nas amostras como: P = paligorsquita, C = caulinta, Q = quartzo.

Figura 4.1 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F01



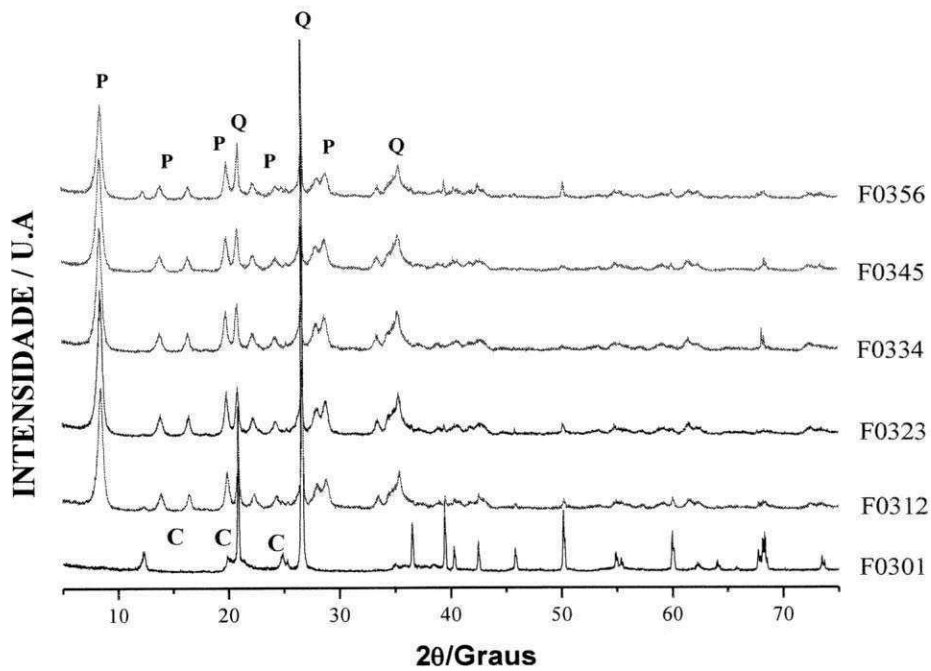
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.2 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F02



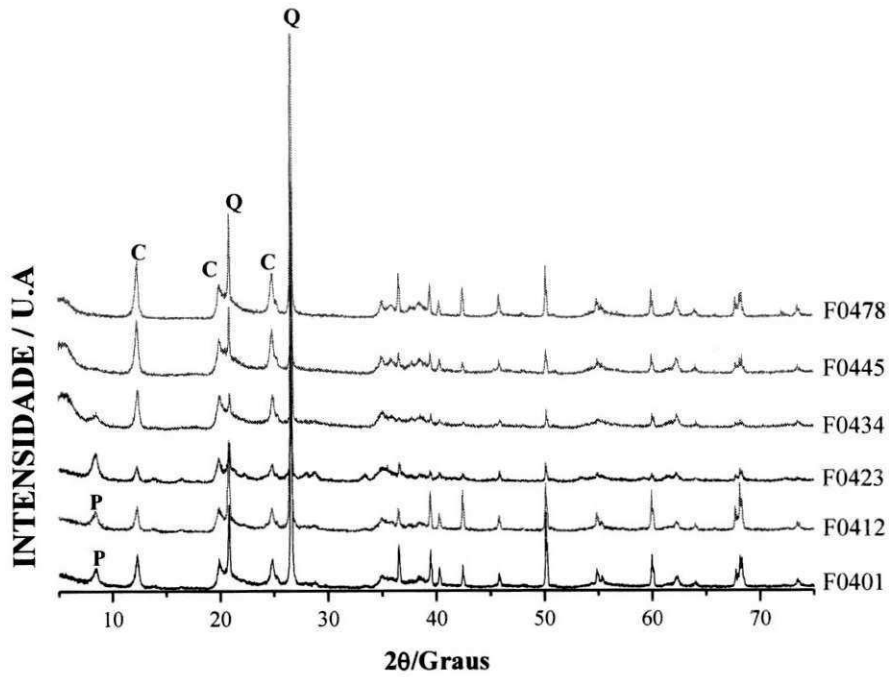
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.3 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F03



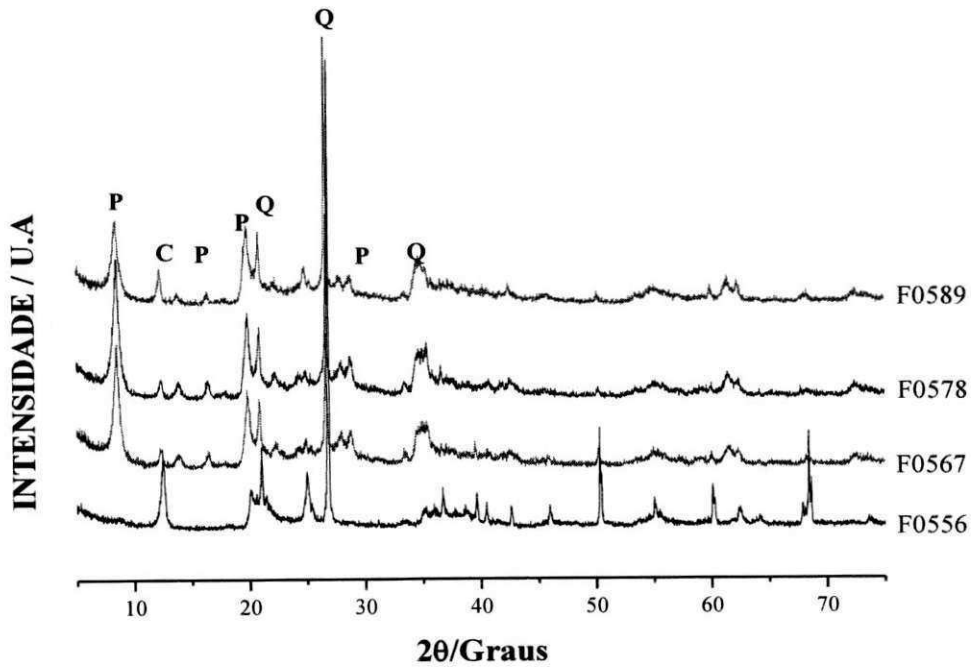
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.4 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F04



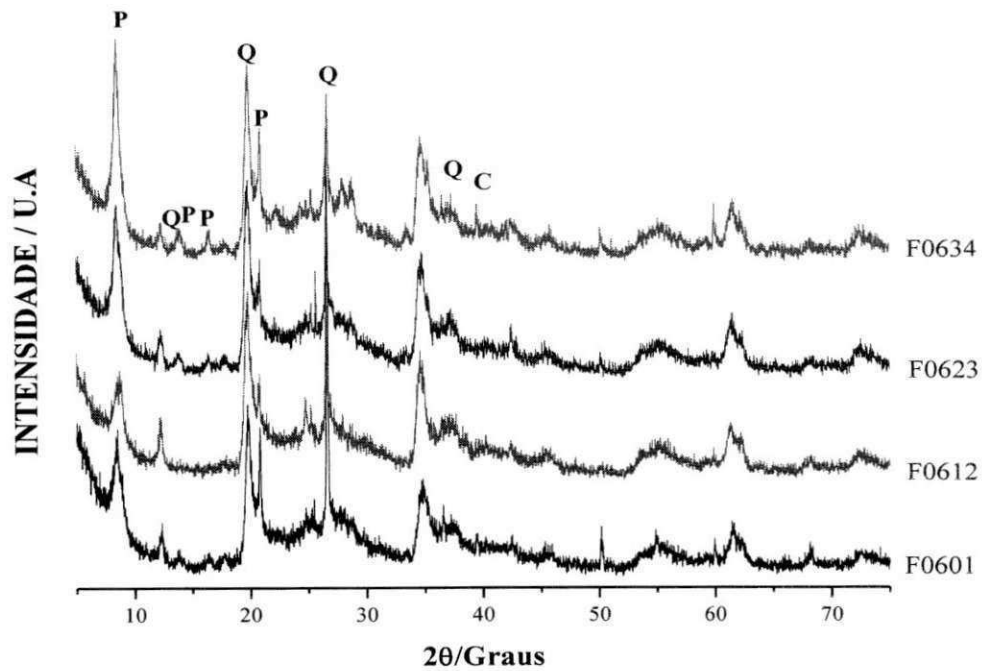
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.5 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F05



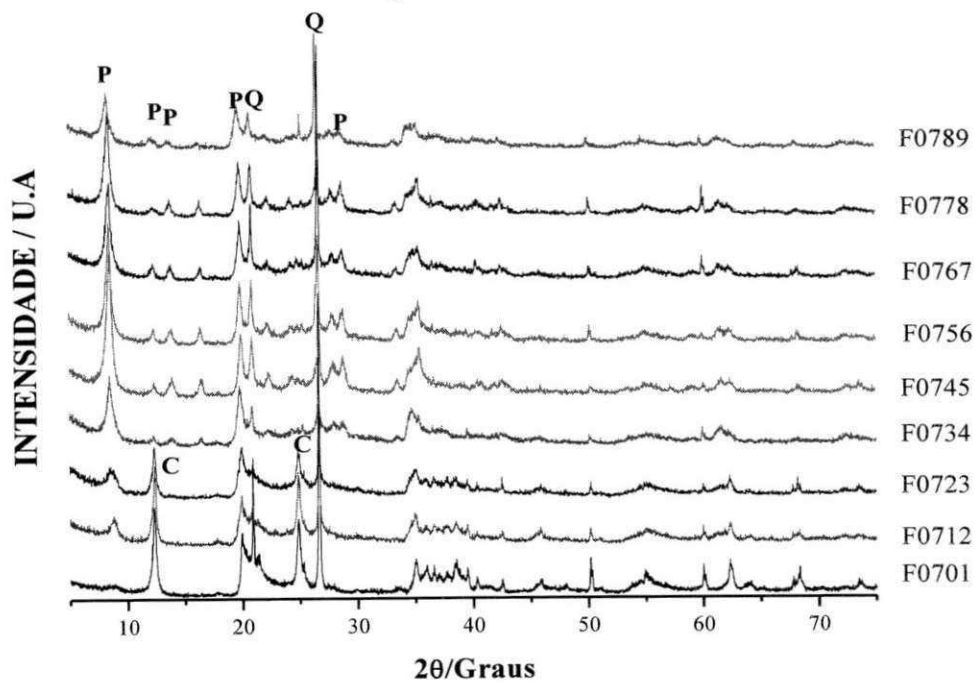
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.6 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F06



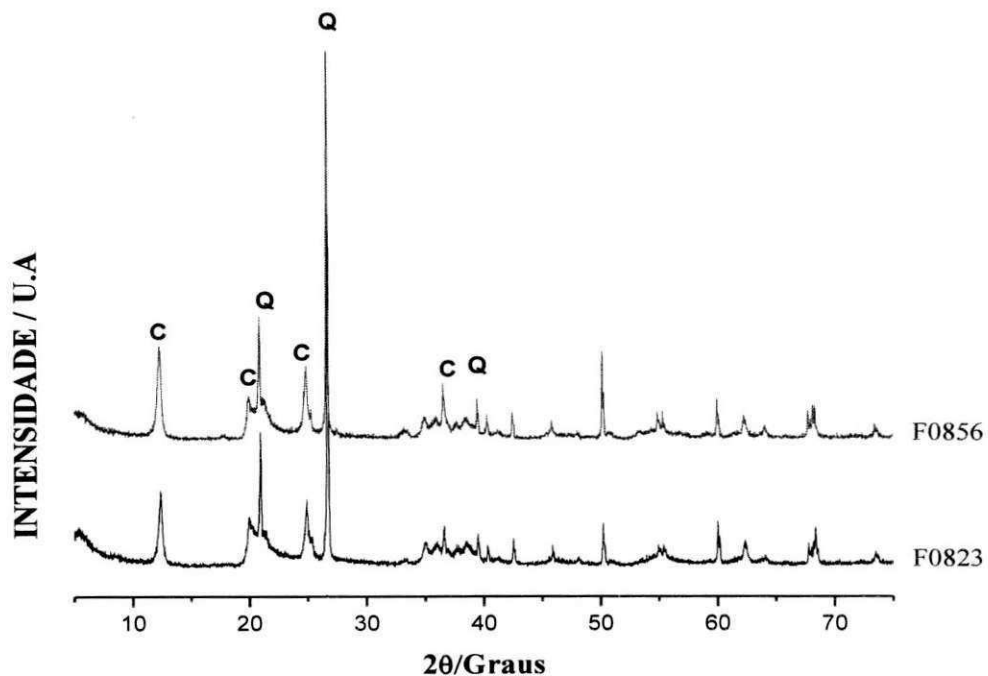
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.7 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F07



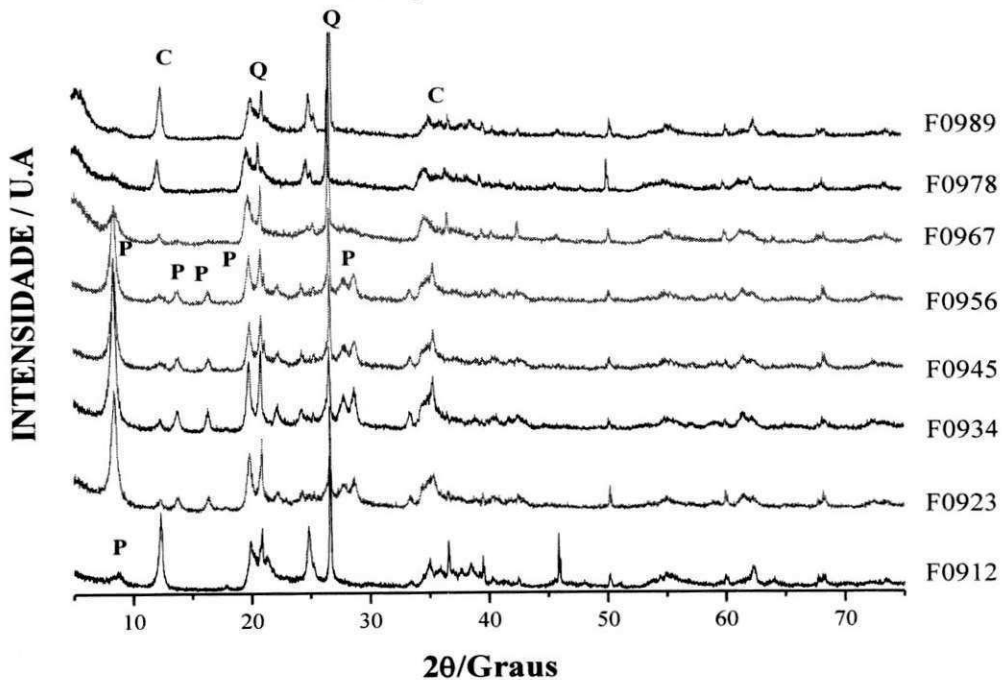
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.8 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F08



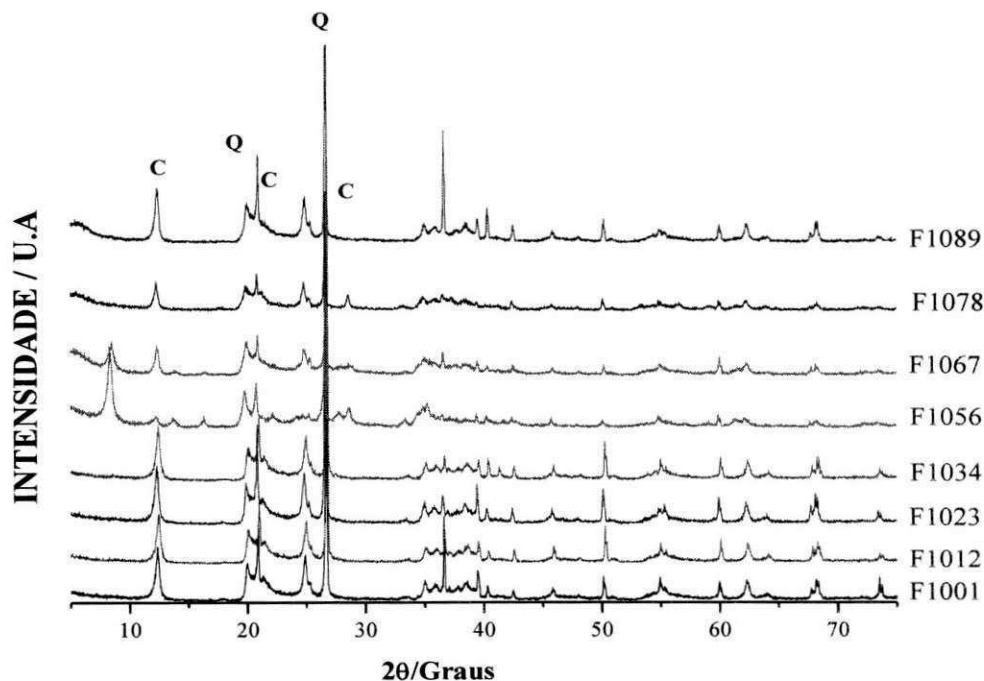
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.9 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F09



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.10 – Curvas de difração de raios X das amostras das argilas coletadas em diferentes profundidades no furo F10



Fonte: Arquivo pessoal

A partir das Figuras 4.1 a 4.10 pode-se perceber que as amostras recebidas para análise são constituídas essencialmente, por minerais de argila paligorskita, caulinita e quartzo. Foi possível observar que a região referente à reflexão de maior intensidade da paligorskita $d_{(110)}$ está localizada aproximadamente em $8,5^\circ$, o que equivale a uma distância interplanar (d) = 1,051 nm e foi atribuído ao plano basal da estrutura da paligorskita. Outras reflexões características deste argilomineral presentes no difratograma e de menor intensidade, também foram identificadas como a $d_{(200)}$ em $13,9^\circ$; $d_{(130)}$ em $16,5^\circ$ e $d_{(121)}$ em $20,9^\circ$. Essas reflexões representam as camadas cristalinas de Si–O–Si da argila. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por WU et al. (2007), MELO et al. (2002).

As reflexões $d_{(100)}$ em $20,9^\circ$; $d_{(010)}$ em $26,6^\circ$ e $d_{(110)}$ em $36,6^\circ$ são características da presença de quartzo, que é considerado como impureza do material. A caulinita é identificada, por algumas reflexões, tais como: $d_{(001)}$ em $12,3^\circ$; $d_{(020)}$ em $19,9^\circ$ e $d_{(111)}$ em $26,3^\circ$.

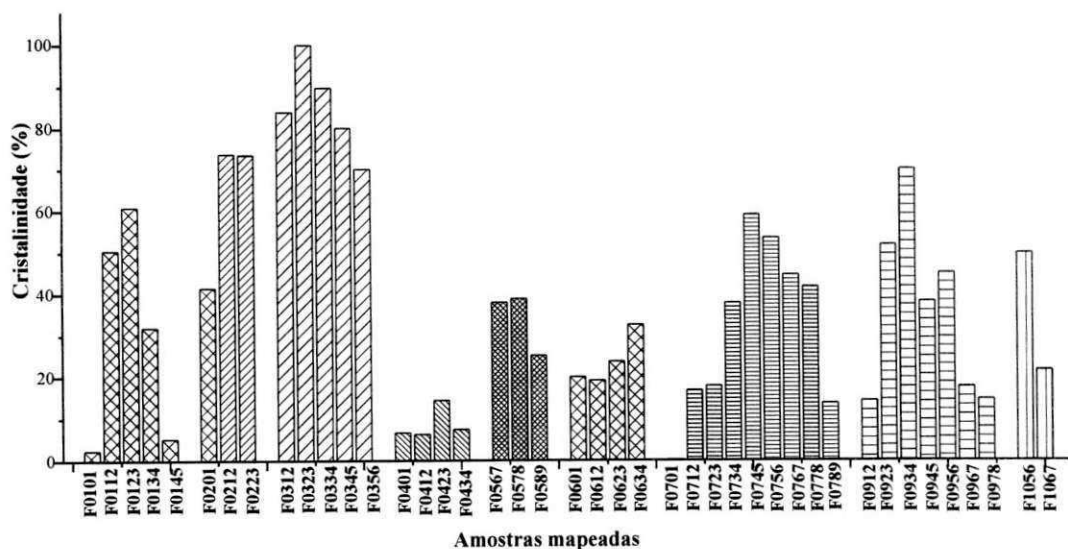
Os resultados das reflexões referentes à paligorsquita, quartzo e caulinita são corroborados por pesquisas desenvolvidas por Chen et al. (2008); Chisholm (1992); Christ et al. (1969); Jeffers e Reynolds (1987).

Em algumas amostras coletadas de determinados furos, não foi possível observar a presença da paligorsquita em sua composição, como no Furo 08, ou apresentam, apenas em algumas amostras do furo, como visto em: F01, F03, F04, F05, F07, F09, F10. Porém, foi verificado que os furos F02 e F06 possuem paligorsquita em todas as suas amostras coletadas.

Dentre todas as amostras mapeadas, observou-se que a F0323 tem uma alta cristalinidade, identificada por seu perfil cristalino, uma vez que está presentes com predominância a paligorsquita e quartzo, sendo a reflexão $d_{(110)}$ da paligorsquita a de maior intensidade em relação à reflexão do quartzo, o que sugere uma pureza relativamente alta da amostra da argila em estudo. Considerando esses critérios, os cálculos de cristalinidade para todas as amostras mapeadas foram feitos empregando a F0323 como amostra de referência.

A cristalinidade de todas as amostras está apresentada no gráfico correspondente a Figura 4.11.

Figura 4.11 – Cristalinidades das argilas coletadas com paligorsquita



Fonte: Arquivo pessoal

Foi possível observar que dentre as 57 amostras que passaram por análise de difração de raios X, 41 foram detectadas a presença da paligorsquita.

A partir da Figura 4.11 observa-se ainda que boa parte das amostras que possuem paligorsquita tem cristalinidade superior a 40%. No entanto, ressalta-se que

dentre as amostras analisadas, todas pertencentes ao furo F03 são bastante cristalinas, destaque para, a amostra F0323 que apresentou um maior grau de cristalinidade do argilomineral, isso sendo avaliado pela intensidade do pico $d_{(110)}$ que foi o maior. Outros furos, com mais amostras: F02, F01, F09 e F07, também apresentaram boa cristalinidade.

4.2 Etapa II: Caracterização das amostras selecionadas “in natura”

Com o objetivo de verificar a influência da porcentagem de paligorsquita no processo de adsorção do íon Pb^{2+} , além da amostra F0323, foram selecionadas mais duas amostras (F0423, F0712). O critério para escolha dessas amostras foi verificar a influência de outro argilomineral e interferentes como caulinita e quartzo, respectivamente, no processo de adsorção de chumbo. Isso foi feito através dos resultados obtidos pelo DRX.

As amostras F0423 e F0712 também apresentam perfil cristalino da paligorsquita, mas, com menor intensidade, no entanto, essas amostras têm quantidades consideráveis de quartzo e caulinita, respectivamente.

Foram realizadas análises complementares tais como: fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e área superficial específica buscando uma melhor identificação dos materiais utilizados.

4.2.1 Análise por fluorescência de raios X

A análise de FRX é o método usual para caracterizar quimicamente os materiais por meio da comparação com amostras padrão, estabelecendo proporção dos elementos químicos presentes.

A análise da composição química, obtida por fluorescência de raios X, dos principais óxidos presentes nas amostras F0323, F0423, F0712 está apresentada na Tabela 4.1.

Através da Tabela 4.1, foi possível observar a presença dos principais óxidos que compõe a estrutura cristalina da paligorsquita: MgO , Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 para a amostra F0323, com valores iguais a 8,28%, 11,48%, 63,67% e 3,27% respectivamente,

com destaque para os óxidos a base de magnésio e alumínio que identificam a presença da paligorsquita.

Tabela 4.1 – Composição química (%) das amostras F0323, F0423 e F0712

Amostra	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₂	P.F**
F0323	8,28	11,48	63,67	0,32	ND	0,87	0,21	3,27	ND*	ND*	11,90
F0423	2,62	13,43	60,63	0,57	0,31	0,74	0,18	12,95	ND*	ND*	8,58
F0712	1,28	24,10	48,86	2,53	ND	1,15	0,39	11,92	0,06	0,04	9,67

* ND = não detectável; *** P.F = Perda ao fogo

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 4.2 – Fórmula química para a meia célula unitária das amostras F0323, F0423 e F0712

Amostra	Fórmula química para a meia célula unitária
F0323	(Si _{8,05})(Al _{1,74} Fe _{0,32} Ti _{0,084} Mn _{0,023} Mg _{1,59})(K _{0,052})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
F0423	(Si _{7,66} Al _{0,34})(Al _{1,69} Fe _{1,25} Ca _{0,04} Ti _{0,07} Mn _{0,02} Mg _{0,50})(K _{0,093})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
F0712	(Si _{6,39} Al _{1,61})(Al _{2,17} Fe _{1,19} P _{0,003} S _{0,005} Ti _{0,11} Mn _{0,04} Mg _{0,25})(K _{0,43})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O

Fonte: Arquivo pessoal

A amostra F0423 possui uma grande quantidade de SiO₂, 60,63%, quando comparado com as porcentagens de MgO e Al₂O₃, caracterizando-a com rica em quartzo.

A amostra F0712 possui uma alta porcentagem de Al₂O₃ (24,10%) e SiO₂ (48,86%) característico de amostras ricas em caulinita.

As fórmulas químicas para a meia célula unitária foram calculadas pela estequiometria das composições representativas tendo como base os ânions O₂₀(OH)₂.4H₂O e foi deduzida de acordo com o modelo de Bradley (1940), como mostra a Tabela 4.2.

Observa-se a partir da Tabela 4.2 que nas fórmulas químicas há presença de alumínio no sítio tetraédrico, apenas nas amostras F0423 e F0712 e as substituições de magnésio, alumínio e ferro nos sítios octaédricos são ocupados por alumínio. Os resultados obtidos estão de acordo com resultados alcançados por Corma et al. (1987); González et al. (1989B); Myriam et al. (1998); Srasra e Srasra (2010); Souza Santos, (1975), onde o número de oxidação das espécies mais estáveis foi levado em consideração.

As três amostras selecionadas são caracterizadas como trioctaédricas (ricas em alumínio), pela maior quantidade do íon encontrado ao ser comparado com os íons magnésio ou ferro.

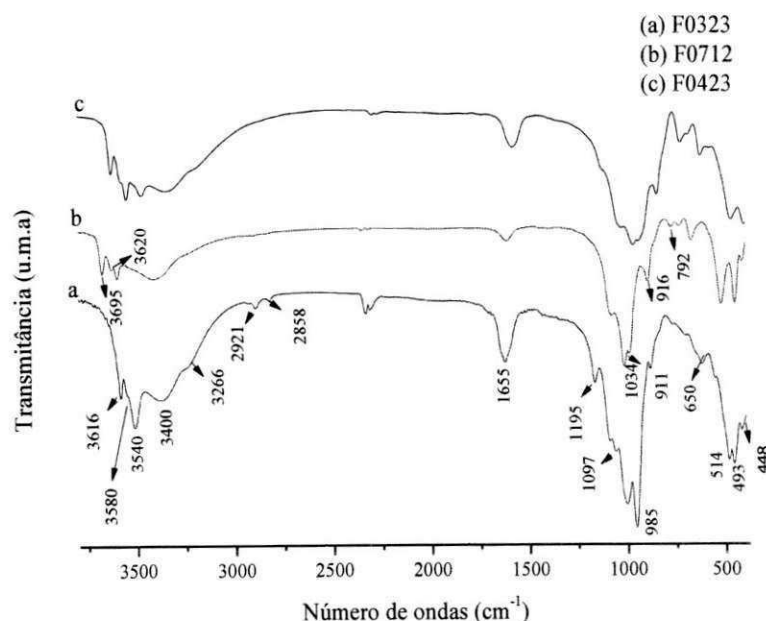
Segundo González et al. (1989,1990) e Corma et al. (1987, 1990) em pesquisas realizadas por Caillère e Hênin (1975) e Martín-Vivaldi e Robertson, (1971) foi mostrado que análise química realizada em algumas amostras de paligorsquita a partir de diferentes depósitos, os mesmos identificaram a presença de Mg^{2+} e Al^{+3} , em substituição na folha octaédrica. Desta forma, dependendo do grau de substituição isomorfa da folha octaédrica, a paligorsquita pode ser rica em magnésio e trioctaédrica ou rica em alumínio e dioctaédrica. Estas substituições isomórficas alteram as propriedades físico-químicas do material, especialmente as relacionadas com a sua textura e reatividade química.

Os resultados obtidos na fluorescência de raios X estão em concordância com os dados das curvas de difração de raios X.

4.2.2 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise por espectroscopia no infravermelho das amostras F0323, F0423, F0712, encontram-se apresentada na Figura 4.12.

Figura 4.12 – FTIR das amostras F0323, F0423 e F0712



Fonte: Arquivo pessoal

Analisando a Figura 4.12 foi possível identificar as principais bandas presentes nas amostras F0323, F0423 e F0712, observadas a partir da Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Principais absorções nos espectros de infravermelho das amostras F0323, F0423 e F0712 e as respectivas atribuições

Nº de onda (cm ⁻¹)	Bandas de atribuição	Referências
3616	Estiramento 2M ₂ – OH, onde M = Al	Khorami e Lemieux (1989); Suárez e García-Romero (2006)
3580	Estiramento Al – Fe ³⁺ – OH ou Al – Mg – OH	Suárez e García-Romero (2006)
3540	Estiramento Al ₂ – OH ou (Fe ³⁺ , Mg) – OH	Boudriche et al. (2012); Cai et al. (2007); Cheng et al. (2011)
3400	Estiramento de Água de zeólitas (Fe – Mg – OH) ou (Al – Mg – OH)	Suárez e García-Romero (2006)
3266	Estiramento de Água de zeólitas (Fe – Mg – OH) ou (Al – Mg – OH)	Cheng et al. (2011)
1655	Deformação de Água de zeolíticas	Suárez e García-Romero (2006)
1195	Estiramento Si – O – Si	Cheng et al. (2011); Gonzalez, et al. (1989b)
1097	Estiramento Si – O	Cheng et al. (2011)
985	Deformação Si – OH	Cai et al. (2007)
650	Deformação M – OH	Cai et al. (2007)

Fonte: Arquivo pessoal

As bandas vibrações em 3616 cm⁻¹ é referente a estiramento 2Al₂–OH na camada octaedra e foram mencionadas por Suárez e García-Romero (2006). Esta banda é descrita em todas as referências bibliográficas que trazem resultados de estudos sobre amostras que contenham paligorsquita usando análise por espectroscopia no infravermelho e isso é provavelmente característica deste mineral, como pesquisado por Mendelovici, (1973); Frost et al. (2006, 2001).

Outras bandas também presentes, como mostradas na Tabela 4.3, nos espectros da paligorsquita em 3580, 3540, 3400 e 3266 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento vibracional característico de Al–Fe³⁺–OH ou Al–Mg–OH, segundo Cheng et al. (2011) e Boudriche et al. (2011).

Khorami e Lemieux (1989) afirmam que vibrações de grupos hidroxilas coordenado ao metal e ao poro na folha octaédrica, onde os mesmos ocupam duas posições ligadas a íons de Mg ou Al, são chamadas de água de cristalização. Além

desta, apresenta hidroxila ligada à estrutura do metal na rede cristalina e moléculas de água contidas nos canais, sendo comumente chamada de água zeolítica.

Um pico no número de onda semelhante, também relacionado a estiramento Al–Al–OH, pode também ser encontrado em outros minerais de argila como caulinita e montmorilonita segundo Madejová e Komadel (2001).

Na amostra F0712 as bandas de intensidades relativas iguais em 792 e 747 cm^{-1} confirmam a existência de uma caulinita bem cristalizada e/ou pouco substituída e as bandas relativas às hidroxilas externas observadas em 3695 cm^{-1} e hidroxilas internas em 3620 cm^{-1} . Esse resultado obtido é corroborado por pesquisas realizadas em amostras com caulinita por Gardolinski et al. (2003) e Couceiro e Santana (1999).

4.2.3 Análise por área superficial específica

As áreas superficiais correspondentes das amostras F0323, F0423, F0712 apresentaram os valores de 113, 85 e 90 m^2g^{-1} , respectivamente conforme exposto na Tabela 4.4, que compara com amostras de paligorsquitas de outras procedências.

Tabela 4.4 – Resultados de área superficial específica obtida pelo método BET, das amostras de paligorsquita

Amostras	Área (m^2g^{-1})	Referências
Segovia (Spanish)	138	Gonzalez et al. (1989)
Xuyi County (China)	206	Ye et al. (2006)
Gansu (China)	49	Wang e Chen (2007)
Tunísia	67	Srasra e Srasra (2008)
Xuyi County (China)	51	Gan et al. (2009)
Jiangsu, (China)	123	Zhang et al. (2010)
Região Ghoufi (Algeria)	125	Boudriche et al. (2011)
Amostra F0323	113	Este trabalho
Amostra F0423	85	Este trabalho
Amostra F0712	90	Este trabalho

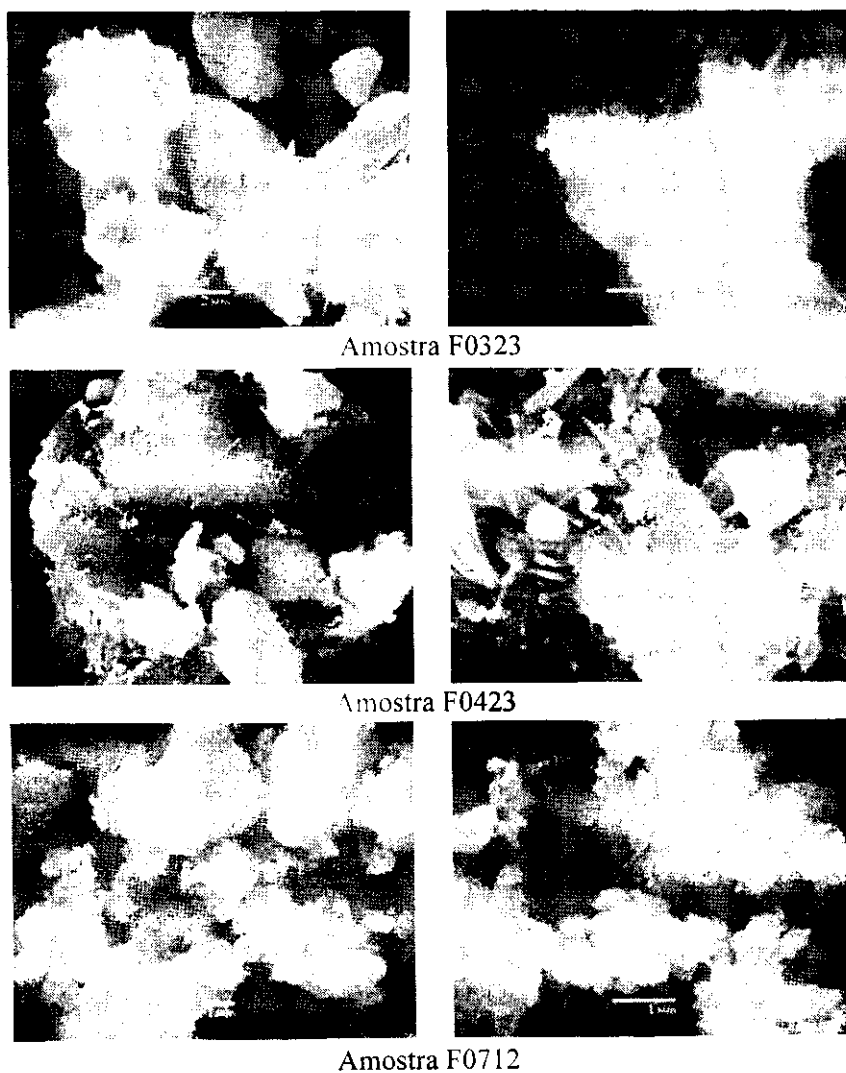
Fonte: Arquivo pessoal

Analisando a Tabela 4.4 os valores das áreas de superfície das amostras F0323, F0423 e F0712 encontram-se dentro de valores intermediários quando comparados com as paligorsquitas de várias regiões do mundo que foram pesquisadas por Gonzalez et al. (1989a); Ye et al. (2006); Wang e Chen (2007); Srasra e Srasra (2008); Gan et al. (2009); Zhang et al. (2010); Boudriche et al. (2011) em diversas regiões do mundo. A divergência de valores da área de superfície deve-se a composição química dessas amostras.

4.2.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras F0323, F0423 e F0712, foram apresentadas na Figura 4.13.

Figura 4.13 - Microscopias das amostras F0323, F0423 e F0712



Fonte: Arquivo pessoal

A partir das micrografias expostas na Figura 4.13, com informações sobre a morfologia das amostras F0323, F0423 e F0712, foi possível observar que a argila F0323 exibem formas fibrosas, formando aglomerados de fitas ou agulhas. A amostra F0423 mostra poucos aglomerados de agulhas, com aspecto de um material heterogêneo. A amostra F0712 não exhibe perfil de agulha, mas, é possível identificar através da figura a presença de muitas partículas irregulares de aspecto arredondado caracterizando com um material bastante heterogêneo. Imagens semelhantes foram encontradas por Gan et al. (2009) em estudos desenvolvidos com paligorsquita.

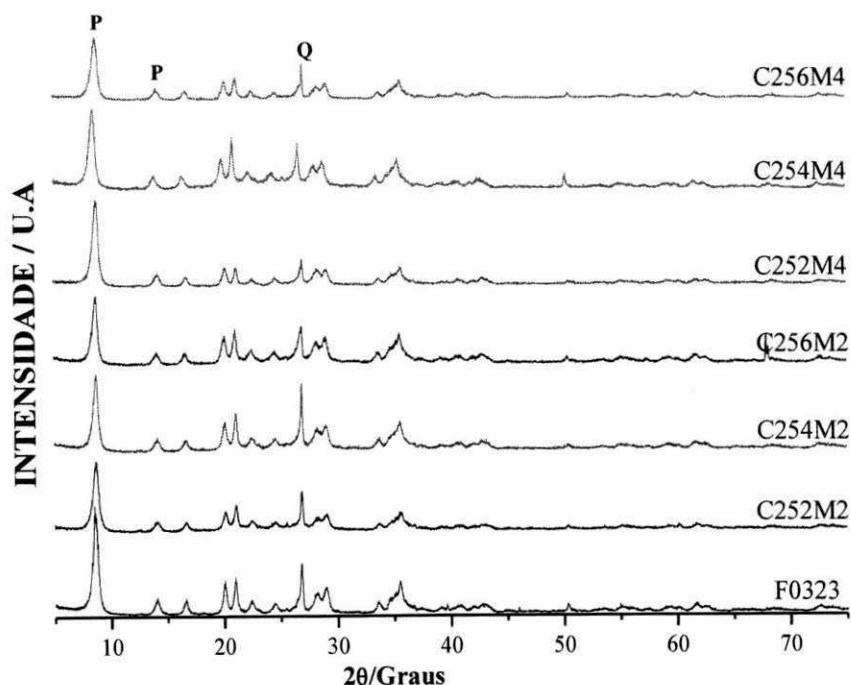
4.3 Etapa III: Caracterização das amostras de F0323 ativadas

4.3.1 Ativação ácida

4.3.1.1 Análise por difração de raios X

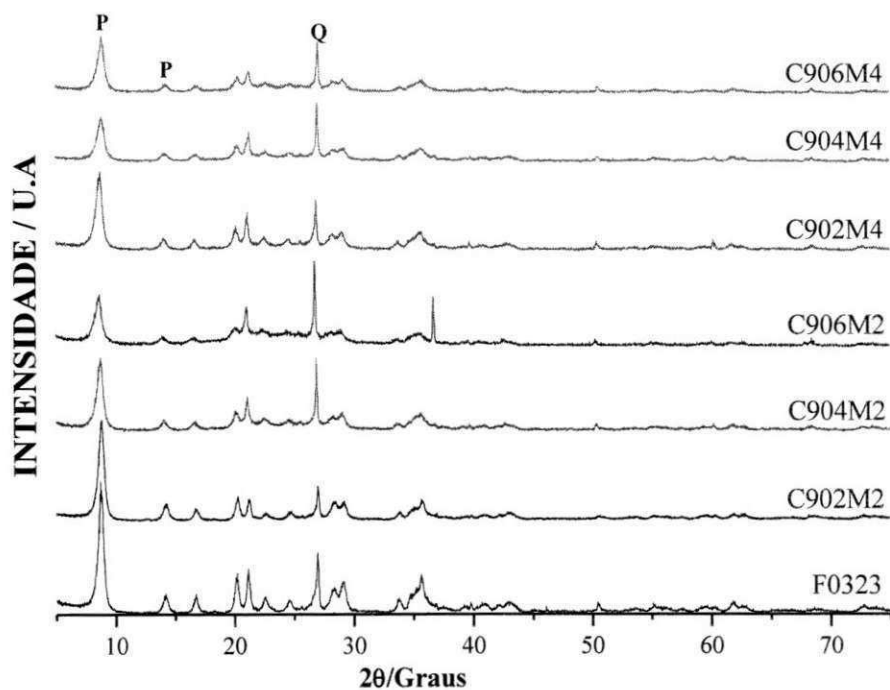
A partir das Figuras 4.14 a 4.17 foi possível observar as curvas de difração de raios X das amostras da argila F0323 ativadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico.

Figura 4.14 – Curvas de difração de raios X das amostras ativadas com HCl a 25°C



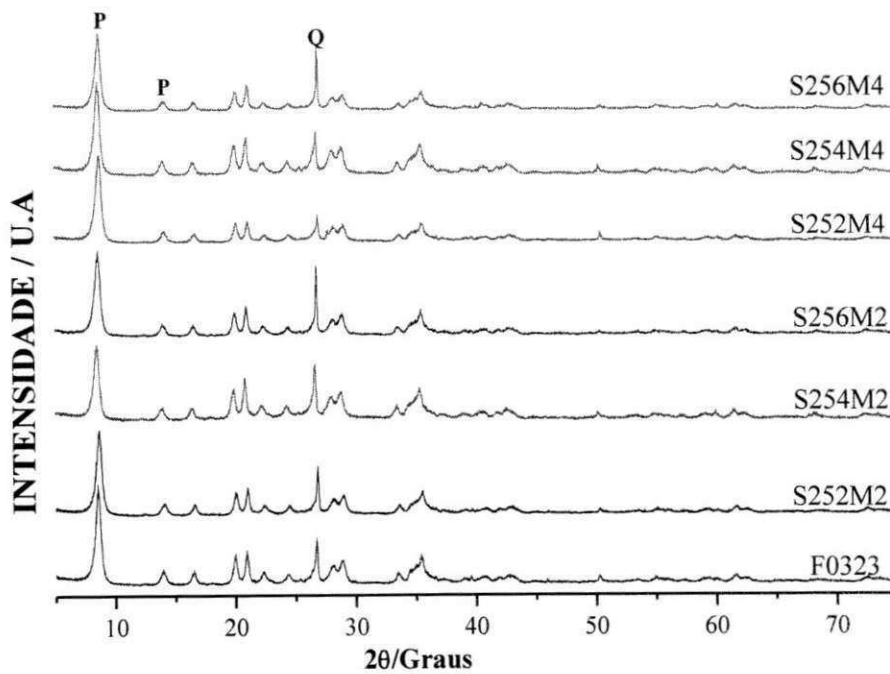
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.15 – Curvas de difração de raios X das amostras ativadas com HCl a 90°C

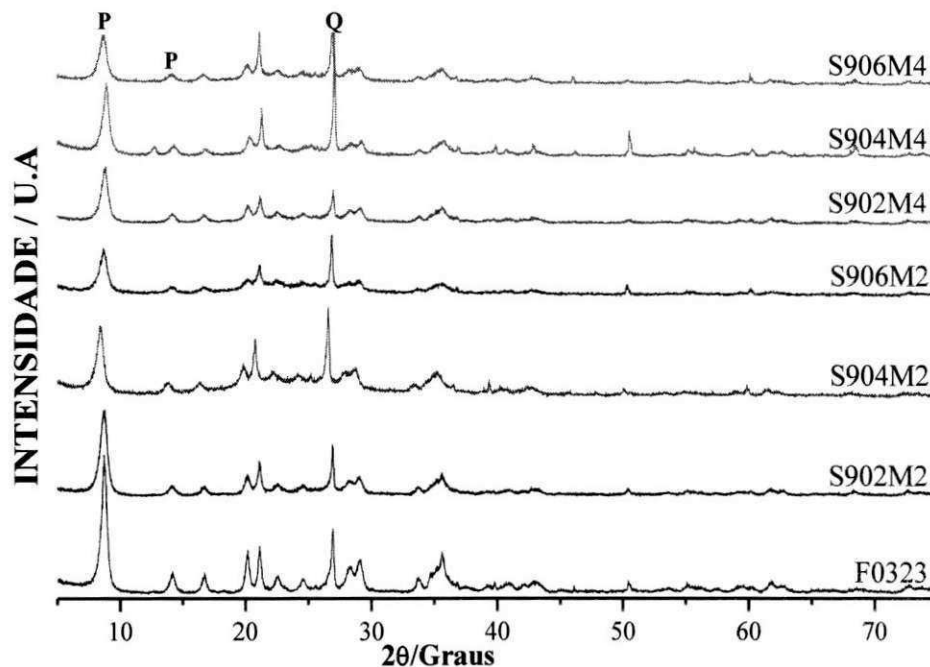


Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.16 – Curvas de difração de raios X das amostras ativadas com H₂SO₄ a 25°C



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.17 – Curvas de difração de raios X das amostras ativadas com H_2SO_4 a $90^\circ C$ 

Fonte: Arquivo pessoal

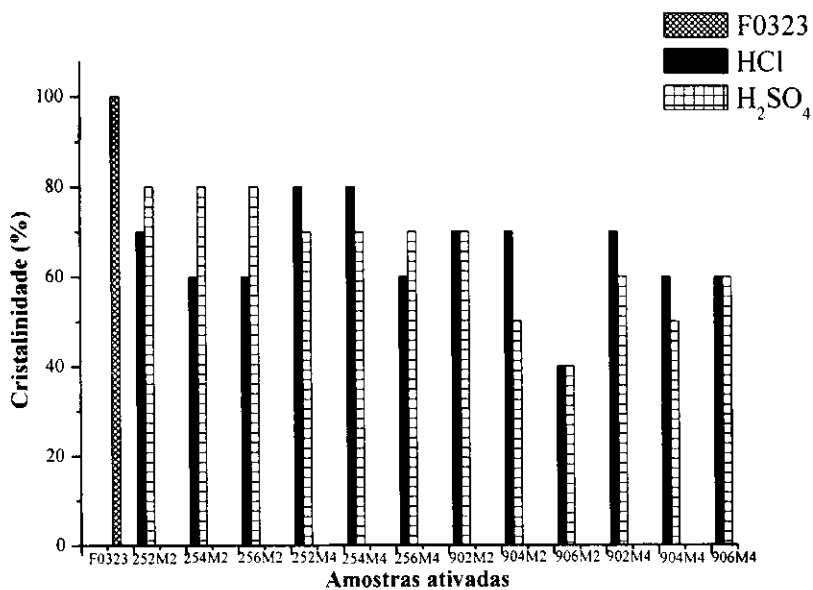
A partir das curvas de difração de raios X, apresentadas nas Figuras 4.14 a 4.17, correspondentes às amostras da argila F0323 ativada com os ácidos clorídrico e sulfúrico, observa-se a intensidade mais alta dos picos característicos dessas argilas, que apresentam predominantemente a paligorsquita como argilomineral.

A intensidade dos picos característicos em $8,5^\circ$; 14° e $28,1^\circ$ diminuiu progressivamente com o aumento da concentração dos ácidos nas condições experimentais estabelecidas, porém não desapareceu. Percebeu-se que o H_2SO_4 tem um efeito mais intenso que o HCl no processo de lixiviação. Ao mesmo tempo, foi observado, através das curvas de difração de raios X, um aumento das impurezas insolúveis na amostra, e as principais reflexões correspondem ao quartzo que foram encontradas por se tornarem mais intensas com a intensidade do ataque progredindo em ambas as séries de amostras. Esse comportamento pode ser explicado levando-se em consideração a formação da fase de uma sílica amorfa pode ser vista a partir do aparecimento de uma banda alargada, nas reflexões características da paligorsquita, entre $d_{(130)}$ em $16,4^\circ$ a $d_{(331)}$ em $30,9^\circ$, com um máximo em $d_{(310)}$ em $21,5^\circ$. Esta sílica é gerada pela destruição dos silicatos (principalmente paligorsquita) e está presente nos sólidos resultantes devido à sua insolubilidade em soluções ácidas. Esses resultados são

encontrados em pesquisas desenvolvidas por Myriam et al. (1998); Barrios et al. (1995); González et al. (1989), Jiang et al. (2012).

Nas amostras ativadas na temperatura de 25°C, mesmo com variação no tempo de contato, não houve mudanças significativas na intensidade dos picos das argilas, mas observou-se que os mesmos tornaram-se mais amplo, o que indica a perda de cristalinidade. Porém, quando a ativação ácida foi realizada na temperatura de 90°C observou-se que à medida que a concentração do ácido aumentava, a intensidade dos picos das argilas fibrosas diminui, evidenciando o alargamento nos picos característicos da paligorskita e isso pode ser observado através da análise do gráfico correspondente a Figura 4.18, que mediu a cristalinidade das amostras F0323 natural e ativadas.

Figura 4.18 – Cristalinidade das amostras F0323 natural e ativadas com ácidos



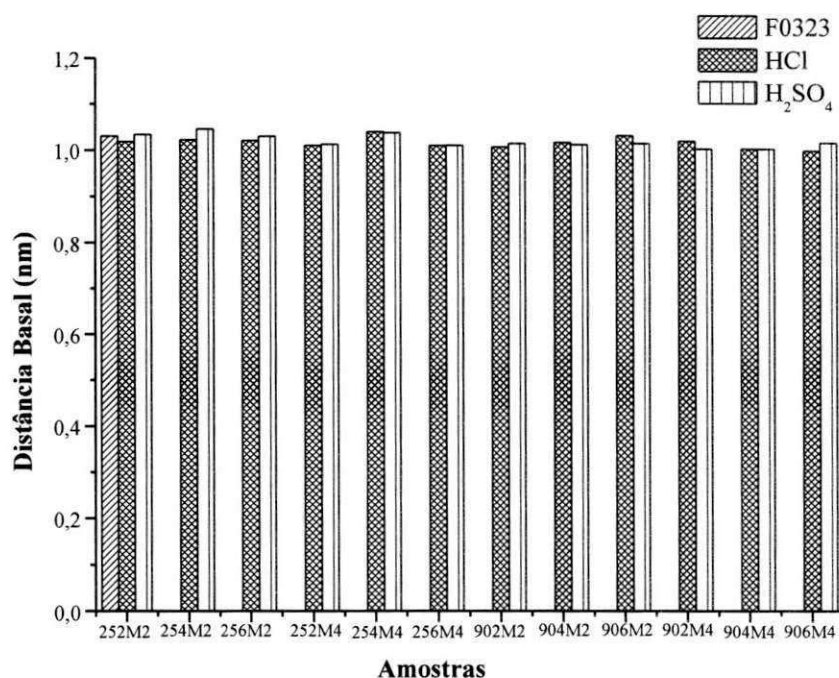
Fonte: Arquivo pessoal

Por meio da Figura 4.18, nota-se que das 24 amostras ativadas, 20 amostras (83,33%) encontram-se com cristalinidade variando na faixa entre 60% – 80%. Apenas uma argila ativada com ácido clorídrico teve cristalinidade inferior a 60% (C906M2), enquanto que nas argilas ativadas com ácido sulfúrico, três amostras ficaram com cristalinidades inferiores a 60% (S904M2, S906M2, S904M4). Nos casos destacados, observa-se que são amostras que foram ativadas na temperatura de 90°C, o que demonstra que a temperatura influencia no tratamento, pois se observou uma diminuição na intensidade do pico característico, indicando perda de cristalinidade, fato

esse provocado pela alteração da estrutura cristalina e seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas como defendido por Dombrowsky e Henderson (1997) citado por Pereira (2008); Grim (1968).

O resultado do cálculo da distância basal das amostras F0323 natural e ativadas está apresentado no gráfico correspondente a Figura 4.19.

Figura 4.19 – Distâncias basais das amostras F0323 e ativadas com ácido clorídrico e ácido sulfúrico



Fonte: Arquivo pessoal

Através da ficha JCPDS – ICCD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data) números: 31-783 para paligorsquita, obtêm-se o valor da distância basal, como sendo 1,04 nm. Foi possível verificar através da Figura 4.19, que a amostra F0323 natural tem uma distância basal de 1,03 nm. Após as ativações nota-se na maioria das amostras ativadas, uma tendência constante desses picos, porém com uma pequena diminuição na intensidade em relação à amostra sem tratamento, e isso indica que o tratamento, mesmo em temperatura e concentrações elevadas não provocou danos substanciais nas camadas octaédricas dos argilominerais, a ponto de torná-la amorfa como justificado por Pereira (2008).

4.3.1.2 Análise por fluorescência de raios X

As composições químicas, em especial Mg, Fe, Al das paligorsquitas ativadas a dois diferentes tempos de reação e temperaturas, através de uma série de soluções de HCl e H₂SO₄ em diferentes concentrações estão apresentadas nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Os perfis de variação da composição química nas amostras da paligorsquita ativadas com os ácidos são expostos nas Figuras 4.20 a 4.23.

Tabela 4.5 – Resultados da composição química das amostras de F0323 ativadas com HCl

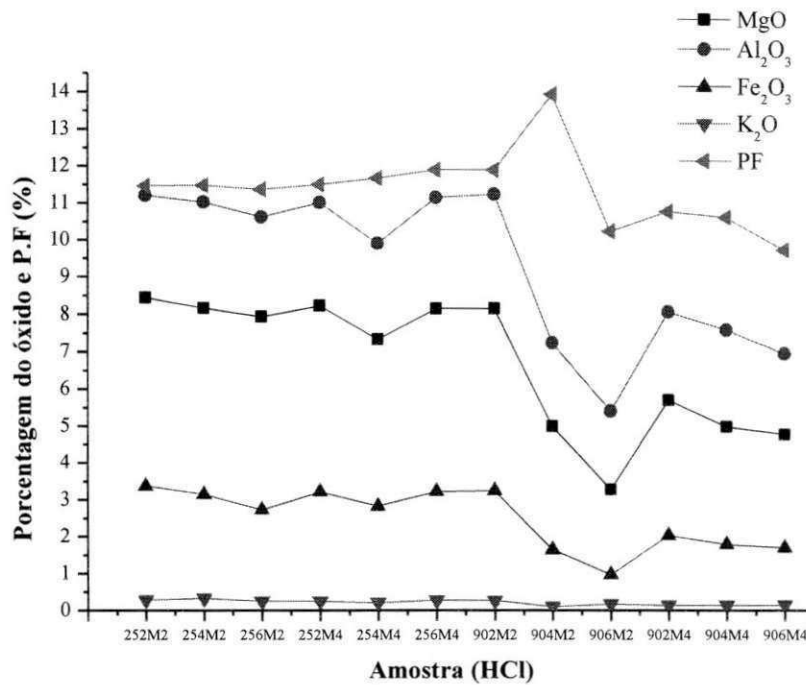
Amostra	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P.F***
F0323	8,28	11,48	63,67	0,32	0,87	0,21	3,27	11,90
C252M2	8,45	11,21	64,20	0,29	0,90	0,10	3,38	11,47
C254M2	8,17	11,04	64,83	0,33	0,99	ND*	3,15	11,49
C256M2	7,94	10,63	66,17	0,25	0,86	0,05	2,73	11,38
C252M4	8,24	11,03	64,79	0,25	0,85	0,10	3,22	11,52
C254M4	7,35	9,92	67,09	0,21	0,86	0,06	2,83	11,69
C256M4	8,16	11,17	64,26	0,28	0,94	0,04	3,23	11,92
C902M2	8,17	11,26	63,93	0,27	1,03	0,17	3,25	11,92
C904M2	5,01	7,26	71,09	0,11	0,89	ND	1,66	13,98
C906M2	3,29	5,42	78,97	0,18	0,90	ND	0,98	10,26
C902M4	5,72	8,09	72,10	0,14	1,11	ND	2,04	10,80
C904M4	5,00	7,61	73,84	0,14	0,93	0,04	1,80	10,64
C906M4	4,79	6,97	75,65	0,15	0,97	ND	1,71	9,76

* ND = não detectável; *** P.F = Perda ao fogo

Fonte: Arquivo pessoal

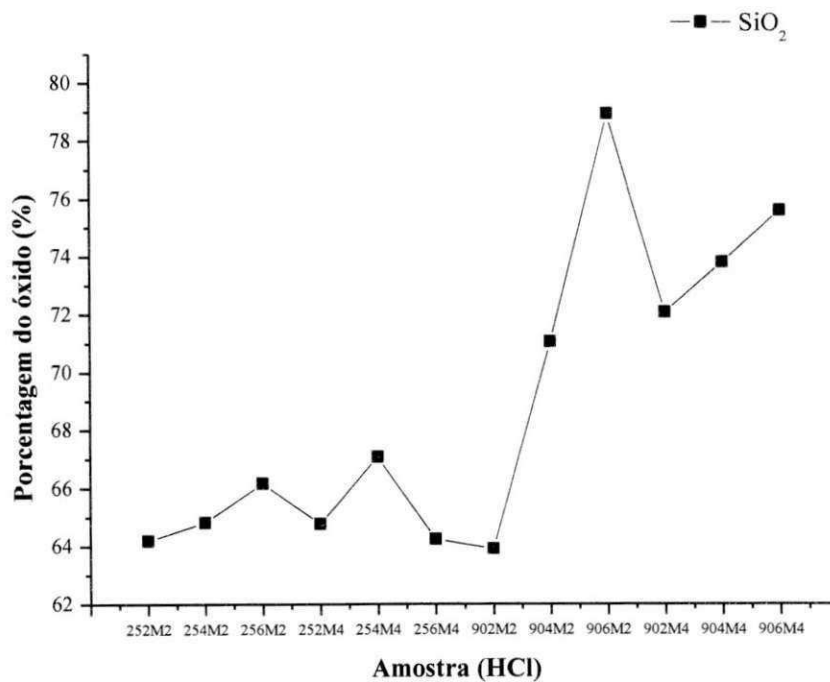
Analisando as Tabelas 4.5 e 4.6 observa-se que Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, e K₂O são os principais constituintes das folhas octaédricas da paligorsquita. A ativação da argila por ácido resulta em uma lixiviação progressiva das folhas octaédricas de ambas as extremidades da haste dos cristais da paligorsquita. Resultados semelhantes foram encontrados por Myriam et al. (1998) e Chen et al. (2004) ao ativarem paligorsquita com ácidos clorídrico e sulfúrico.

Figura 4.20 – Composição química das paligorsquitas ativadas com HCl



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.21 – Variação da composição de SiO₂ nas paligorsquitas ativadas com HCl



Fonte: Arquivo pessoal

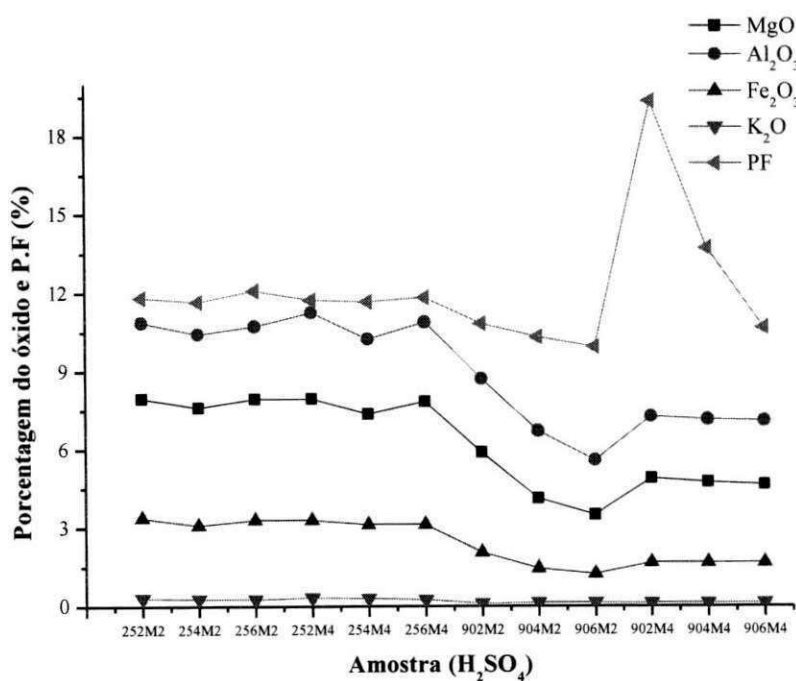
Tabela 4.6 – Resultados da composição química das amostras ativadas com H₂SO₄

Amostra	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P.F****
F0323	8,28	11,48	63,67	0,32	0,87	0,21	3,27	11,90
S252M2	7,96	10,89	64,71	0,31	0,80	0,13	3,37	11,83
S254M2	7,62	10,45	65,83	0,28	0,87	0,17	3,10	11,68
S256M2	7,95	10,75	64,64	0,27	0,85	0,14	3,30	12,10
S252M4	7,97	11,28	64,36	0,34	0,82	0,16	3,31	11,76
S254M4	7,37	10,26	66,34	0,30	0,74	0,16	3,13	11,69
S256M4	7,85	10,91	65,04	0,25	0,86	0,12	3,13	11,85
S902M2	5,90	8,73	71,42	0,11	0,87	0,07	2,06	10,85
S904M2	4,13	6,72	76,34	0,14	0,89	ND*	1,45	10,34
S906M2	3,50	5,60	78,64	0,14	0,92	ND	1,24	9,97
S902M4	4,91	7,28	65,76	0,13	0,83	0,05	1,67	19,38
S904M4	4,76	7,17	71,40	0,13	1,12	ND	1,67	13,75
S906M4	4,66	7,12	74,63	0,14	1,07	ND	1,67	10,71

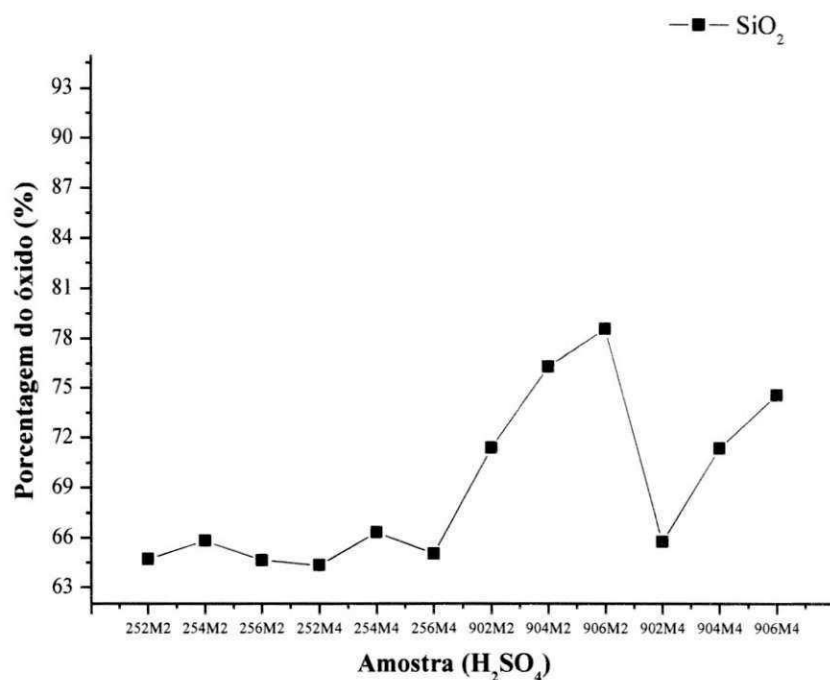
* ND = não detectável; **** P.F = Perda ao fogo

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.22 – Composição química das paligorsquitas ativadas com H₂SO₄



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.23– Variação da composição de SiO₂ nas paligorsquitas ativadas com H₂SO₄

Fonte: Arquivo pessoal

Inicialmente, a porcentagem em peso da paligorsquita natural, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO e conteúdo de SiO₂, foi de 11,48; 3,27; 8,28 e 63,67 %, respectivamente, como mostrado na Tabela 4.1. Como pode ser visto nas Tabelas 4.5 e 4.6 que os ácidos HCl e H₂SO₄ têm influências diferentes sobre a dissolução das folhas octaédricas, apesar de uma semelhante tendência que foi observada. O efeito da ativação pelo ácido H₂SO₄ é maior do que no HCl, resultados corroborados em pesquisas desenvolvidas por Zhang et al. (2010).

A temperatura é um efeito que contribui bastante no processo de lixiviação. A temperatura de 25°C não teve grande influência no processo de lixiviação dos cátions da camada octaédrica ao comparar esta condição para os dois ácidos. Mesmo aumentando o tempo de contato de 2 para 4 horas. Porém nas amostras ativadas na temperatura de 90°C observa-se que ocorre uma diminuição nos valores dos três óxidos (Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO) com concentrações progressivas dos ácidos. Contudo, a extensão da lixiviação é diferente, há uma lixiviação maior dos cátions Mg²⁺ e Fe²⁺ do que dos cátions Al³⁺.

Uma das explicações encontra-se em pesquisas realizadas por Gonzalez et al. (1989,1990); Corma et al. (1987, 1990) e Nathan (1968) que afirmam que argilas ricas em magnésio são mais facilmente atacadas por ácido e as folhas octaédricas dissolvem

mais facilmente, isso porque suas fibras possuem um tamanho menor e, portanto, oferece uma maior área de superfície específica e um maior número de cantos e arestas, que são pontos mais facilmente atacadas por ácido. No entanto, amostras ricas em alumínio possuem comprimento de fibras maiores, bem como uma maior incidência dos cátions trivalentes que limitam o progresso do ataque. Os pesquisadores acrescentam que o Al^{3+} ocupa o centro e Mg^{2+} exclusivamente as bordas das fitas octaédricas da paligorsquita. Essas observações estão de acordo com pesquisas realizadas por Güven et al. (1992) relativa à coordenação dos íons Al^{3+} na estrutura da paligorsquita.

Na amostra da paligorsquita S906M2 foram lixiviados 51% do Al_2O_3 , 62% da Fe_2O_3 e 57% de MgO , porém foi encontrado 78,64% de SiO_2 . A amostra C906M2 foram lixiviados 53% do Al_2O_3 , 70% da Fe_2O_3 e 60% de MgO , porém foi encontrado 78,97% de SiO_2 .

Os sólidos obtidos após tratamento com ácido mostraram uma diminuição progressiva dos óxidos Al_2O_3 , MgO e Fe_2O_3 (cátions octaédricos) e um enriquecimento em SiO_2 vindo da camada tetraédrica da paligorsquita. O enriquecimento em SiO_2 nas amostras tratadas é um aumento relativo devido à remobilização dos cátions octaédricos, que passam para solução, enquanto que em virtude da sua insolubilidade em solução ácida a sílica permanece nos sólidos obtidos, esses resultados são similares aos obtidos por pesquisas realizadas por Zhang et al (2010); Gonzalez et al. (1989,1990); Corma et al. (1987, 1990); Barrios et al. (1995); Myriam et al (1988) que estudaram a influência da ativação ácida na paligorsquita, de outros países, com os ácidos sulfúrico e clorídrico.

Nas Figuras 4.20 a 4.23 pode-se verificar que a tendência dos teores da maioria dos óxidos presentes na composição química é de diminuir proporcionalmente com o aumento da concentração ácida. Porém, pode-se observar que nas amostras ativadas na temperatura de 25°C, mesmo variando o tempo de reação, os óxidos apresentaram uma tendência a constância em seus valores. No entanto, nas amostras ativadas na temperatura de 90°C houve uma diminuição acentuada com o aumento da concentração do ácido e o tempo de reação. Resultado semelhante pode ser observado nos valores da perda ao fogo.

Também foi possível observar os efeitos da concentração do ácido e do tipo de ácido sobre microcomponentes da paligorsquita. Os microcomponentes na paligorsquita pesquisada são Mn^{2+} e Ti^{4+} . Segundo Zhang et al (2010) estes microcomponentes podem existir entre camadas da paligorsquita ou como cátions permutáveis ou como

parte das fitas octaédrica da paligorsquita. Além disso, as impurezas da paligorsquita também podem ser responsáveis pela existência destes microcomponentes.

A ativação ácida pode causar uma dissolução evidente da maioria desses microcomponentes exceto para Ti^{4+} (Tabelas 4.5 e 4.6). O conteúdo desses microcomponentes diminui com o aumento da concentração do ácido em comum com os principais componentes. O efeito do tipo de ácido parece ser complicado pela dissolução destes microcomponentes. Por exemplo, o conteúdo de Mn^{2+} diminuiu mais visivelmente com o aumento da concentração HCl do que com o H_2SO_4 . O conteúdo de Ti^{4+} da paligorsquita torna-se maior com o aumento da concentração de ácido, diferindo dos outros microcomponentes. Isto é atribuído ao fato de que a Ti^{4+} (como Si) ser estável para ataque ácido, ou seja, e seu conteúdo relativo obtido a partir de os resultados da composição química aumenta com a gradual dissolução de outros componentes da paligorsquita com a crescente concentração ácida.

As fórmulas químicas para a meia célula unitária das paligorsquitas ativadas são apresentadas nas Tabelas 4.7 e 4.8. Os resultados obtidos são corroborados com pesquisas desenvolvidas por Gálan e Carretero (1999).

Tabela 4.7 – Fórmula química para a meia célula unitária das amostras ativadas com ácido clorídrico

Amostra	Fórmula química para a meia célula unitária
F0323	$(Si_{8,05})(Al_{1,74}Fe_{0,32}Ti_{0,084}Mn_{0,023}Mg_{1,59})(K_{0,052})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C252M2	$(Si_{8,08})(Al_{1,69}Fe_{0,33}Ti_{0,086}Mn_{0,01}Mg_{1,61})(K_{0,047})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C254M2	$(Si_{8,14})(Al_{1,66}Fe_{0,30}Ti_{0,094}Mg_{1,55})(K_{0,054})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C256M2	$(Si_{8,27})(Al_{1,59}Fe_{0,26}Ti_{0,082}Mn_{0,005}Mg_{1,50})(K_{0,040})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C252M4	$(Si_{8,14})(Al_{1,66}Fe_{0,31}Ti_{0,082}Mn_{0,011}Mg_{1,57})(K_{0,041})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C254M4	$(Si_{8,35})(Al_{1,48}Fe_{0,27}Ti_{0,088}Mn_{0,092}Mg_{1,38})(K_{0,034})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C256M4	$(Si_{8,11})(Al_{1,69}Fe_{0,31}Ti_{0,091}Mn_{0,004}Mg_{1,56})(K_{0,045})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C902M2	$(Si_{8,08})(Al_{1,70}Fe_{0,31}Ti_{0,099}Mn_{0,018}Mg_{1,56})(K_{0,044})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C904M2	$(Si_{8,99})(Al_{1,10}Fe_{0,16}Ti_{0,085}Mg_{0,95})(K_{0,018})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C906M2	$(Si_{9,46})(Al_{0,78}Fe_{0,090}Ti_{0,082}Mg_{0,60})(K_{0,028})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C902M4	$(Si_{8,83})(Al_{1,19}Fe_{0,19}Ti_{0,104}Mg_{1,06})(K_{0,022})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C904M4	$(Si_{8,98})(Al_{1,11}Fe_{0,17}Ti_{0,086}Mg_{0,92})(K_{0,022}Mn_{0,004})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$
C906M4	$(Si_{9,10})(Al_{1,00}Fe_{0,16}Ti_{0,089}Mg_{0,87})(K_{0,023})O_{20}(OH)_2(OH_2)_44H_2O$

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 4.8 – Fórmula química para a meia célula unitária das amostras ativadas com ácido sulfúrico

Amostra	Fórmula química para a meia célula unitária
F0323	(Si _{8,05})(Al _{1,74} Fe _{0,32} Ti _{0,084} Mn _{0,023} Mg _{1,59})(K _{0,052})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S252M2	(Si _{8,17})(Al _{1,64} Fe _{0,32} Ti _{0,077} Mn _{0,014} Mg _{1,52})(K _{0,051})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S254M2	(Si _{8,27})(Al _{1,57} Fe _{0,30} Ti _{0,083} Mn _{0,018} Mg _{1,45})(K _{0,046})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S256M2	(Si _{8,18})(Al _{1,63} Fe _{0,32} Ti _{0,082} Mn _{0,015} Mg _{1,52})(K _{0,044})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S252M4	(Si _{8,12})(Al _{1,70} Fe _{0,32} Ti _{0,080} Mn _{0,017} Mg _{1,52})(K _{0,056})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S254M4	(Si _{8,33})(Al _{1,54} Fe _{0,30} Ti _{0,071} Mn _{0,017} Mg _{1,40})(K _{0,049})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S256M4	(Si _{8,19})(Al _{1,64} Fe _{0,30} Ti _{0,083} Mn _{0,013} Mg _{1,50})(K _{0,041})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S902M2	(Si _{8,76})(Al _{1,28} Fe _{0,19} Ti _{0,081} Mn _{0,007} Mg _{1,09})(K _{0,017})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S904M2	(Si _{9,20})(Al _{0,96} Fe _{0,13} Ti _{0,082} Mg _{0,75})(K _{0,022})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S906M2	(Si _{9,41})(Al _{0,80} Fe _{0,11} Ti _{0,084} Mg _{0,63})(K _{0,022})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S902M4	(Si _{8,89})(Al _{1,78} Fe _{0,17} Ti _{0,086} Mg _{1,00})(K _{0,022})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S904M4	(Si _{9,00})(Al _{1,08} Fe _{0,16} Ti _{0,11} Mg _{0,91})(K _{0,021})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O
S906M4	(Si _{9,07})(Al _{1,04} Fe _{0,16} Ti _{0,01} Mg _{0,86})(K _{0,022})O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ 4H ₂ O

4.3.1.3 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A partir das Figuras 4.24 a 4.27 foi possível observar os espectros de infravermelho das amostras F0323 ativadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico.

A análise por espectroscopia no infravermelho dos sólidos tratados com ácidos confirmou a dissolução da camada octaédrica e a geração de sílica livre quando as estruturas da paligorsquita foram lixiviadas por tratamento ácido, como pode ser verificado nas Figuras 4.24 a 4.27.

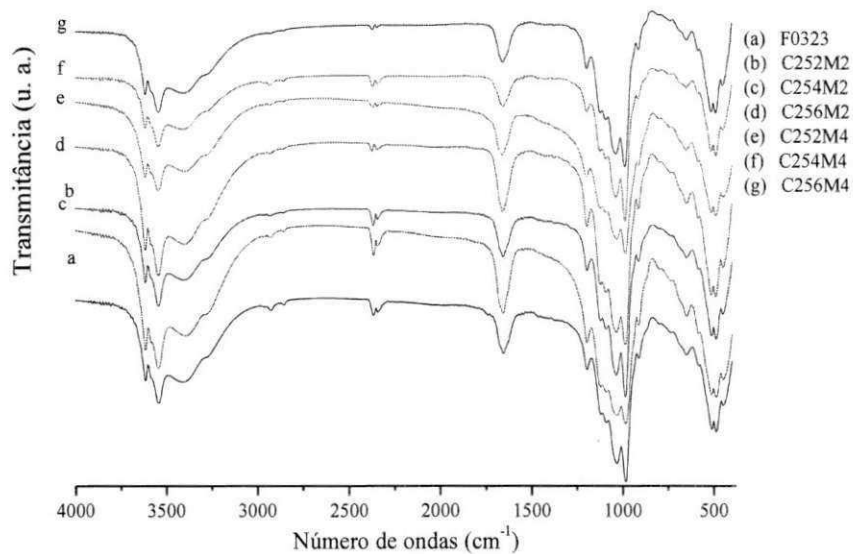
As absorções encontradas foram comparadas com aquelas caracterizadas por diferentes autores, dentre os quais, Augsburgger et al. (1998); Barrios et al. (1995); Chen et al. (2007); Frost et al. (2001); Frost e Mendelovici (2006); González et al. (1989); Lai et al. (2010); Mendelovici (1973); Myriam et al. (1988).

Nas Figuras 4.24 A 4.27 é possível verificar que existem três importantes modificações nos espectros.

As bandas a 3620, 3590 e 3550 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento O–H dos cátions octaédricos Me–Me–OH (Me: Fe Mg, Al) nas bordas dos canais da paligorsquita

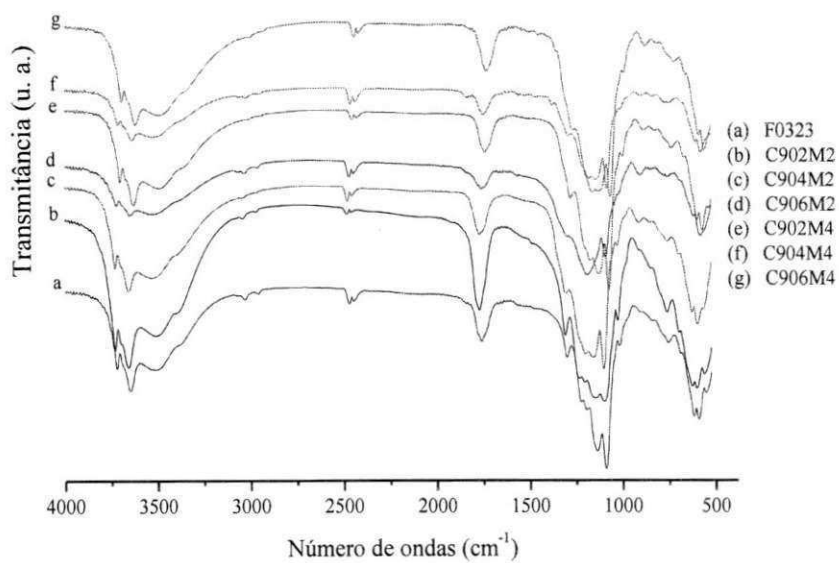
diminuem a medida que tratamento ácido torna-se mais forte. Observou-se que o efeito foi maior nas amostras ativadas a 90°C.

Figura 4.24 – Espectros de infravermelho das amostras ativadas com HCl a 25°C

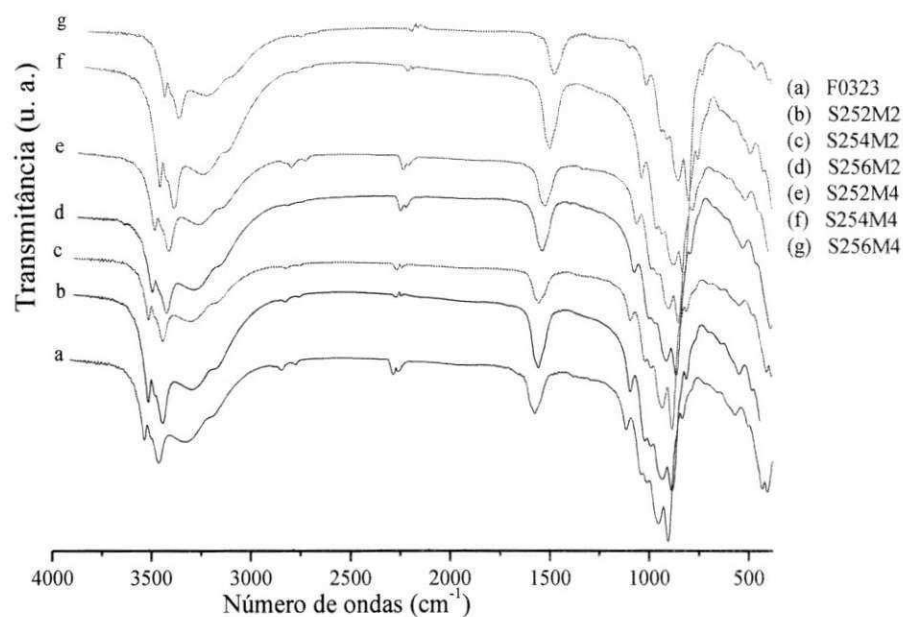


Fonte: Arquivo pessoal

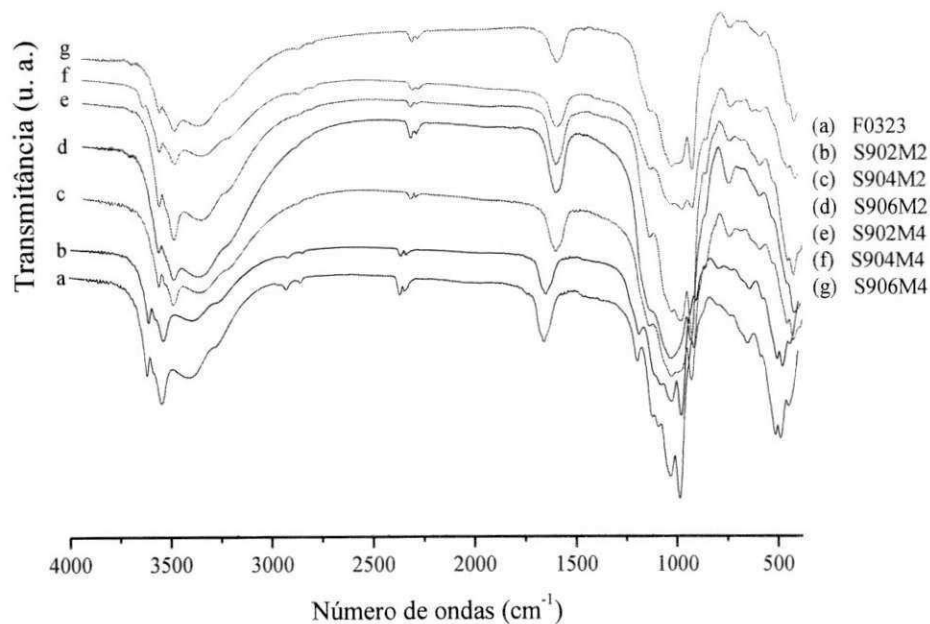
Figura 4.25 – Espectros de infravermelho das amostras ativadas com HCl a 90°C



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.26 – Espectros de infravermelho das amostras ativadas com H_2SO_4 a $25^\circ C$ 

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.27 – Espectros de infravermelho das amostras ativadas com H_2SO_4 a $90^\circ C$ 

Fonte: Arquivo pessoal

A intensidade da banda em aproximadamente 1660 cm^{-1} , atribuído ao modo de deformação de grupos O–H da água, diminui à medida que o tratamento avança assim como as bandas entre 1400 e 400 cm^{-1} (na argila natural correspondem a silicatos com a

vibração de cátions octaédricos). Estes resultados são consistentes com as mudanças relatadas por Barrios et al. (1995); Chen et al. (2007); Frost et al. (2001); Frost e Mendelovici (2006); González et al. (1989) no estudo de ativação ácida na paligorsquita.

Verificou-se o aparecimento de um ombro em 1088 cm^{-1} , e isto identifica a presença de sílica, resultado semelhante ao encontro por pesquisas realizadas por Vicente Rodriguez et al. (1996) e Srasra e Srasra (2010) que consideram que embora as bandas características da presença de sílica tenham desaparecido durante o tratamento ácido, novas bandas situadas em $1200\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$, 970 , 808 e 478 cm^{-1} aparecem indicando a presença de sílica. As bandas O-Si-O situadas entre 1200 e 1000 cm^{-1} são transformadas em uma banda ampla que permanece nas mesmas posições, indicando a alteração característica das vibrações O-Si-O a partir da folha tetraédrica na paligorsquita natural. Este resultado corrobora com o DRX apresentado na seção 4.3.1.

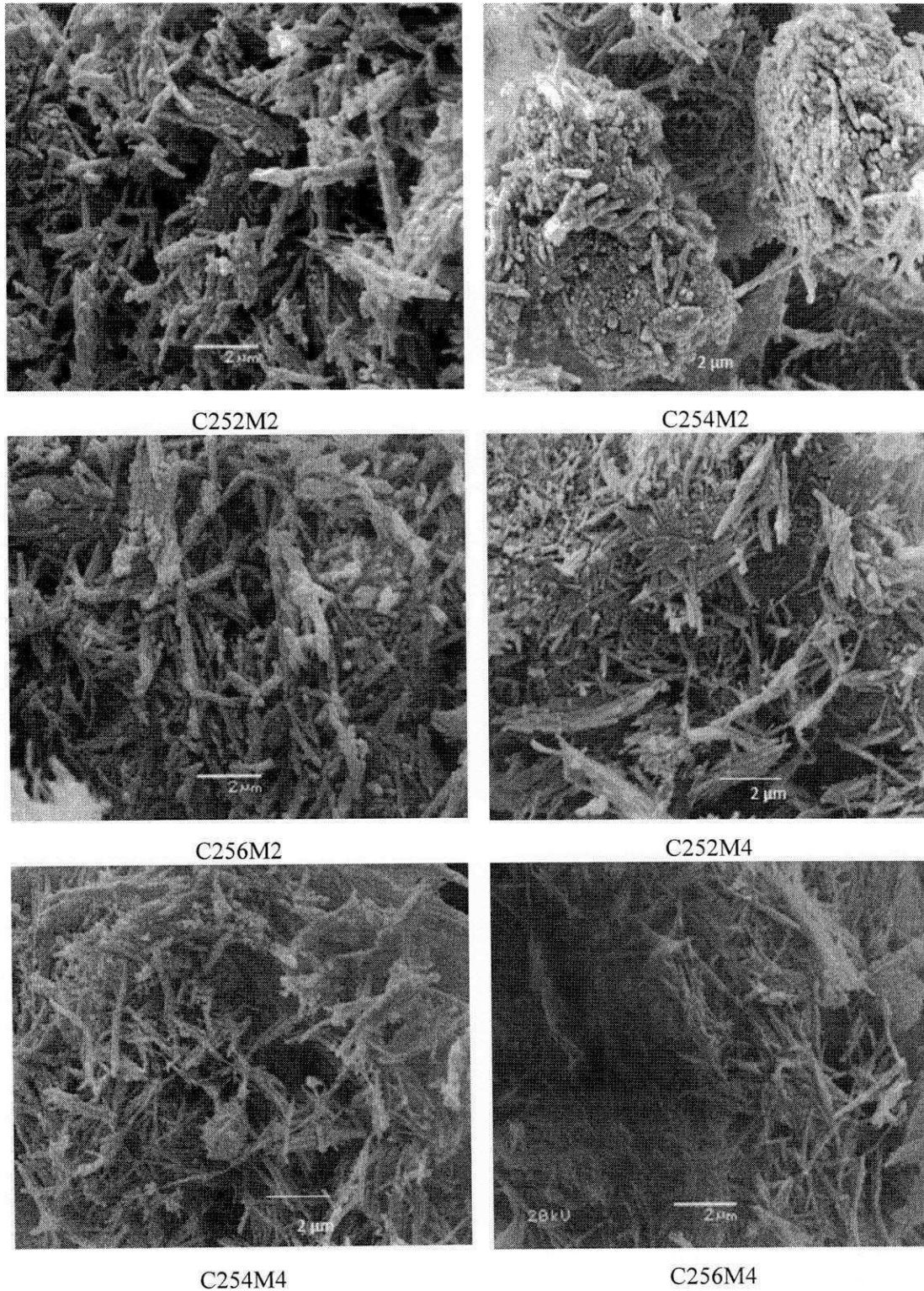
4.3.1.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura

Com o objetivo de verificar a morfologia das amostras ativadas com ácidos são apresentadas nas Figuras 4.28 a 4.31 as micrografias eletrônicas de varredura.

Pelas imagens obtidas, observa-se que em todas as amostras o tratamento ácido não afetou de forma severa a morfologia fibrosa da paligorsquita. Este resultado está em concordância com os resultados obtidos por Boudriche et al. (2011); Jiang et al. (2012); Lai et al. (2010) que pesquisaram o efeito da ativação ácida em paligorsquita.

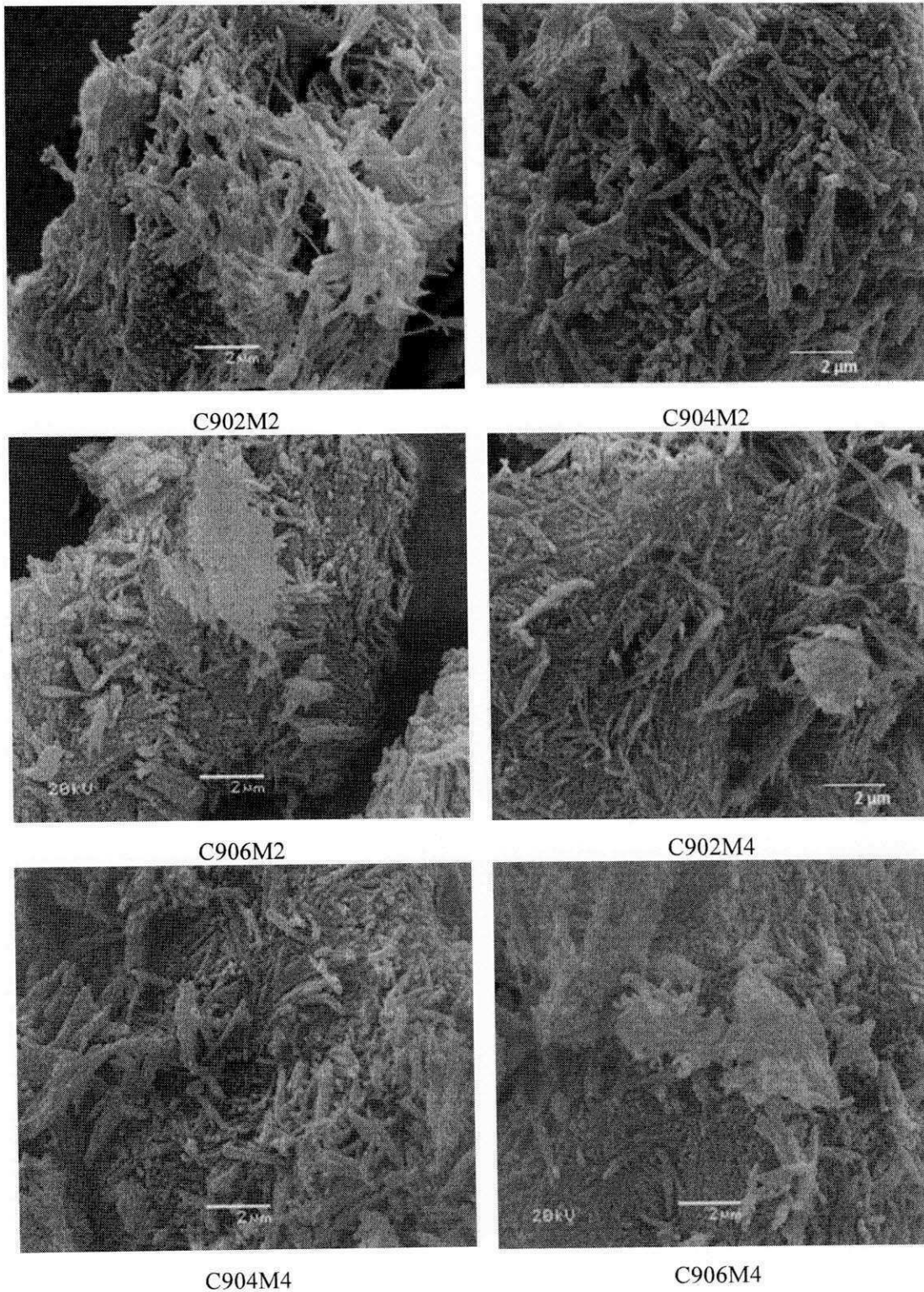
Fibras longas e isoladas foram observadas. A partir das imagens foram analisadas partículas do argilomineral e realizada a contagem. De acordo com as medidas, o comprimento médio da fibra varia de $0,3$ a $1\text{ }\mu\text{m}$, mas com a predominância do comprimento de $1\text{ }\mu\text{m}$. Nenhuma diferença morfológica significativa foi observada nas condições operacionais utilizadas, mesmo em casos mais severos de concentração, tempo e temperatura. Esta observação, também foi feita por Boudriche et al. (2011) apud Gonzalez et al. (1984) após ativação com HCl na paligorsquita. O autor explica que a sílica gerada durante processos de ativação pode comportar-se como um gel de proteção e preservação da morfologia fibrosa da paligorsquita.

Figura 4.28 – Micrografias das amostras de paligorsquitas ativadas com HCl a 25 °C



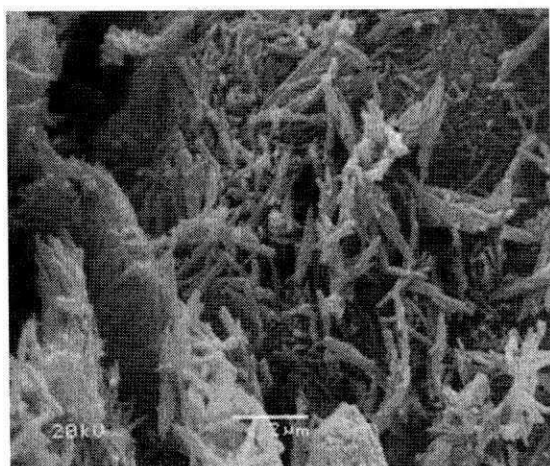
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.29 – Micrografias das amostras de paligorsquitas ativadas com HCl a 90 °C

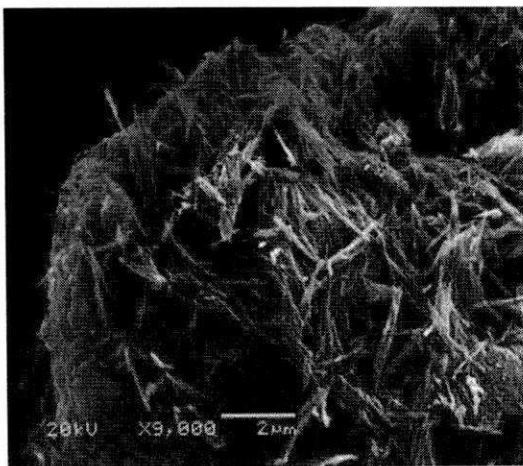


Fonte: Arquivo pessoal

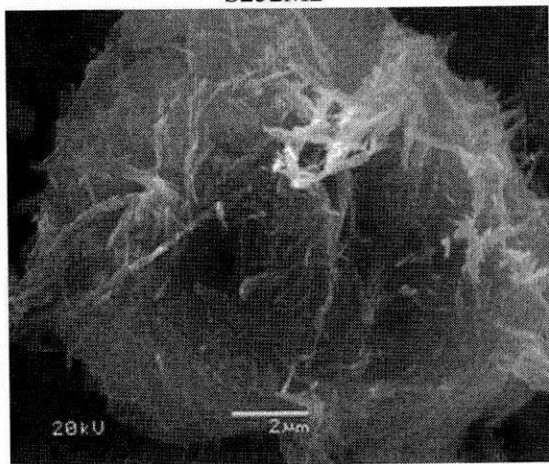
Figura 4.30 – Micrografias das amostras ativadas de paligorsquitas com H_2SO_4 a 25 °C



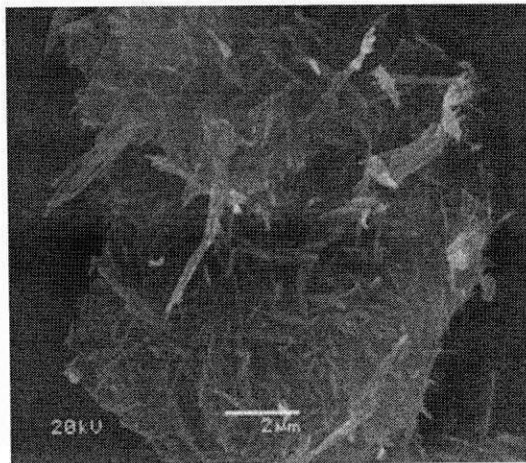
S252M2



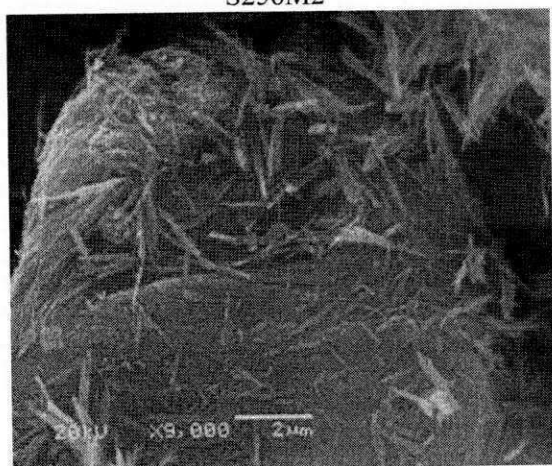
S254M2



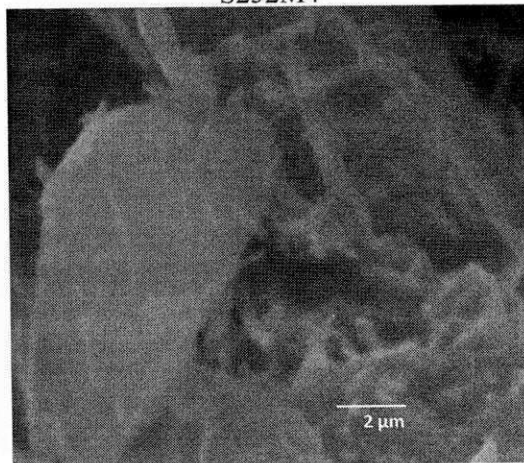
S256M2



S252M4



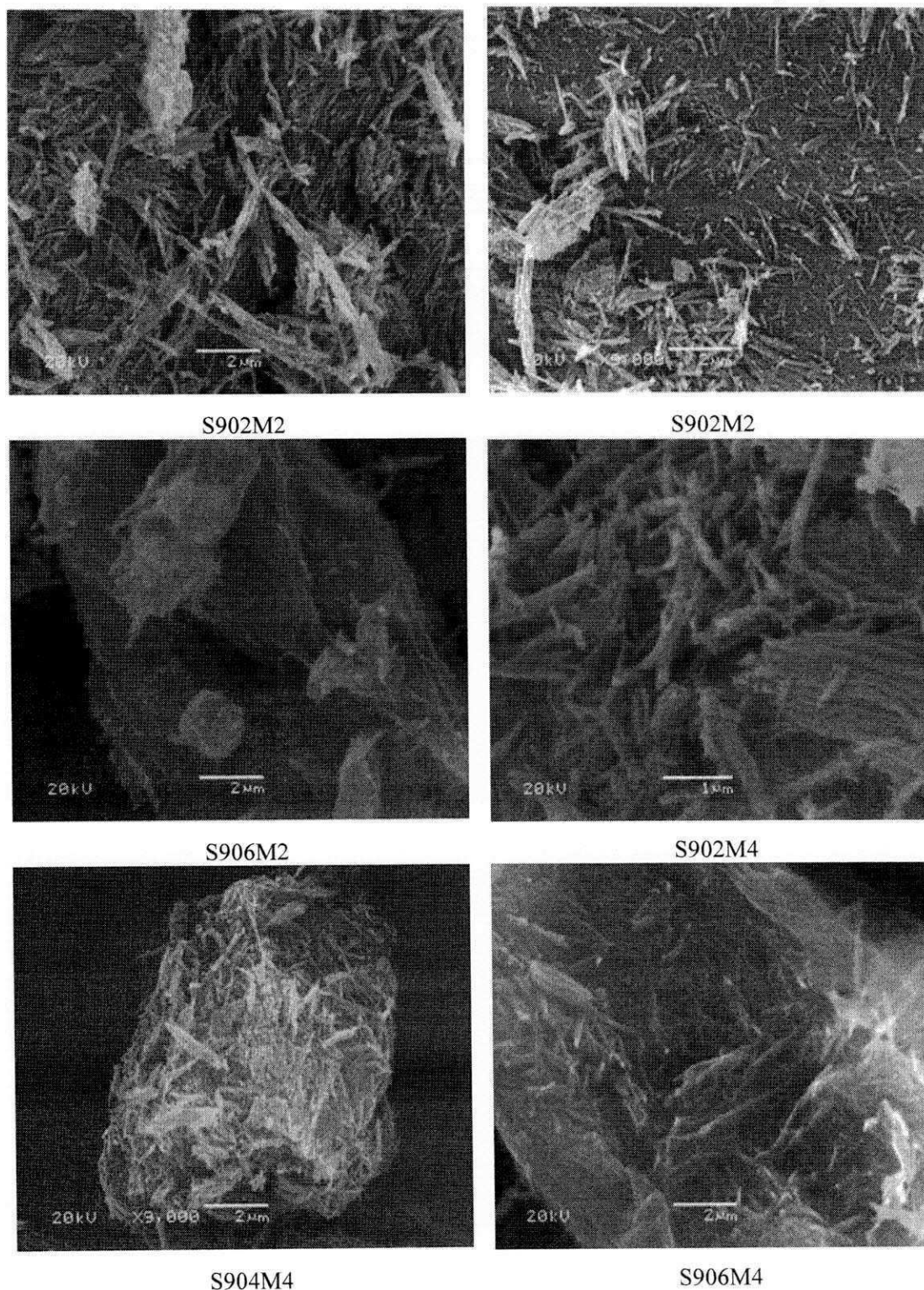
S254M4



S256M4

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.31 – Micrografias das amostras ativadas de paligorsquitas com H_2SO_4 a $90\text{ }^\circ\text{C}$

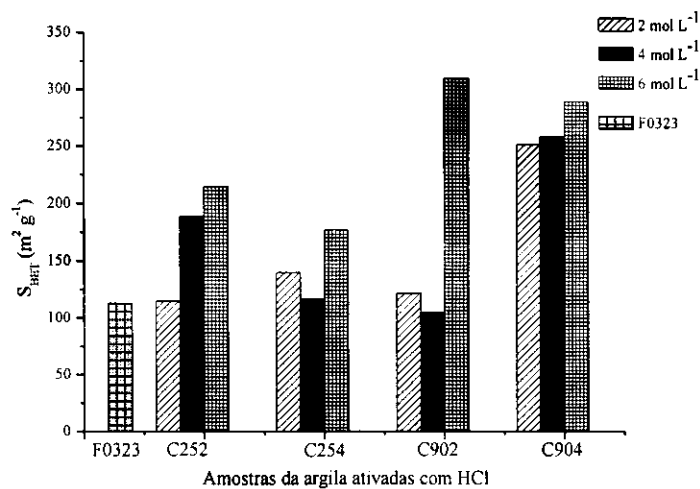


Fonte: Arquivo pessoal

4.3.1.5 Análise por área superficial específica

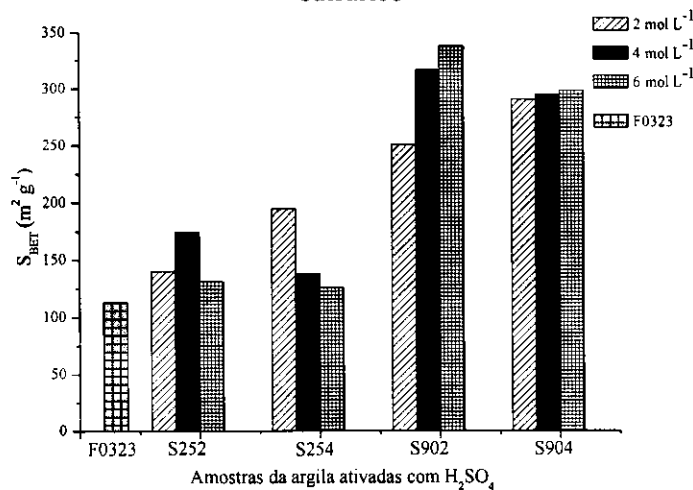
Os resultados obtidos da área específica das amostras de paligorsquita ativadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico encontram-se nos gráficos apresentados nas Figuras 4.32 e 4.33, respectivamente.

Figura 4.32 – Área superficial das amostras de paligorsquita ativadas com ácido clorídrico



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.33 – Área superficial das amostras de paligorsquita ativadas com ácido sulfúrico



Fonte: Arquivo pessoal

A partir, das Figuras 4.32 e 4.33 foi possível observar que a amostra F0323 natural tem uma área de superfície de $113 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nas amostras ativadas com os ácidos, o tratamento produziu um aumento na área superficial específica, S_{BET} superior à amostra F0323. Os valores máximos encontrados nas áreas superficiais específicas para as amostras ativadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico foram: $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (C906M2) e $346 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (S904M4), respectivamente.

Nas amostras ativadas com os ácidos na temperatura de 90°C , observou-se um aumento na área de superfície quando comparada com os resultados obtidos na temperatura de 25°C . Os valores obtidos, nessa condição, foram maiores para as amostras ativadas com ácido sulfúrico. Ele atingiu um máximo, $346 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (na argila S904M4) três vezes maior do que a amostra original, porém o valor da área de superfície diminuiu suavemente quando a concentração ácida aumentou, nas mesmas condições, tendo um valor de $299 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Condições mais intensas de ataque produziram uma diminuição a $131 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para S256M2 e $126 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para S256M4.

Segundo González et al. (1989) que propôs um mecanismo que explicasse com ocorre a ativação ácida no interior da paligorsquita, o ataque ácido produz uma lixiviação progressiva da folha octaédrica, criando microporosidade entre as folhas tetraédricas de silicato. Estas folhas de silicato é o que mantêm a estrutura do mineral e possui grupos silanóis que são gerados pela reação de hidrólise ácida. Como resultado deste processo, tanto a área de superfície e o volume de poros aumentam. Com o aumento do tempo de reação e da concentração do ácido, a condensação dos grupos silanóis aumenta e, assim, a microporosidade e a área de superfície diminuem.

Essa mesma justificativa foi considerada em pesquisas com ativação ácida na paligorsquita por Myriam et al. (1998); Corma et al. (1987); Suárez et al. (1995), Boudriche et al. (2011); Gan et al. (2009). Os resultados obtidos no BET corroboram com o FRX.

4.3.1.6 Análise da capacidade de troca catiônica

As medidas da capacidade de troca catiônica das amostras ativadas com os ácidos são apresentadas na Tabela 4.9. A amostra natura F0323 natural apresentou uma CTC de 40 meq/100.

Tabela 4.9 – Medidas da capacidade de troca catiônica das amostras ativadas por ácidos

Amostras	CTC (meq/100) - HCl	CTC (meq/100) - H ₂ SO ₄
*A252M2	38,7	38,7
A254M2	38,5	37,0
A254M2	37,3	36,7
A252M4	38,1	38,6
A254M4	37,0	36,3
A256M4	36,7	36,1
A902M2	37,0	38,0
A904M2	36,5	37,3
A904M2	36,4	36,8
A902M4	38,5	38,2
A904M4	37,3	37,6
A906M4	36,5	36,8

*A = C ou S

Fonte: Arquivo pessoal

A partir dos resultados apresentados, na Tabela 4.9, observa-se que a paligorsquita natural possui o maior valor de troca catiônica do que quando tratada por ácidos e este resultado se encontram dentro do valor de CTC esperado quando comparando com os dados da literatura em relação a outras paligorsquitas (Gonzalez et al. (1989) 25,8 meq/100; Chen e Wang 30 meq/100 (2007).

A CTC das amostras ativadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico diminui à medida que o tratamento ácido se intensifica, ou seja, a medida que ocorre o aumento da concentração. Isso é comprovado nos trabalhos de Chen et al. (2007) e Wang et al. (2007) que consideram que isso ocorre devido a formação de grupos silanóis produzidos na superfície da paligorsquita causado por um aumento na concentração de HCl.

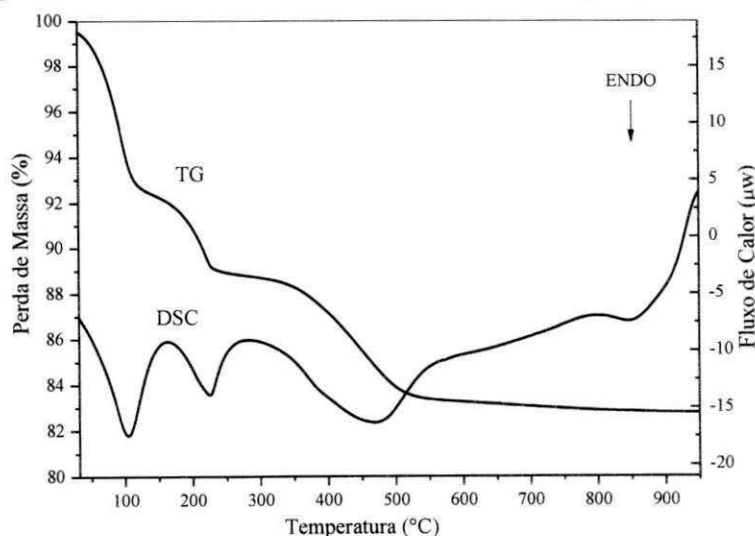
4.3.2 Paligorsquita ativada termicamente

4.3.2.1 Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura

As análises termogravimétrica (TG) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC) podem fornecer informações a respeito das mudanças ocorridas na paligorsquita com o tratamento térmico, especificando o intervalo das perdas de massa, bem como os processos químicos e físicos que envolvem a variação de energia. O comportamento térmico do argilomineral sob atmosfera de nitrogênio na qual as curvas observadas são referentes à TG e a DSC da paligorsquita natural é mostrado na Figura 4.34.

Nota-se na curva TG três eventos, que são referentes às perdas das massas característico da desidratação da argila com a perda de água em decorrência do aumento da temperatura, conforme mostra a Tabela 4.10. O primeiro evento ocorre no intervalo de temperatura entre 0 a 100°C e está relacionado com a liberação da água fisicamente adsorvida, apresentando uma perda de massa de 6%. O segundo evento ocorre no intervalo de temperatura entre 100 – 230 °C com uma perda de massa de 10% que é referente a perdas de moléculas de água zeolíticas e o último evento ocorrem em 230 – 524 °C e está relacionado com a perda de água de coordenação, bem como a condensação dos grupos silanóis e aluminóis, apresentando uma perda de massa de 16%.

Figura 4.34 – Curvas das análises TG e DSC da paligorsquita



Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 4.10 – Observação das perdas de águas em (%) na paligorsquita natural

Etapa de Desidratação			Massa Total	
	1°	2°	3°	
*F.T. (°C)	22 - 120	120 - 230	230 - 520	16,5
**P. M (%)	7	4,0	5,5	

* F.T = Faixa de Temperatura **P.M = Perda de Massa

Fonte: Arquivo pessoal

A curva DSC confirma esses acontecimentos, no qual observam - se três picos exotérmicos na mesma faixa de temperatura das perdas de massa na curva TG, sendo os três primeiros picos referentes a liberação de moléculas de água fisicamente adsorvida, água zeolítica e água de coordenação e a condensação dos grupos superficiais. O surgimento de um quarto pico na faixa de temperatura entre 800 – 900 °C pode ser atribuído à mudança de fase da paligorsquita para enstatita.

Segundo Gan et al. (2009) estes eventos estão associados com a desidratação da estrutura da paligorsquita, sendo o primeiro evento referente a perda parcial da água de coordenação e o segundo está relacionado ao conteúdo de moléculas de água adsorvida neste espaçamento que tende a variar gradualmente com o aumento da temperatura, resultando no deslocamento e desaparecimento da reflexão $d_{(110)}$, pela diminuição e perda do conteúdo de água no espaçamento (BU et al. 2011). O pico de quartzo manteve-se praticamente com a mesma cristalinidade durante os tratamentos térmicos, o que sugere que a temperatura tem pouca influência na reflexão do quartzo.

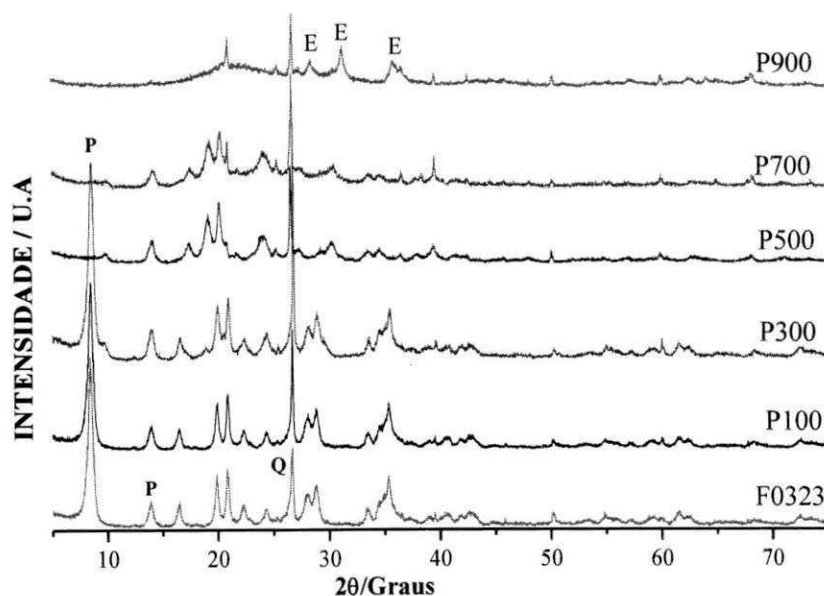
O comportamento térmico da paligorsquita foi estudado por Haden e Schwint (1967) com a análise das curvas térmica diferencial (DTA) e mostrou que a água livre é liberada a 100 °C apresentando três picos endotérmicos no intervalo entre 100 – 600 °C, que são referentes à perda de água. Sendo o pico localizado entre 100 a 200 °C é referente à perda de água zeolítica. Com a elevação da temperatura a água de constituição é eliminada da estrutura cristalina. O pico entre 400 e 500°C indica a formação da estrutura anidra devido à saída de água. Praticamente toda a água foi retirada a 600°C e acima de 700°C ocorre o encolhimento das fibras e a estrutura cristalina da paligorsquita é destruída e novas fases são formadas, sendo uma dessas caracterizada como sendo da presença do mineral enstatita.

4.3.2.2 Análise por difração de raios X

Pode ser visto através da Figura 4.34, as curvas de difração de raios X da amostra de paligorsquita F0323 quando ativada termicamente.

Os perfis das curvas de difração, apresentados na Figura 4.35, referem-se às amostras da paligorsquita ativada termicamente. Os mesmos mostram que à medida que a temperatura do tratamento térmico foi elevada, ocorreu a diminuição progressiva e o desaparecimento da reflexão $d_{(110)}$ da paligorsquita. O aquecimento até 300 °C não provocou mudanças significativas nesta reflexão, observando-se apenas uma leve diminuição na intensidade. Entretanto em temperaturas acima de 300 °C ocorreu o desaparecimento completo do pico da paligorsquita $d_{(110)}$ bem como a diminuição da cristalinidade do argilomineral.

Figura 4.35 – Curvas de difrações de raios X das amostras ativadas termicamente



Fonte: Arquivo pessoal

Estas mudanças foram estudadas anteriormente por de Boudriche et al. (2012) e refletem a destruição parcial da estrutura cristalina da paligorsquita, resultando na condensação dos grupos silanóis e /ou aluminóis pela perda de água.

Essas fases característica do mineral enstatita ($MgSiO_3$) foram confirmadas e identificadas neste estudo com o auxílio da ficha cristalográfica de nº 7-0216, com picos

localizados em 28,1°, 31,1° e 35,9°. Essas novas reflexões começam a se formar, como pode ser observado na curvas de difração da Figura 4.34, a partir da temperatura de 500 °C e serem visualizadas com nitidez a 900 °C. Este evento confirma a destruição completa da estrutura da paligorsquita em temperaturas acima de 700°C com o surgimento das formas em unidades e/ou núcleos livres de enstatita devido à desidratação e está de acordo com os trabalhos de Miller et al. (1963); Haden e Schwint (1967).

4.3.2.3 Análise por fluorescência de raios X

As análises da composição química obtida por fluorescência de raios X das amostras de paligorsquita ativadas termicamente em diferentes condições de tratamento térmico estão apresentadas na Tabela 4.11. O perfil de variação da composição química na amostra da paligorsquita ativada termicamente está apresentado na Figura 4.36.

Tabela 4.11 – Composição química (%) das amostras de paligorsquita ativadas termicamente

Amostras	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	*P.F
F0323	8,28	11,48	63,67	0,32	0,87	0,21	3,27	11,90
P100	7,91	10,64	64,44	0,31	0,81	0,17	3,36	12,37
P300	8,62	11,27	64,25	0,28	0,98	0,16	3,53	10,91
P500	9,07	12,19	69,37	0,32	0,97	0,22	3,52	4,34
P700	9,02	12,30	69,35	0,39	1,03	0,18	3,75	3,98
P900	9,48	12,69	72,10	0,30	1,08	0,21	3,61	0,52

*P.F = Perda ao fogo

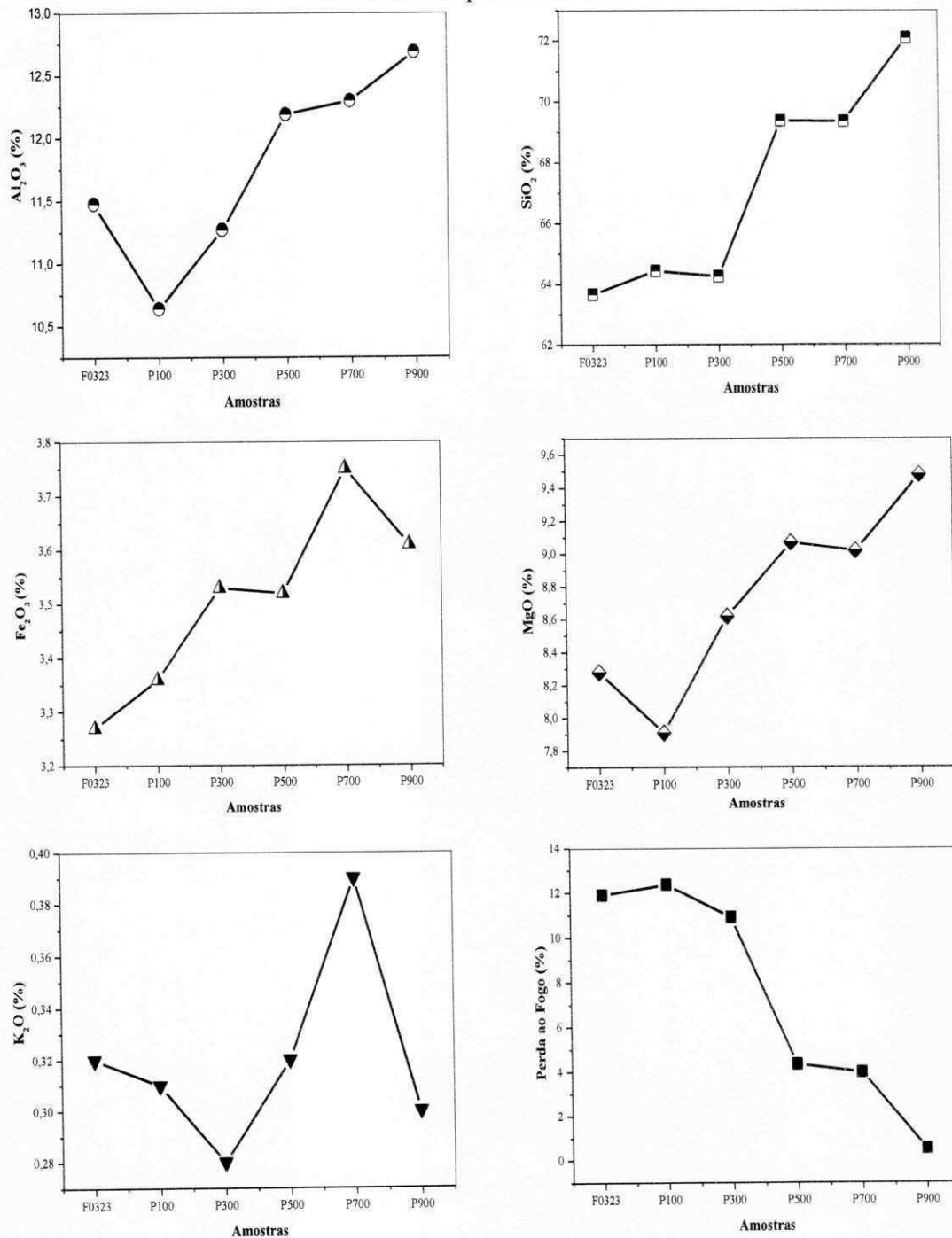
Fonte: Arquivo pessoal

Para as amostras de paligorsquita ativadas termicamente, observa-se a tendência dos teores da maioria dos óxidos presentes na composição química de aumentar proporcionalmente com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como se observa na Tabela 4.11 e da Figura 4.36.

Os valores da perda ao fogo mostraram-se inversamente proporcionais a elevação da temperatura de calcinação do argilomineral. Estes resultados estão associados com a perda progressiva de moléculas de água adsorvidas fisicamente e a

condensação de grupos OH na estrutura cristalina da argila como resultado do tratamento térmico.

Figura 4.36 – Composição química da paligorsquita ativada termicamente em diferentes temperaturas



Fonte: Arquivo pessoal

Os átomos Mg, Al e Fe são os principais componentes presentes na folha octaédrica da camada da paligorsquita. Com a ativação térmica os conteúdos destes metais aumentaram de forma variável para cada temperatura de tratamento térmico, conforme foi mostrado na Figura 10. Observa-se que os óxidos de ferro e potássio apresentaram em uma maior quantidade na amostra de paligorsquita ativada termicamente a 700°C.

Nesta pesquisa observou-se que, à medida que o tratamento térmico aumentava de 100°C para 900°C, a cor da argila paligorsquita alterava de castanho claro para vermelho tijolo em 900°C. Esta mudança de cor pode estar relacionada com uma substituição isomorfa de ferro que pode ocorrer no interior da estrutura (Si^{4+} pode ser substituído por Fe^{3+} e Mg^{2+} por Fe^{2+}), o que faz com que gradualmente a superfície tratada seja composta essencialmente de óxido de ferro. Esse resultado pode ser confirmado pelo aumento da concentração de Fe^{2+} através da Tabela 4.10 e da Figura 4.36. Observação semelhante foi relatada em pesquisa desenvolvidas por Boudriche et al. (2012) ao ativar paligorsquitas termicamente.

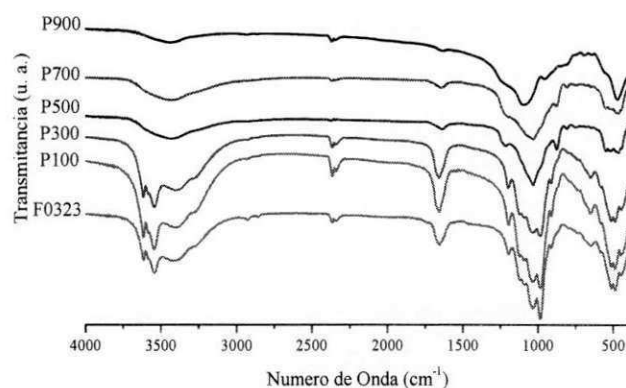
4.3.2.4 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho revelam as principais bandas de vibrações presente nas amostras de paligorsquita ativadas termicamente, como pode ser visto a partir da Figura 4.37.

Baseado nisso, é possível verificar, a partir da Figura 4.36, que após o tratamento térmico as bandas de grupo OH, sofrem profundas alterações com o aumento da temperatura, resultando no seu desaparecimento quando tratadas em temperatura acima de 300 °C. Estas mudanças estão associadas à perda de água zeolítica nos poros e do grupo OH coordenado na estrutura da paligorsquita. Esses resultados estão em conformidade com os resultados obtidos por Boudriche et al. (2012) e Suárez e García-romero (2006) e corrobora com os resultados das análises térmicas na seção 4.4.1.

Nas pesquisas realizadas por Khorami e Lemieux (1989) os resultados das curvas das análises de TG/DTG mostraram apenas uma perda de massa que é característica da água de cristalização, ocorrendo na faixa de temperatura entre 355 e 793°C. Julgando isso, pela absorção no infravermelho, acredita-se que essa perda está associada tanto a perda de água de cristalização quanto à condensação de grupos hidroxilas presente na folha octaédrica da estrutura deste argilomineral.

Figura 4.37 – FTIR das amostras de paligorsquita ativada termicamente



Fonte: Arquivo pessoal

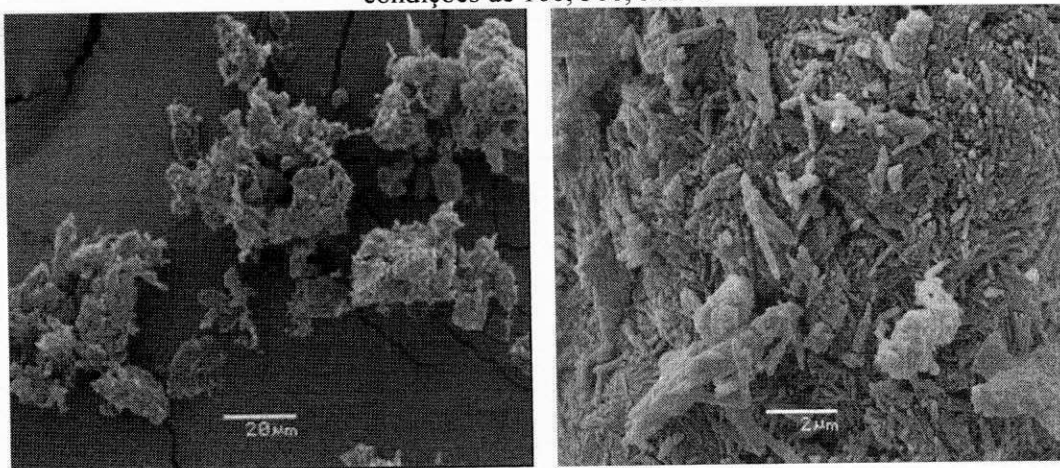
As bandas presentes na região de menor comprimento de onda do espectro em 1097, 1030, 985 e 650 cm^{-1} também passam por transformações com o aumento da temperatura. As mesmas são referentes a vibrações dos grupos silanóis ou aluminóis Si-OH, M-O e M-OH onde M = Al, Mg. Após o tratamento térmico estas bandas tendem a diminuir de intensidade e algumas chegam a desaparecer, além de se observar a centralização da banda 1030 cm^{-1} .

4.3.2.5 Análise por microscopia eletrônica de varredura

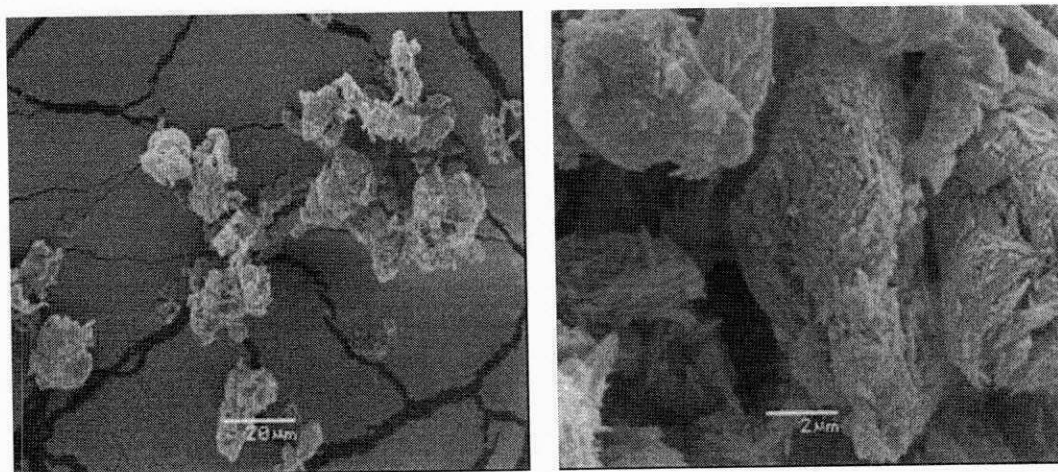
As micrografias das amostras de paligorsquita ativadas termicamente e o efeito desse tratamento sobre a morfologia deste argilomineral estão apresentadas nas Figuras 4.38 e 4.39.

Observa-se, a partir da Figura 4.38, que à medida que a temperatura aumentou até 300°C não ocorreram alterações aparente na estrutura do argilomineral quando se compara a morfologia da amostra paligorsquita natural com as paligorsquitas ativadas a 100 e 300°C. Isso é justificado devido nesta faixa de temperatura ocorrer à desidratação parcial e reversível do argilomineral devido à perda de metade da água de coordenação, sendo esse evento caracterizado como um processo físico, no qual ocorre a perda de água sem mudanças estruturais. Esses resultados estão em concordância com as análises de DRX e FTIR.

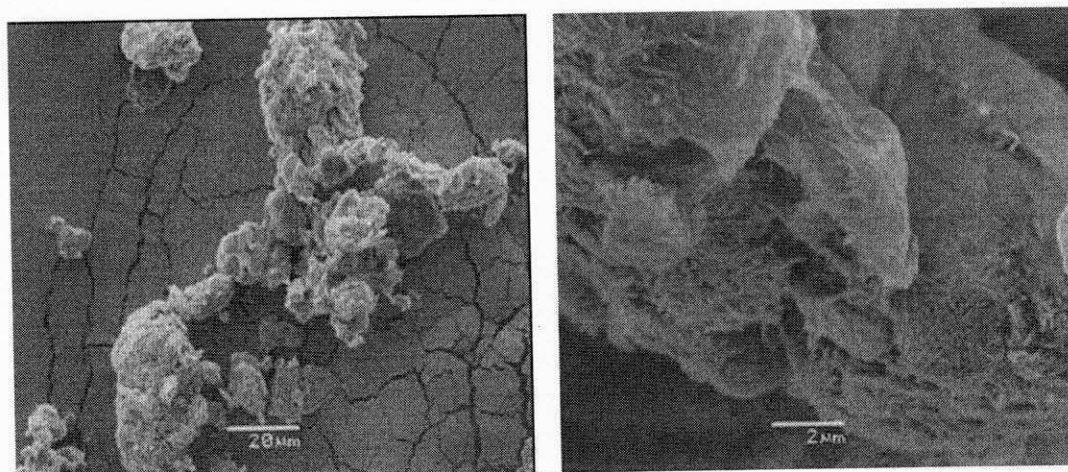
Figura 4.38 – Micrografias das amostras ativadas com termicamente nas condições de 100, 300, 500°C



P100



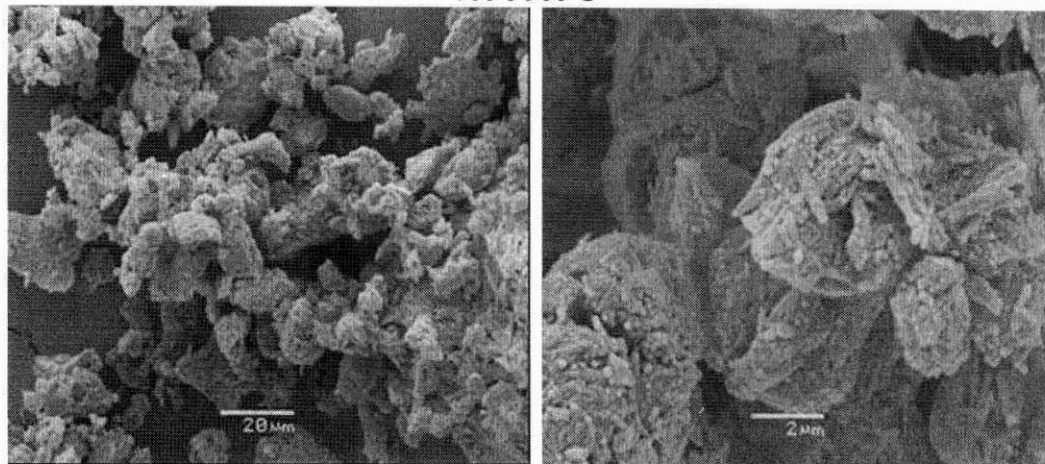
P300



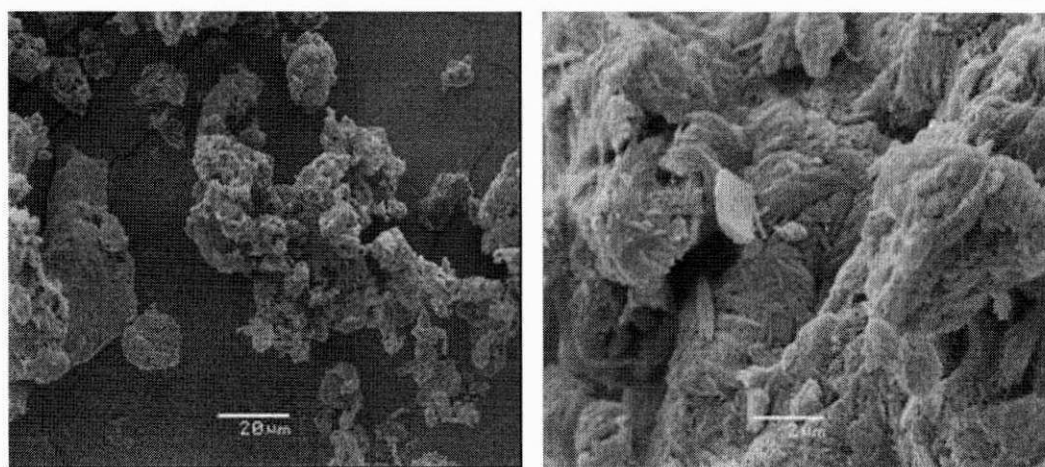
P500

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.39 – Micrografias das amostras ativadas com termicamente nas condições de 700 e 900°C



P700



P900

Fonte: Arquivo pessoal

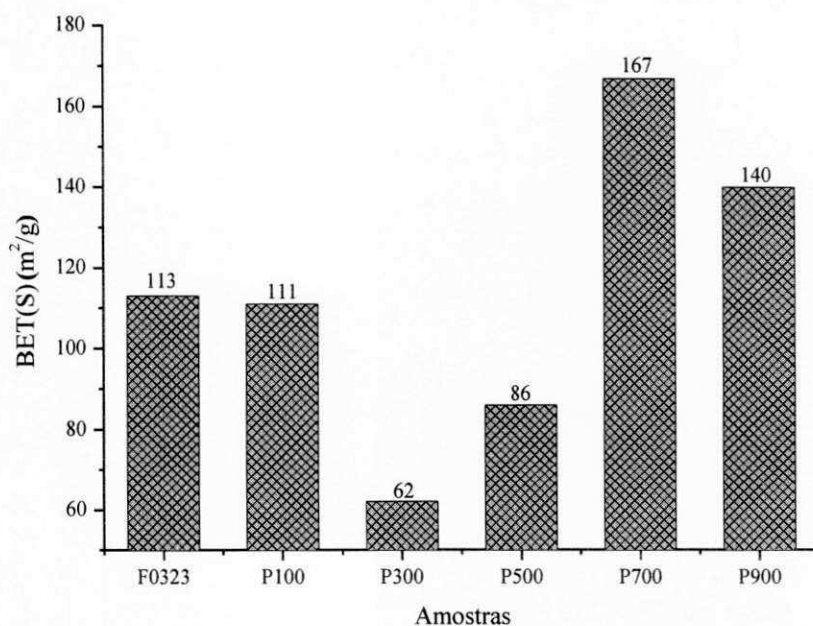
No entanto, em temperaturas acima de 300°C foi observado o encolhimento e uma maior aglomeração das fibras devido à desidratação irreversível que é o resultado da perda total da água coordenada ao metal da folha octaédrica e ocasionou mudanças na estrutura do argilomineral conforme mostra a Figura 4.37 a seguir como observado na amostra P500. Eventos semelhantes foram descritos em trabalho de Bu et al (2011) com uma paligorsquita ativada termicamente, na qual a imagem da MEV mostrou que algumas fibras começaram a ligar-se, apresentando um comprimento mais curto na temperatura de 400 °C.

Em temperatura mais elevadas entre 700 e 900 °C ocorre desidroxilação dos grupos coordenados octaedricamente, resultando no enrolamento das fibras. Devido este ser um evento químico, uma vez que provoca a decomposição dos constituintes químicos, estrutura torna-se deformada, resultando na decomposição e colapso do poro da estrutura da paligorsquita. Estes eventos foram reportados na literatura (PERRAKI e ORFANOUDAKI, 2008; GAN et al. 2009; BU et al., 2011).

4.3.2.6 Análise por área superficial específica

As medidas de área superficial das amostras de paligorsquita tratadas termicamente estão apresentadas no gráfico correspondente a Figura 4.40.

Figura 4.40– Área superficial das amostras das ativadas termicamente



Fonte: Arquivo Pessoal

A partir da análise da Figura 4.40, observou-se que com o aumento da temperatura, os valores variaram conforme a temperatura de tratamento térmico. A paligorsquita natural têm um valor de área igual a 113 m².g⁻¹ tornando-se relativamente estável a 100°C e diminui para 62 m².g⁻¹ quando tratada termicamente a 300°C, tornando a aumentar para um valor de 86 m².g⁻¹ a 500°C. Estes eventos estão associados à desidratação parcial que é decorrente da perda de água nos canais abaixo da superfície e da perda total de água coordenada octaedricamente resultando na

desidroxilação dos grupos silanóis, tornando assim a paligorsquita anidra (GONZALEZ et al. 1990).

Apresentando o maior valor da área superficial a P700, onde este resultado pode ser atribuído à reorganização da estrutura cristalina em decorrência a condensação dos grupos silanóis pela perda de moléculas de água estrutural e está de acordo com os resultados observados no DRX, FRX, FTIR e MEV.

Mudanças na área de superfície e na distribuição do tamanho de poro em sepiolita e paligorsquita por aquecimento foram amplamente investigadas. Três regiões de temperatura podem ser distinguidas em que ocorrem a perda de água de hidratação e concomitantes ocasionando mudanças na porosidade. Na primeira fase a água zeolítica adsorvida é liberada, na segunda fase, ocorre a liberação de duas das quatro moléculas de água de coordenação, fazendo com que a estrutura se dobre, e no terceiro estágio as duas moléculas de água restantes são eliminadas. As faixas de temperatura em que essas mudanças ocorrem depende da amostra, do pré-tratamento e as condições de tratamento térmico (HELLER-KALLAI, 2006).

Em trabalho de Gonzalez et al. (1990), relata sobre as mudanças estruturais ocasionada em decorrente a altas temperaturas de tratamento térmico com duas amostras de paligorsquita, sendo uma rica em magnésio e a outra rica em alumínio. Os resultados da análise da área de superfície mostraram que em ambas as amostras não apresentaram diferenças na textura com o tratamento térmico, a superfície específica permaneceu praticamente constante até 600°C, apesar das mudanças estruturais. Estas mudanças foram associadas à perda da água coordenada, resultando na dobra e no fechamento dos canais da estrutura paligorsquita.

4.3.2.7 Análise da capacidade de troca catiônica

As medidas da capacidade de troca catiônica das ativadas termicamente são apresentadas na Tabela 4.12.

A paligorsquita natural possui o maior valor de troca catiônica (40 meq/100) do que quando tratada termicamente e este resultado se encontram dentro do valor de CTC esperado quando comparando com os dados da literatura em relação a outras paligorsquitas GONZALEZ et al. (1989); CHEN et al. (2007); CHEN et al. (2011).

Tabela 4.12 – Capacidade de troca catiônica das ativadas termicamente

Amostras	CTC (meq/100)
F0323	40
P100	34
P300	19
P500	30
P700	30
P900	10

Fonte: Arquivo Pessoal

Entretanto devido ao tratamento térmico esse valor diminui com o aumento da temperatura para 100°C, e torna a aumentar com a elevação da temperatura de calcinação até 900°C. Estes resultados demonstram que tratamento o térmico favorece a diminuição da capacidade de troca catiônica da paligorsquita, pois os mecanismos de adsorção do corante azul de metileno variam conforme as mudanças ocasionadas na estrutura cristalina pelas diferentes condições de temperatura usada sob o argilomineral em estudo.

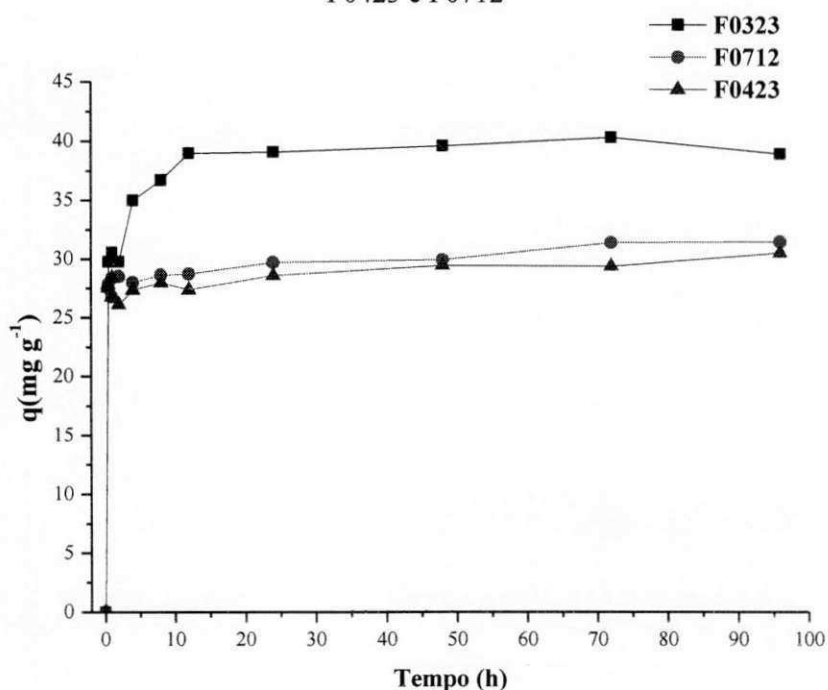
De um modo geral sob aquecimento, todos os argilominerais passam por processo de desidratação em vários graus através de altas temperaturas. Na região de faixa superior da temperatura de desidratação, a desidroxilação pode se sobrepor não sendo possível diferenciar o início e final de todos os processos. Desidratação provoca alterações que podem ser controladas e utilizadas. A perda de água adsorvida altera a macro e microporosidade do argilomineral, assim como a sua plasticidade. Provoca o colapso dos espaços intercalares e CTC é reduzida. A perda parcial de água adsorvida e hidratação aumenta a hidrofobicidade e acidez superficial (HELLER-KALLAI, 2006).

4.4 Etapa IV: Estudo da interação das argilas “in natura” com o íon Pb^{2+}

4.4.1 Efeito do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+}

O efeito do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423, F0712 está apresentado no gráfico correspondente a Figura 4.41.

Figura 4.41 – Influência do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423 e F0712



Fonte: Arquivo pessoal

Observa-se, a partir da Figura 4.41, a cinética de adsorção do íon Pb^{2+} utilizado nos ensaios nas amostras F0323, F0423, F0712, permitindo assim, determinar o tempo de contato ótimo para atingir o equilíbrio. Como pode ser visto a partir do gráfico, na amostra F0323 a adsorção de Pb^{2+} é rápida a partir do início do experimento e, posteriormente, procede a um ritmo mais lento. Isso mostra que a adsorção máxima ($39,11 \text{ mg g}^{-1}$) ocorreu em 10 h e não há quase nenhuma adsorção para além do tempo acima, considerando pela curva obtida, uma constância após esse tempo. Desta forma, 10 h foi considerado como tempo de equilíbrio ao longo deste estudo.

Estes resultados estão semelhantes aos encontrados nas pesquisas realizadas por Chen et al. (2007); Chen e Wang (2007) que em seus estudos com paligorsquita mostraram que existe um equilíbrio em um tempo relativamente longo (4 e 8 h, respectivamente) na adsorção dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} em comparação com os resultados relatados por outros pesquisadores como Zhang et al. (2004) e Potgieter et al. (2006) cujos tempos de equilíbrio para o Cu^{2+} em minerais, tais como a argila paligorsquita e Ca-hectorita foram de 30 e 60 min, respectivamente. Essa diferença pode ser explicada baseada nos sítios de adsorção da paligorsquita que provavelmente não estão bem expostos e também a mecanismos mais complexos de adsorção, segundo Chen et al. (2007); Chen e Wang (2007).

Nas amostras F0423 e F0712 o tempo de equilíbrio foi de curta duração (2 horas), no entanto, pode-se observar, a partir do gráfico, que a adsorção máxima foi inferior à amostra F0323, sendo de $31,56 \text{ mg g}^{-1}$ e $30,63 \text{ mg g}^{-1}$ para as F0712 e F0423, respectivamente.

4.4.1.1 Cinética de adsorção do Pb^{2+}

Com o objetivo de avaliar o mecanismo de controle do processo de adsorção foram testados os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula buscando interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. Assim, o coeficiente angular de cada equação cinética foi escolhido para interpretar o mecanismo de adsorção do metal na fase sólida.

O ajuste dos dados para os três modelos cinéticos são mostrados nas Figuras 4.42 a 4.44 e os resultados são resumidos na Tabela 4.13.

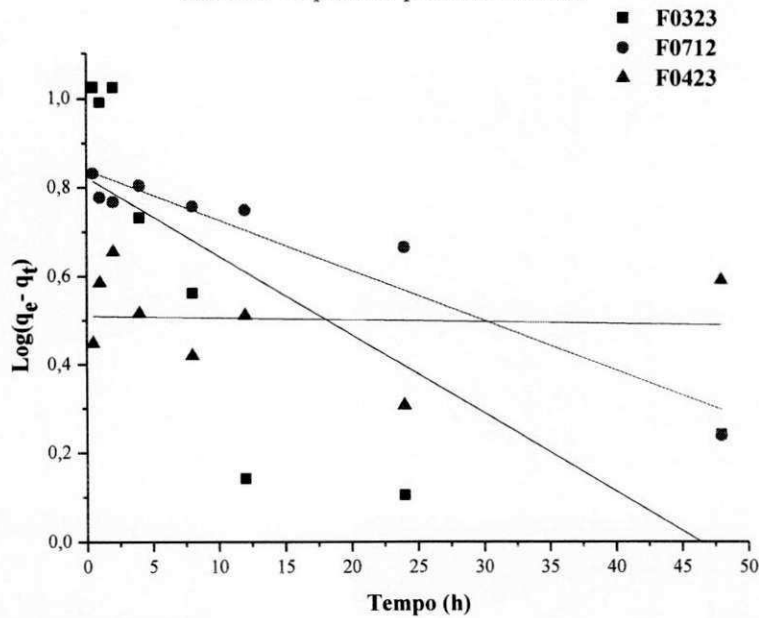
Os coeficientes de correlação (R^2) para as três amostras, F0323, F0423, F0712, como visto na Tabela 4.13, apresenta uma boa correlação ($R^2 > 0,99$), em todos os dados experimentais, para o modelo de pseudo segunda ordem, em comparação com os modelos de pseudo primeira ordem e difusão intrapartícula.

A inaplicabilidade do modelo de pseudo primeira ordem para representar os dados cinéticos demonstram que o sistema de adsorção não foi controlado por simples processos físicos.

Os valores de quantidade de Pb^{2+} adsorvidos no equilíbrio (q_e) também demonstram que o modelo de pseudo segunda ordem descreve bem o comportamento cinético de sorção do sistema avaliado, uma vez que os valores teóricos destes se

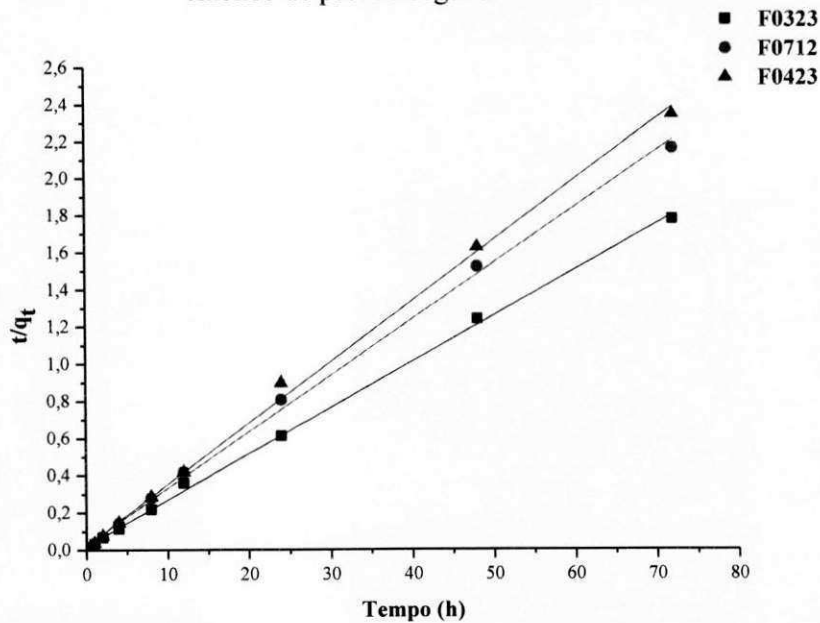
aproximam dos resultados experimentais. Isso indica que a taxa de adsorção de Pb^{2+} depende do comportamento e da concentração dos íons na superfície do adsorvente durante o processo de adsorção e isso se caracteriza com quimissorção.

Figura 4.42– Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras 25°C ao modelo cinético de pseudo primeira ordem



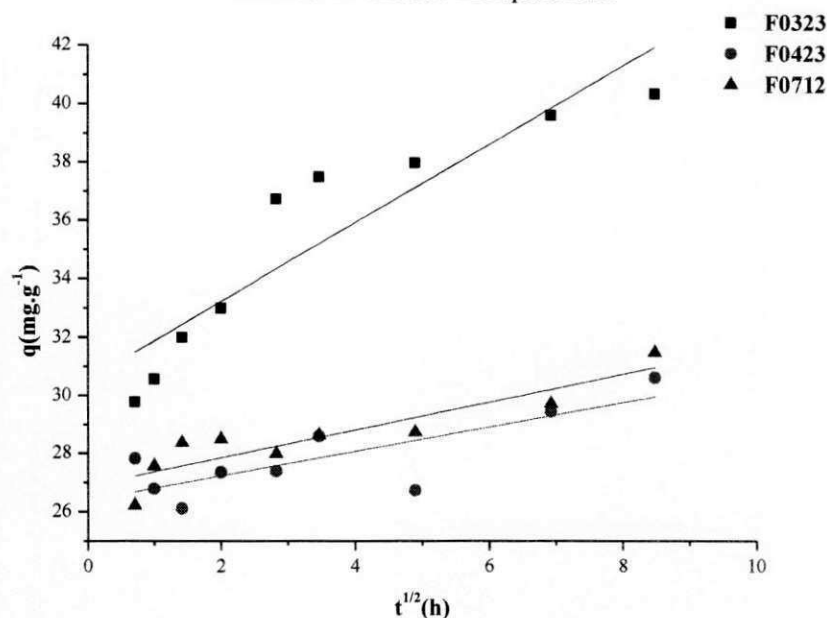
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.43 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras 25°C ao modelo cinético de pseudo segunda ordem



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.44 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras 25°C ao modelo cinético de difusão intrapartícula



Fonte: Arquivo pessoal

Os valores das constantes de velocidade determinados para F0323, F0423 e F0712 foram: 0,0272; 0,0347; 0,0628 $g (mg.h)^{-1}$, respectivamente. A constante de velocidade de adsorção do Pb^{2+} na amostra F0712 apresentou-se aproximadamente 2 vezes maior do que as amostras F0323, F0423.

Além disso, nota-se, ainda na Tabela 4.13, que C (constante relacionada com a resistência à difusão) não foi zero, mas valores elevados (30,53 $mg g^{-1}$; 26,50 $mg g^{-1}$ e 27,31 $mg g^{-1}$, para F0323, F0423 e F0712, respectivamente), indicando que difusão intrapartícula não pode ser o fator de controle na determinação da cinética do processo.

Porém, é interessante notar que o íon Pb^{2+} na amostra F0323 alcança o equilíbrio depois de um longo período de tempo sob as condições experimentais do estudo, diferente das amostras F0423 e F0712 que estabilizaram em um tempo de 2 h. O processo envolve as fases de adsorção rápida e lenta (respectivamente, 0–2 e 2–10 h). Este resultado pode indicar que a difusão de filmes e a difusão intrapartícula juntos controlam o processo de adsorção.

Tabela 4.13 – Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção do íon Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423 e F071 a 25°C

Modelo cinético	AMOSTRA		
	F0323	F0423	F0712
Pseudo primeira ordem			
k_1 (h^{-1})	0,0408	0,0127	0,1319
q_t ($mg\ g^{-1}$)	6,66	3,57	9,06
q_e ($mg\ g^{-1}$)	40,38	30,64	33,24
R^2	0,5270	0,4818	0,5339
Pseudo segunda ordem			
k_2 ($g(mg.h)^{-1}$)	0,0272	0,0347	0,0628
q_t ($mg\ g^{-1}$)	40,32	30,03	31,45
q_e ($mg\ g^{-1}$)	40,38	30,64	33,24
R^2	0,9988	0,9980	0,9982
Difusão intra partícula			
K_{id} ($g\ (mg.h^{1/2})$)	1,35	0,3193	0,5432
C	30,53	26,50	27,31
R^2	0,8500	0,5656	0,8952

Fonte: Arquivo pessoal

Segundo Reichenberg et al. (1952) para avaliar qual é o processo controlador da taxa, aplica-se a equação de Boyd et al. (1947) que é expressa:

$$B = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (4.1)$$

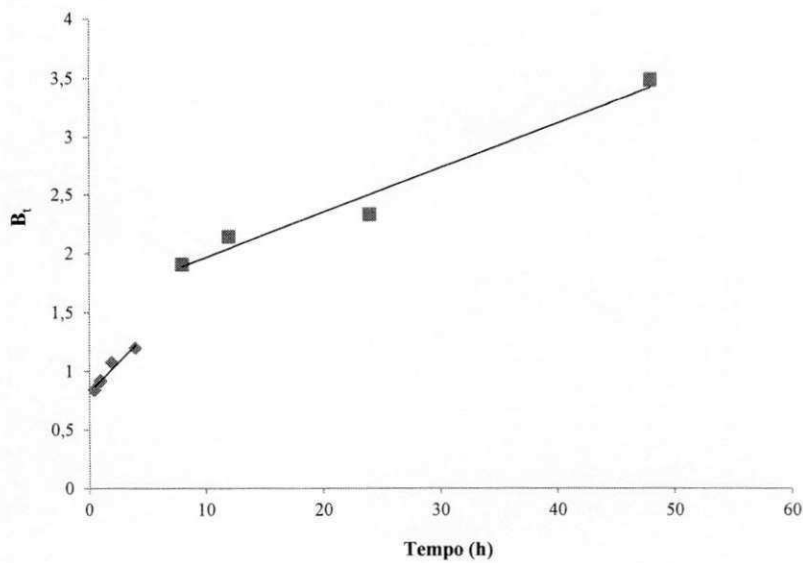
Em que $F = q_t/q_e$ e B é uma função matemática de “F” a qual será calculada para cada valor de F.

Com o resultado obtido pela aplicação da equação, pode-se identificar se a dinâmica da adsorção é a difusão intrapartícula ou a difusão de filme.

Segundo Basha et al. (2007) a linearidade do gráfico, B em função de t (h) será empregado para distinguir se o transporte externo (difusão de filme) ou a difusão intrapartícula (difusão de poro) controlam a taxa de adsorção. Uma linha reta que passa através da origem é indicativa que a adsorção é primariamente controlada pela difusão intrapartícula. Caso contrário, a adsorção é controlada pela difusão de filme (Ahmad et

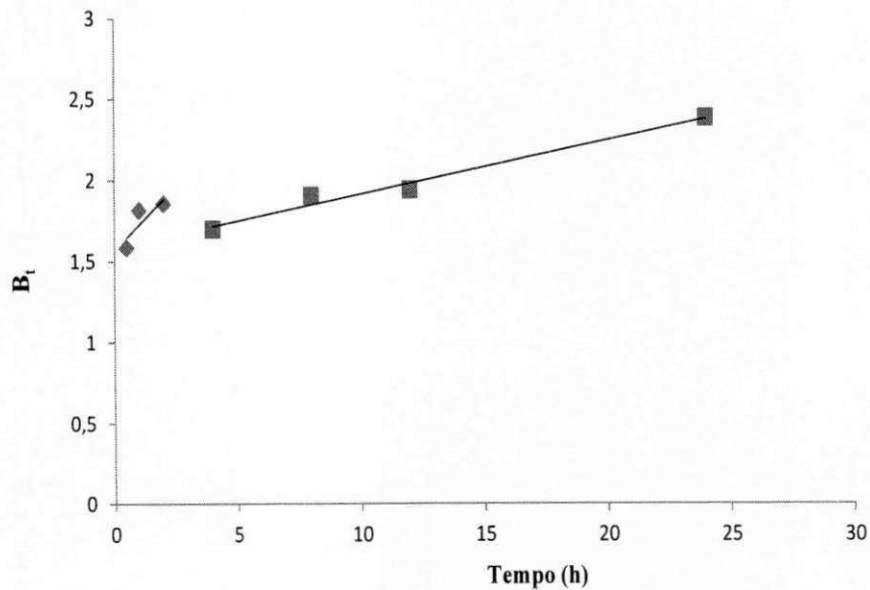
al. 2005). Os diagramas de B_t em função t visando avaliar se os dados do chumbo seguem um mecanismo de difusão de filme ou difusão intrapartícula são apresentados nas Figuras 4.45 e 4.46 para as amostras F0323 e F0712.

Figura 4.45 – Modelo de Boyd aplicado para adsorção de chumbo sobre a amostra F0323 a 25°C



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.46 – Modelo de Boyd aplicado para adsorção de chumbo sobre a amostra F0712 a 25°C



Fonte: Arquivo pessoal

A linearidade da curva pode ser usada para distinguir entre os mecanismos de difusão no filme e difusão intrapartícula. Se for uma linha reta que passa pela origem, a adsorção será um mecanismo de difusão intrapartícula, caso contrário, por difusão filme.

No caso do Pb^{2+} , nas amostras F0323 e F0712, as curvas não passaram pela origem e nem foram lineares, o que indica que a transferência de massa externa (difusão de filme) é o processo limitante. Os gráficos mostrados nas Figuras 4.45 e 4.46 podem ser representados em duas partes: 0 – 2h e 2 – 10h. Na amostra F0323 o coeficiente de regressão (R^2) calculado para a segunda parte é mais elevado do que para a primeira (respectivamente, 0,9462 e 0,9703), o que indica que o mecanismo de difusão intrapartícula deve tornar-se mais significativo quando o tempo de adsorção torna-se mais longo (> 2 horas). Porém, na amostra F0712 ocorre o contrário o primeiro coeficiente de correlação é maior que o segundo, sendo 0,9895 e 0,7044, respectivamente. Isso indica que o mecanismo de difusão intrapartícula não torna-se mais significativo com tempos de adsorção mais longos (> 2 horas)

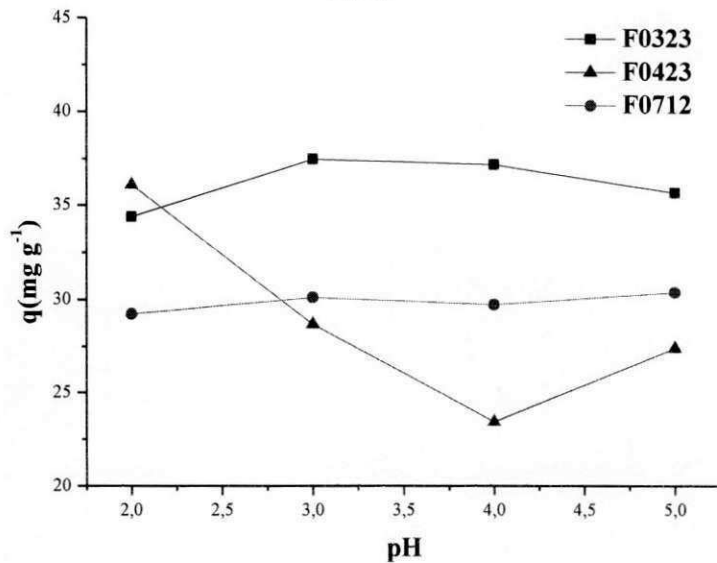
Esse resultado é corroborado com pesquisas realizadas por Chen e Wang (2007) que encontrou um tempo de 8hs e Chen et al. (2007) de 6 hs.

4.4.2 Efeito do pH na adsorção de Pb^{2+}

O pH da solução aquosa é uma variável importante que controla a adsorção do metal na interface argila-água. Por isso, a influência do pH na adsorção de Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423 e F0712 foi investigado na faixa de 2,0 a 5,0 e encontra-se ilustrado na Figura 4.47.

Pode ser visto, a partir da Figura 4.46, que a quantidade de íons Pb^{2+} adsorvidos no equilíbrio aumenta com a elevação do pH da solução a um valor máximo em pH 3 e em seguida, a sorção de Pb^{2+} sobre a amostra F0323 permanece constante até pH 4, com um pequeno decréscimo em pH 5.

Resultados semelhantes foram encontrados em pesquisas com paligorsquita desenvolvidas por Chen e Wang (2007) os quais defendem que a diminuição da capacidade de adsorção nos valores de pH mais elevados (acima de 6) reduzem a mobilidade do íon, devido à diminuição na forma permutável, o que resulta numa diminuição da probabilidade de contato entre adsorvente e adsorvido. Esta tendência de capacidade de adsorção da argila versus pH da suspensão inicial é consistente com a remoção do íon em argila caulínica.

Figura 4.47 – Efeito do pH na adsorção do íon Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423, F0712 a 25°C

Fonte: Arquivo pessoal

A amostra F0423 adsorveu melhor em pH 2, havendo posteriormente um decréscimo até o pH 4, aumentando em seguida a quantidade de íons Pb^{2+} adsorvidos no pH 5, porém, em quantidade inferior ao pH 2.

A principal justificativa para esse comportamento, diferente do observado nas outras duas amostras, é a quantidade de paligorsquita nesta amostra. Como visto na análise por fluorescência de raios X, essa amostra tem uma quantidade grande de quartzo e muito pouca paligorsquita em sua constituição. Com isso, são poucos sítios disponíveis para adsorção, e os mesmos podem estar sendo ocupados por prótons H^+ , somente com o aumento do pH é que a adsorção volta a aumentar.

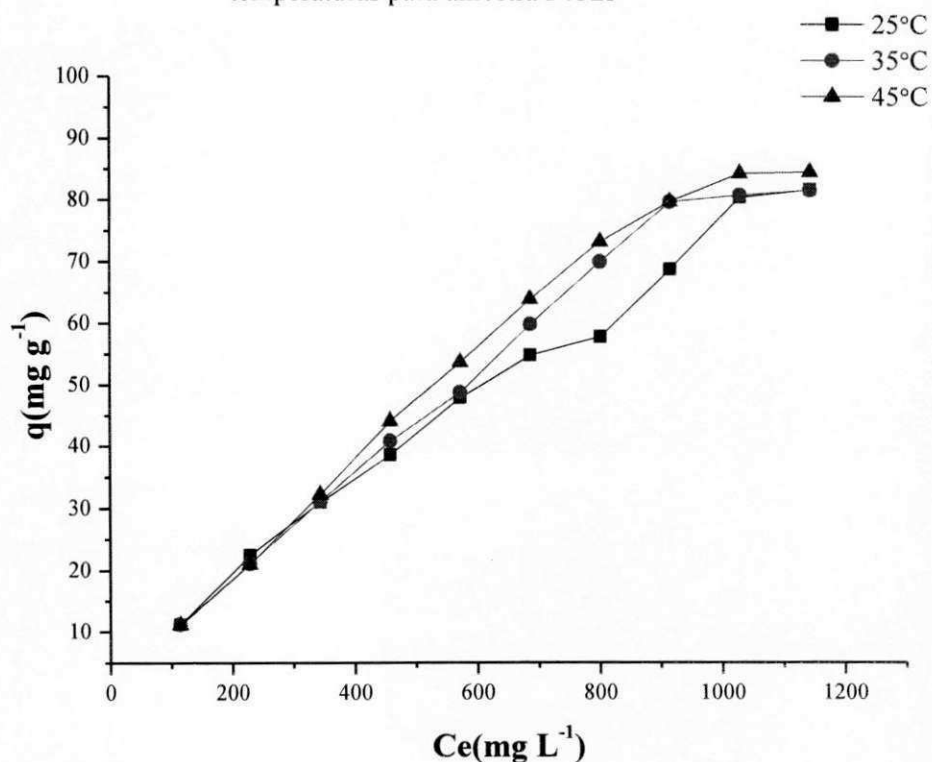
Na amostra F0712 a quantidade de íons Pb^{2+} adsorvidos no equilíbrio aumenta com a elevação do pH da solução a um valor máximo em pH 3 e em seguida, a sorção de Pb^{2+} permanece constante até pH 5.

Esses resultados foram semelhantes aos de Wu et al. (2007) que observaram que a sorção de Th^{+4} ocorreu no valor de pH baixo e que houve um aumento acentuado (de 5% para 10%) da sorção de Th^{+4} adicionado na faixa de pH 1 a 4. Em seguida, a sorção do íon sobre a paligorsquita permanece constante com valores de pH crescentes. Isso sugere que a sorção do íon Th^{+4} sobre a paligorsquita é fortemente dependente do pH e de sua superfície de complexação.

4.4.3 Efeito da concentração inicial do Pb^{2+} na adsorção

Uma série de experimentos foram conduzidos a fim de obter dados de adsorção em função da concentração do íon Pb^{2+} nos tempos de equilíbrio encontrados, para as amostras F0323, F0423 e F0712. As isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} foram obtidas nas temperaturas de 25, 35, 45°C, com concentrações do metal de 100–1200 ppm, pH inicial da solução: 3,0; 3,0 e 2,0 para as amostras F0323, F0423 e F0712, respectivamente. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.48, 4.49, 4.50.

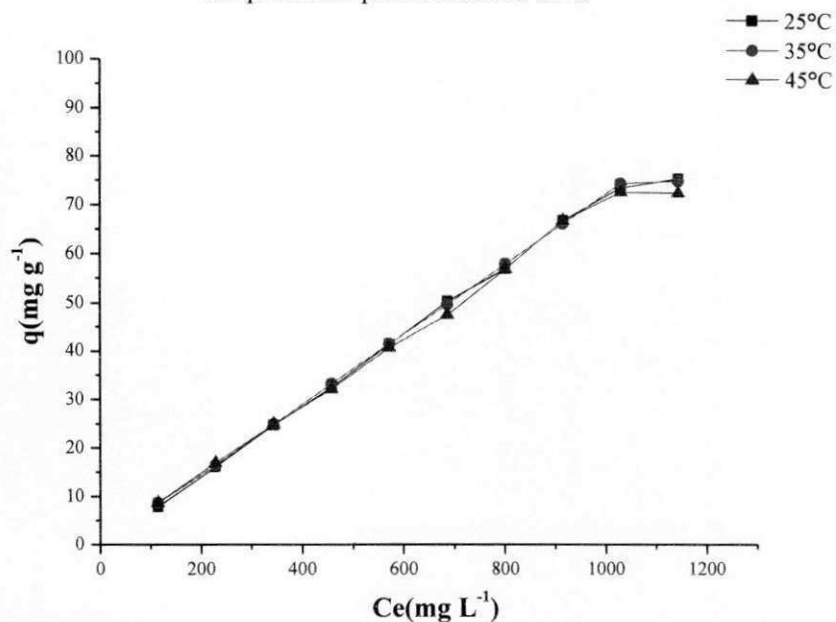
Figura 4.48 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para amostra F0323



Fonte: Arquivo pessoal

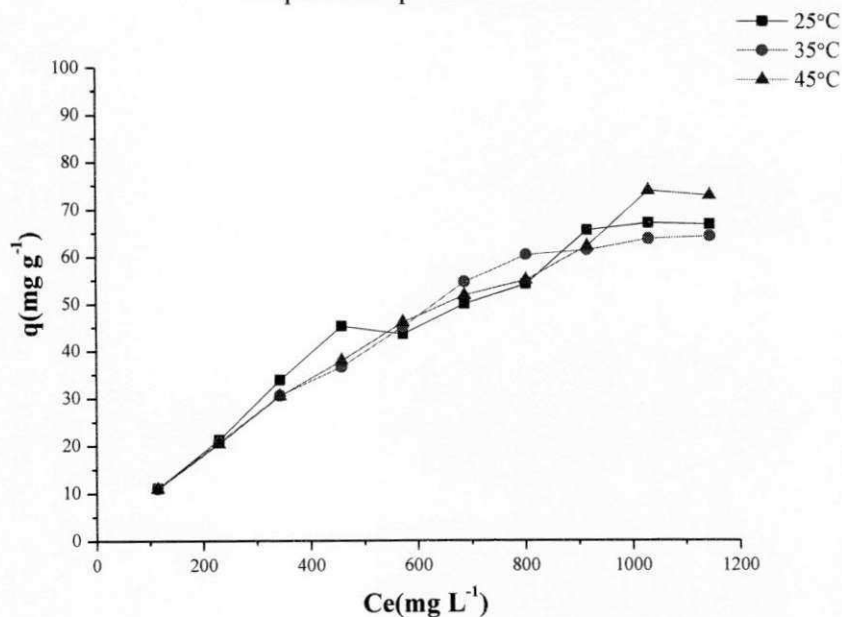
A partir dos resultados da adsorção de Pb^{2+} , nas Figuras 4.47, 4.48 e 4.49, para as amostras F0323, F0423 e F0712, é possível observar que as isotermas apresentaram o mesmo comportamento crescente com o aumento da concentração, até aproximadamente 1000 ppm, porém, notou-se que a saturação foi alcançada em todas as condições térmicas em aproximadamente 1100 ppm, com pouca influência na variação de temperatura nas amostras analisadas.

Figura 4.49 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para amostra F0423



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.50 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para amostra F0712



Fonte: Arquivo pessoal

As capacidades máximas de adsorção de Pb^{2+} das amostras F0323, F0423 e F0712 nas temperaturas de 25, 35 e 45°C são apresentadas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – As capacidades máximas de adsorção de Pb^{2+} das amostras F0323, F0423 e F0712 nas temperaturas de 25, 35 e 45°C

Amostra	Capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$)		
	Temperatura ($^{\circ}C$)		
	25	35	45
F0323	80,47	80,76	84,33
F0423	73,65	74,51	72,72
F0712	67,31	63,98	74,13

Fonte: Arquivo pessoal

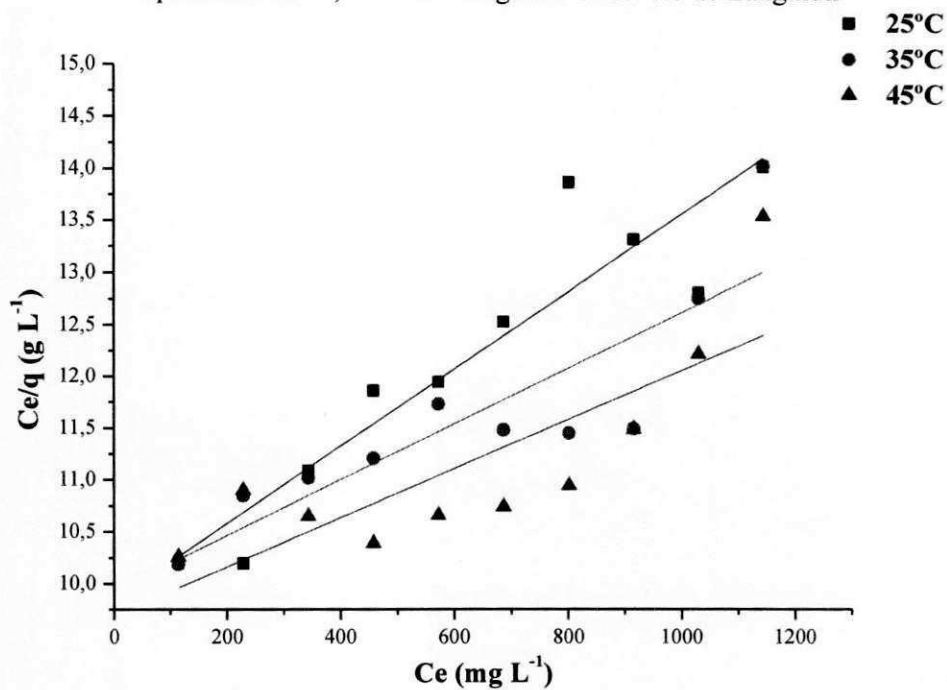
A partir dos resultados, expostos na Tabela 4.14, é possível observar que a amostra F0323 apresentou maior capacidade de adsorção do íon Pb^{2+} em todas as temperaturas, em relação as amostras F0423 e F0712. A principal justificativa para este resultado é a maior composição da argila paligorskita presente nesta amostra quando comparada com as outras duas amostras.

Os dados da adsorção de Pb^{2+} , nas amostras F0323, F0423 e F0712 foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, como apresentado nas Figuras 4.51 a 4.56. Os parâmetros obtidos pelos dois diferentes modelos estão sintetizados na Tabela 4.15.

No modelo de Langmuir, K é a constante de equilíbrio da adsorção, q_m é a quantidade de íons Pb^{2+} adsorvido por uma monocamada. No modelo de Freundlich k_f , representa a maior capacidade de sorção de metal, e n representa o grau de dependência de sorção com concentração de equilíbrio.

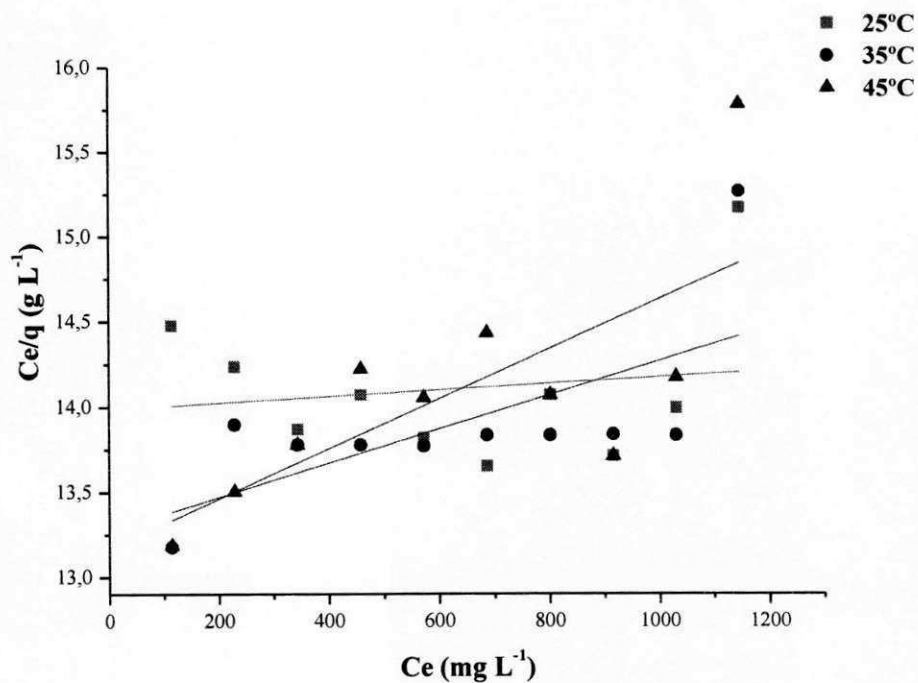
A partir dos resultados obtidos, apresentados nas Figuras 4.51 à 4.56 e da Tabela 4.15, é possível observar que os dados se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, já que para este foram obtidos os melhores coeficientes de correlação ($R^2 > 0,99$) mostrando a melhor linearização dos dados. A exceção é para amostra F0712 nas temperaturas de 25 e 35°C, cujos coeficientes de correlação são 0,9682 e 0,9822, respectivamente. Com isso, pode-se notar que o processo de adsorção está ocorrendo em superfícies heterogêneas, considerando que os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície segundo Walker e Weatherley (2011). Como o valor de n foi maior do que 1 isso significa que a interação entre o adsorvente e as argilas é forte de acordo com Febrianto et al. (2009).

Figura 4.51 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0323 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir



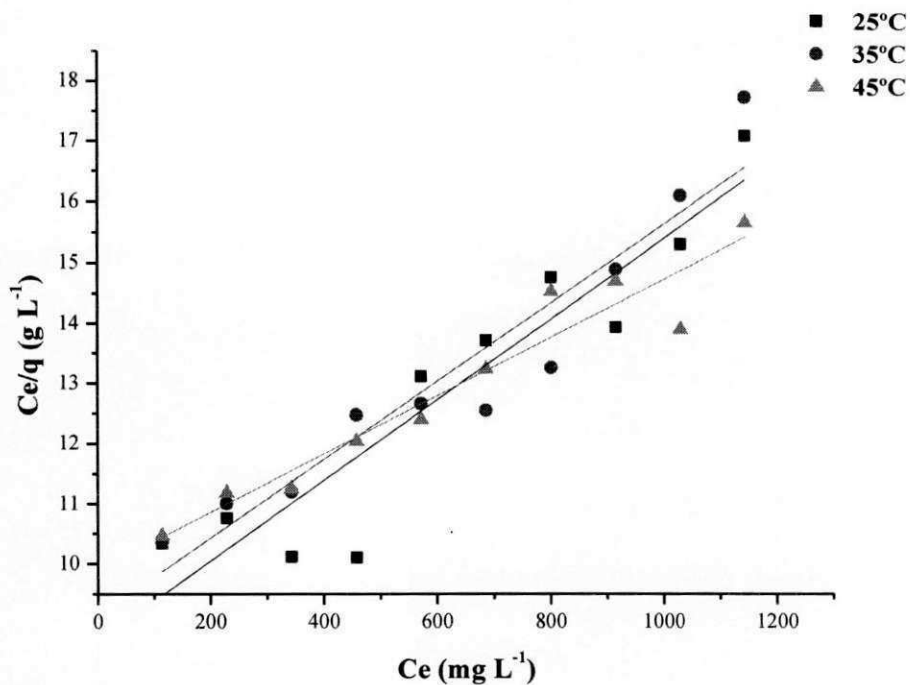
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.52 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0423 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir



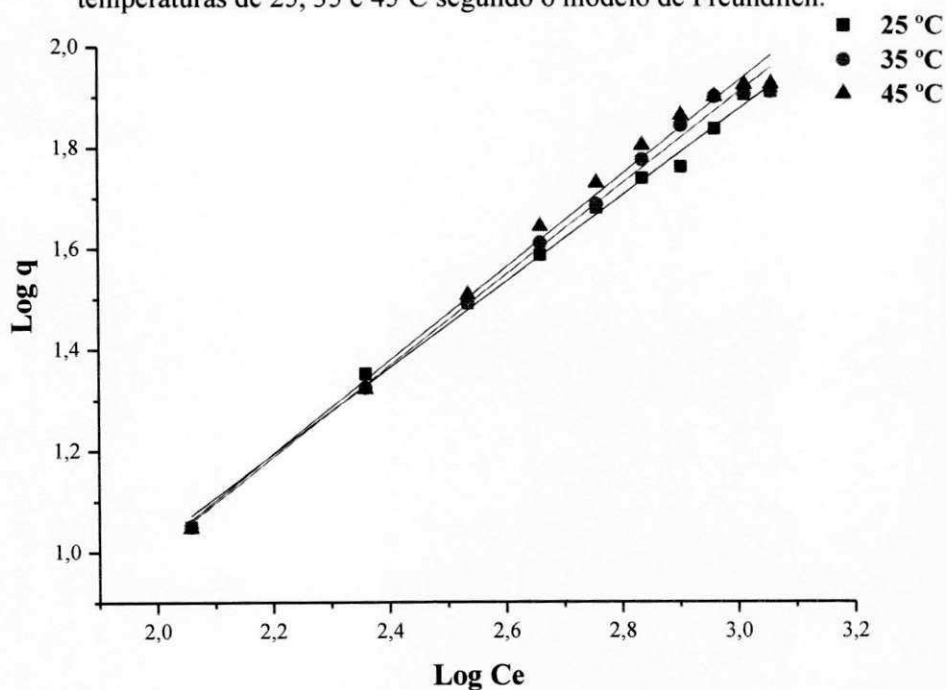
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.53 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0712 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir.



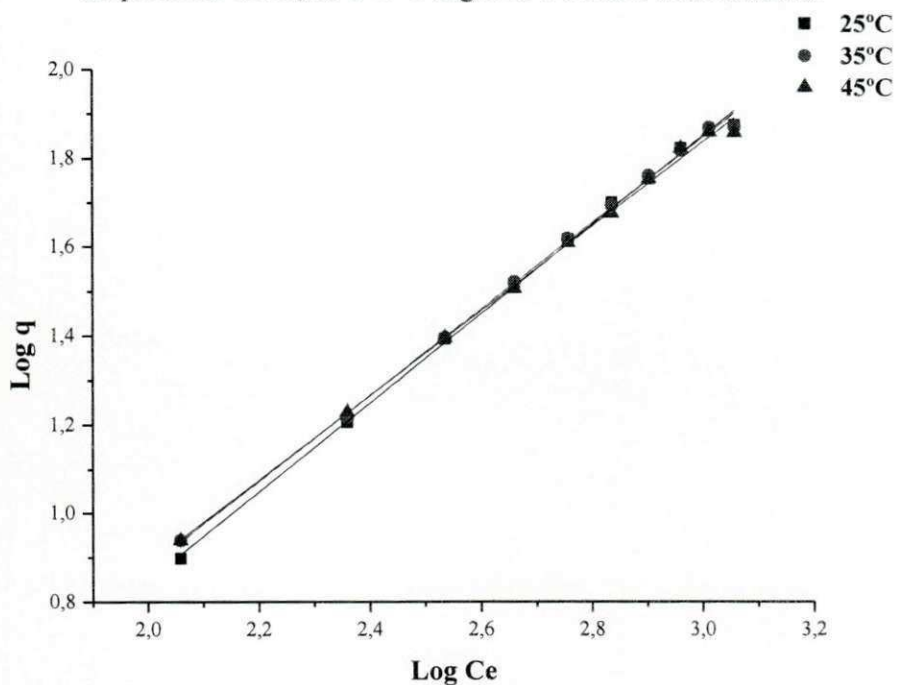
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.54 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0323 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich.



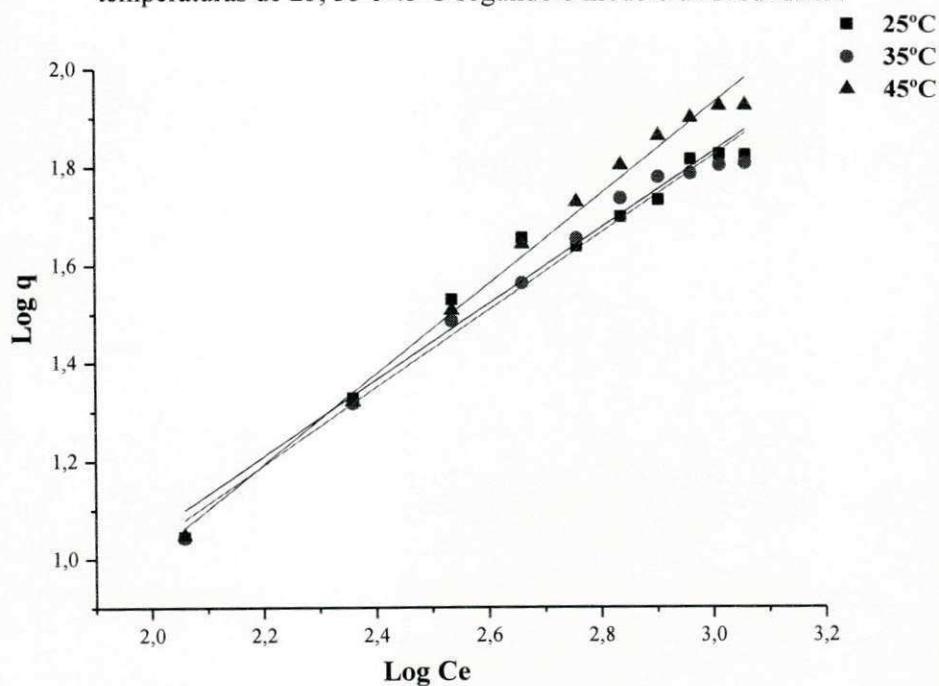
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.55 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0423 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich.



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.56 – Linearização dos dados de adsorção na amostra F0712 para o íon Pb^{2+} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich.



Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 4.15 – Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich dos resultados da adsorção do íon Pb^{2+} nas amostras F0323, F0423 E F0712 nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C

Amostra	Temperatura (°C)	Equação de Langmuir			Equação de Freundlich		
		q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	$K \cdot 10^{-4}$ ($L\ mg^{-1}$)	R^2	k_f ($(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
F0323	25	270,27	3,8	0,8707	1,9778	1,2	0,9957
	35	370,37	2,7	0,7556	2,2124	1,1	0,9941
	45	416,67	2,5	0,6661	2,2974	1,1	0,9915
F0423	25	5000	0,14	0,022	3,1836	1,0	0,9982
	35	1000	0,74	0,3012	2,8823	1,0	0,9984
	45	666,67	1,14	0,5249	2,7751	1,0	0,9970
F712	25	149,25	7,7	0,8738	1,6495	1,3	0,9682
	35	175,44	6,0	0,9178	1,7286	1,3	0,9822
	45	208,33	4,9	0,9290	2,2974	1,1	0,9915

Fonte: Arquivo pessoal

No modelo de Langmuir os coeficientes de correlação linear variaram entre 0,022 – 0,9290. Isto indica que os dados não se ajustaram a esse modelo.

Esses resultados foram corroborados por pesquisas realizadas por Chen et al. (2007); Chen e Wang (2007).

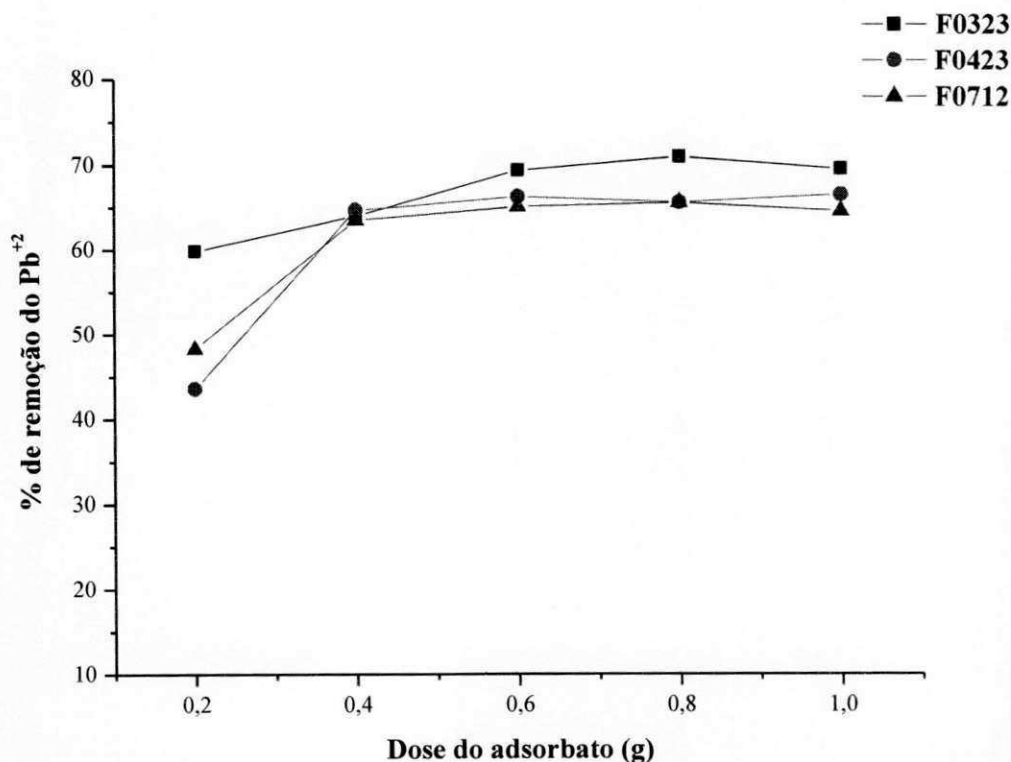
4.4.4 Efeito da massa de argila na adsorção de Pb^{2+}

O efeito da massa da argila sobre a adsorção de equilíbrio de Pb^{2+} foi investigado com massas de adsorvente de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 g. Os testes foram realizados com as amostras F0323, F0423 e F0712, com valores de pH de 3,0 (F0323 e F0712) e 2,0 (F0423). O efeito da massa da argila na adsorção de Pb^{2+} está representado através do gráfico da Figura 4.57.

É possível observar, a partir do gráfico exposto na Figura 4.57, que a porcentagem de remoção de Pb^{2+} aumentou com a quantidade crescente de adsorvente em todas as amostras. Sendo a F0323 a que obteve as maiores porcentagem de remoção de Pb^{2+} . Porém, nota-se que a partir de 0,6 g não houve variação significativa no

percentual de remoção, significando que a saturação foi atingida, em todas as amostras. Este resultado é semelhante ao encontrado em pesquisas realizadas por Zou et al. (2011); Potgieter et al. (2006); Álvarez-Ayuso e García-Sánchez (2007).

Figura 4.57 – Efeito da massa da argila na remoção do íon Pb^{2+} em solução aquosa



Fonte: Arquivo pessoal

4.5 Estudo da interação do íon Pb^{2+} com paligorsquitas ativadas com ácidos e com temperatura

Com os melhores resultados obtidos para a amostra F0323, tais como tempo de contato (10 horas), pH (3,0 – 4,5), dose do adsorbente (0,6 g) e temperatura (45°C) foram realizados os estudos de adsorção para todas as amostras ativadas.

A capacidade de adsorção para cada amostra ativada com ácido clorídrico, ácido sulfúrico e com temperatura, respectivamente é apresentada nas Tabelas 4.16 e 4.17.

Tabela 4.16 – Capacidade de adsorção das amostras ativadas com ácido clorídrico e ácido sulfúrico

Amostra	HCl – (mg g⁻¹)	H₂SO₄ – (mg g⁻¹)
A252M2	37,97	40,03
A254M2	38,57	43,38
A254M2	39,47	39,33
A252M4	39,77	44,38
A254M4	36,41	40,03
A256M4	38,93	39,48
A902M2	38,02	42,43
A904M2	35,04	43,13
A906M2	43,42	52,3
A902M4	39,09	44,38
A904M4	38,82	45,38
A906M4	36,48	45,28

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 4.17 – Capacidade de adsorção das amostras ativadas termicamente

Amostra	q – (mg g⁻¹)
P100	37,0
P300	35,5
P500	43,3
P700	42,5
P900	16,8

Fonte: Arquivo pessoal

A partir dos resultados obtidos, nas Tabelas 4.16 e 4.17, é possível identificar que as argilas que apresentaram melhores resultados na adsorção do íon Pb^{2+} foram CI906M2, S06M2 e P500. A adsorção do íon Pb^{2+} nas amostras ativadas com ácido que foram selecionadas, CI906M2 e S06M2, refletem os resultados de suas caracterizações. Nessas amostras, a estrutura da paligorsquita não foi totalmente destruída, apresentam relativamente boas propriedades texturais e apresentam as maiores áreas de superfície específicas.

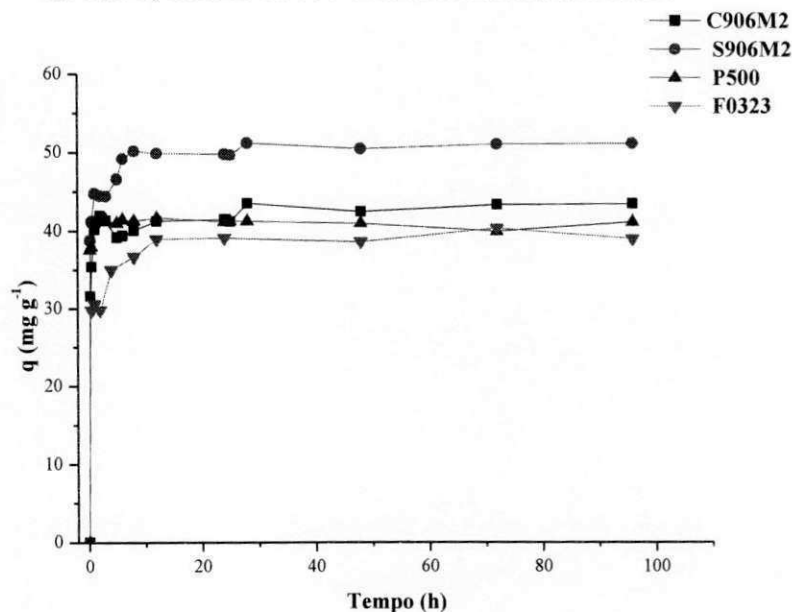
A amostra P500 apresentou maior capacidade de adsorção 43,3 mg g⁻¹ do íon Pb^{2+} . Na paligorsquita ativada termicamente devido à liberação de moléculas de água zeolíticas e de coordenação, a estrutura apresenta um aumento na abertura do poro o que possibilita uma maior adsorção pelo íon Pb^{2+} .

Com as amostras escolhidas, foram realizados estudos de adsorção com o íon Pb^{2+} .

4.5.1 Efeito do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+} em paligorsquitas ativadas

O efeito do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+} nas amostras de paligorsquitas ativadas C1906M2, S06M2, P500 e na amostra natural F0323 está apresentado no gráfico correspondente a Figura 4.58.

Figura 4.58 – Influência do tempo de contato na adsorção de Pb^{2+} nas amostras ativadas C1906M2, S06M2 e P500 e na amostra natural F0323.



Fonte: Arquivo pessoal

Através da Figura 4.58 pode ser visto que a adsorção de Pb^{2+} em todas as amostras foi um processo rápido, cerca de 90% da adsorção ocorreu dentro das primeiras 3 horas e o equilíbrio foi atingido dentro de 5 horas. Um tempo de equilíbrio considerado excelente ao compará-lo com a amostra de paligorsquita natural (F0323) que foi de 10 horas.

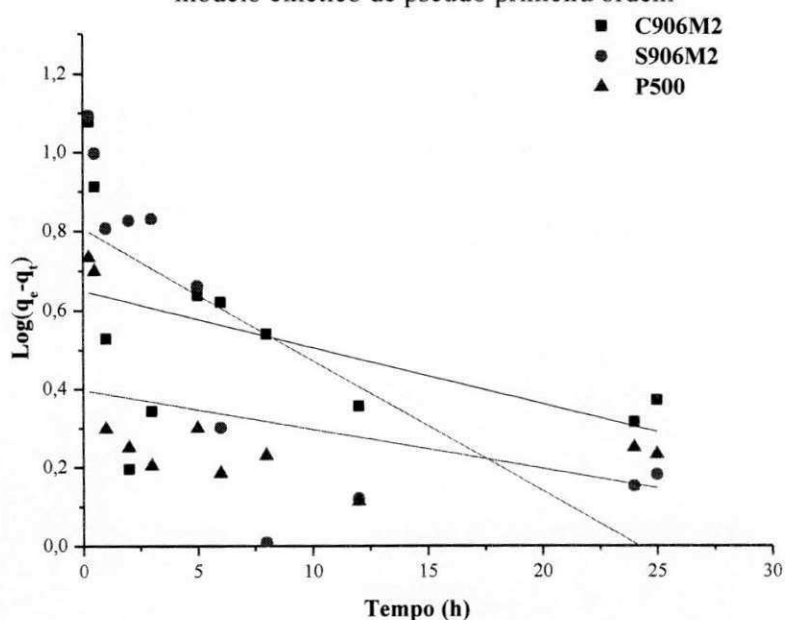
Os resultados apresentados na Figura 4.56 indicam que é necessário um determinado tempo para se atingir o equilíbrio. Este tempo é essencial para promover interações, na interface da superfície da paligorsquita com a água durante o processo de adsorção. Uma observação similar foi reportada por Wang et al. (2007) que considera o tempo de contato um parâmetro importante, porque este pode refletir a cinética de adsorção do adsorvente para uma dada concentração inicial do adsorbato.

Buscando analisar o mecanismo de controle de processos de adsorção como a transferência de massa e de reação química, equações cinéticas de pseudo primeira

ordem e de pseudo segunda ordem e difusão intra-partícula foram utilizadas para testar os dados experimentais.

A linearização dos modelos cinéticos é exposta nas Figuras 4.59 à 4.61. Os parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela 4.16.

Figura 4.59 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras ativadas a 25°C ao modelo cinético de pseudo primeira ordem

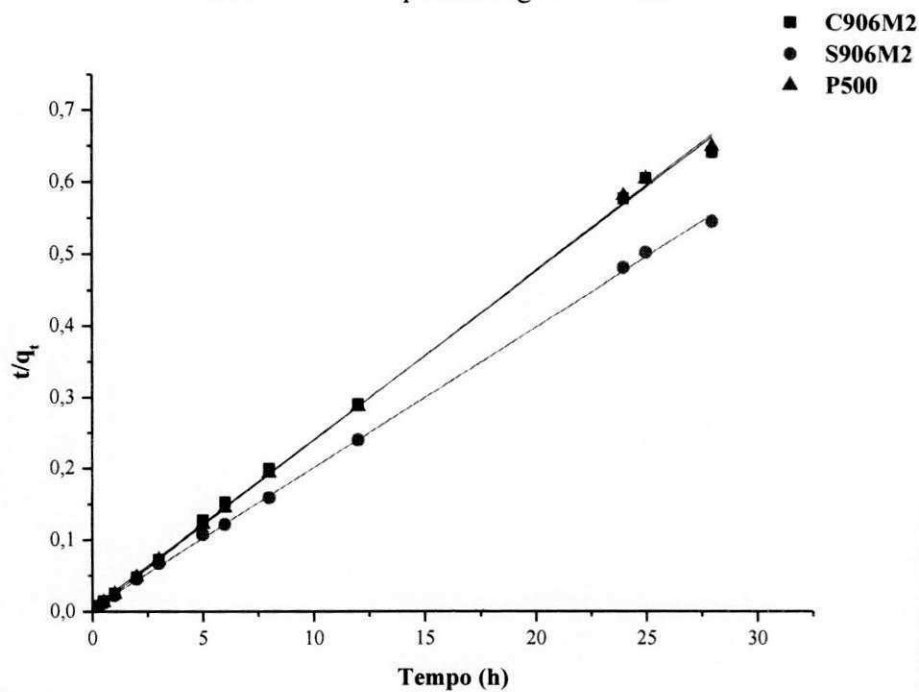


Fonte: Arquivo pessoal

Os resultados da aplicação dos três modelos cinéticos estão resumidos na Tabela 4.18, que mostra um bom ajuste do processo de adsorção para o modelo de pseudo segunda ordem indicado pelos valores de $R^2 > 0,99$ para as três amostras ativadas. Para o modelo de pseudo segunda ordem, os valores de (R^2) são maiores e os (q_e) calculados concordaram com os valores de (q_t) experimental, o que indica uma aplicabilidade deste modelo para descrever o processo de adsorção do íon Pb^{2+} para as paligorsquitas ativadas. Esse resultado é condizente com pesquisas de Chen et al. (2007), Chen e Wang (2007) e Wang et al. (2007).

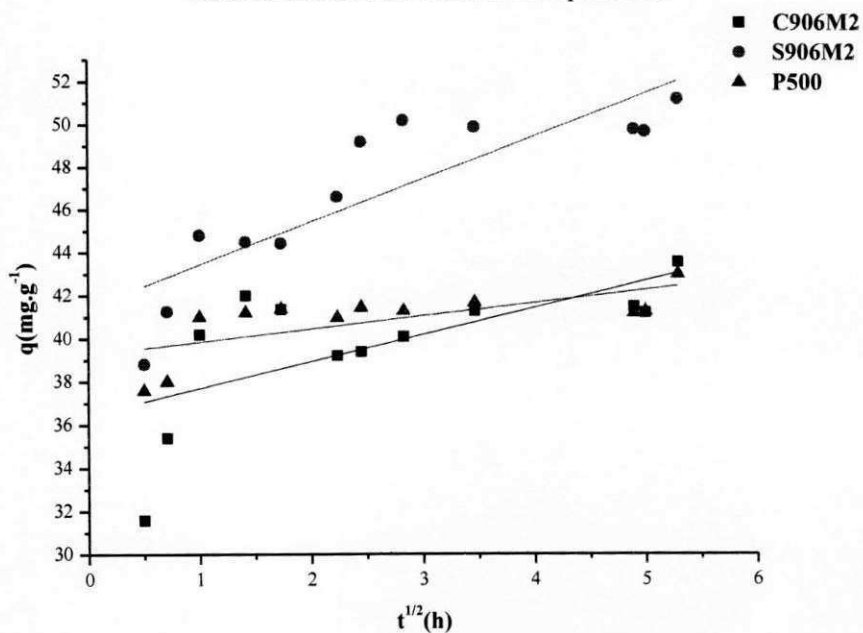
O fato do modelo de pseudo segunda ordem ser o melhor modelo para ajuste dos dados de adsorção do íon Pb^{2+} em paligorsquita indica que a taxa de adsorção depende da concentração desses íons na superfície do adsorvente e do comportamento durante um intervalo inteiro de adsorção. Isso se caracteriza como uma adsorção química sendo o que controla a velocidade da reação.

Figura 4.60 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras ativadas a 25°C ao modelo cinético de pseudo segunda ordem



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.61 – Ajuste dos dados de adsorção de Pb^{2+} em amostras ativadas a 25°C ao modelo cinético de difusão intrapartícula



Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 4.18 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção do íon Pb^{2+} nas paligorsquitas ativadas a 25°C

Modelo cinético	AMOSTRA		
	C906M2	S906M2	P500
Pseudo primeira ordem			
k_1 (h^{-1})	0,0331	0,0767	0,0230
q_t ($mg\ g^{-1}$)	4,46	6,40	2,50
q_e ($mg\ g^{-1}$)	43,57	51,22	43,00
R^2	0,2306	0,5668	0,1927
Pseudo segunda ordem			
k_2 ($g(mg.h)^{-1}$)	0,1092	0,0011	0,2981
q_t ($mg\ g^{-1}$)	42,37	50,76	42,02
q_e ($mg\ g^{-1}$)	43,57	51,22	43,00
R^2	0,9987	0,9995	0,9993
Difusão intra partícula			
K_{id} ($g\ (mg.h^{1/2})$)	1,2552	2,0068	0,6101
C	36,439	41,438	39,245
R^2	0,4333	0,7439	0,4643

Fonte: Arquivo pessoal

Os outros dois modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e difusão intrapartícula não apresentaram bom ajuste do processo de adsorção nas paligorsquitas ativadas, isso sendo indicado pelos valores de $R^2 \leq 0,5668$ e $R^2 \leq 0,7439$, respectivamente.

4.5.2 Efeito do pH na adsorção de Pb^{2+} em paligorsquitas ativadas

O efeito do pH na adsorção do íon Pb^{2+} nas paligorsquitas ativadas, está representado no gráfico correspondente a Figura 4.61. Para este resultado foi feito a análise do potencial zeta para as amostras F0323, C90602, S906M2, P500.

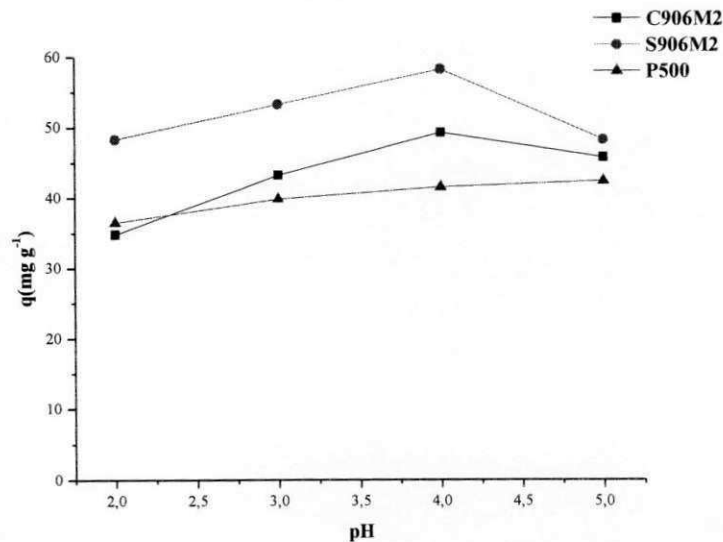
Pode-se observar, através da Figura 4.62, que para as amostras ativadas com ácidos à medida que se aumenta o pH há uma tendência em aumentar a capacidade de

adsorção até 4,0, após isso observa-se que a capacidade de adsorção começa a diminuir. Aspecto semelhante ao encontrado pela paligorsquita natural, como mostrado na secção 4.4.2.

O resultado obtido está de acordo com outros trabalhos publicados que adsorveram chumbo em outras argilas ativadas com ácidos, tais como Sari et al. (2007) em caulinita da Tunísia; Srasra e Trabelsi-Ayedi (2008) em galuconita; Bhattacharyya e Gupta (2006) em caulinita e montmorilonita; Chaari et al. (2008) em esmectitas da Tunísia.

Os resultado do potencial zeta, mostraram que amostras natural (F0323) e as ativadas (C906M2, S906M2, P500), e apresentaram os valores: -51,26; - 59, 90; - 58,99, - 64, 76mV respectivamente. Em todas as amostras ativadas o potencial zeta sofreu alteração tornando-se mais negativa. Para Filippov et al. (2012) isso acontece porque há um aumento de íons OH^- na solução.

Figura 4.62 – Efeito do pH sobre a adsorção do íon Pb^{2+} nas paligorsquitas ativadas a 25°C



Fonte: Arquivo pessoal

Durante a ativação da argila com ácido, os cátions trocáveis são substituídos por prótons e uma parte de cátions octaédricos dissolvidos criam novos sítios na estrutura. Isto faz com que a argila seja mais ácida e porosa (CHAARI et al. 2008).

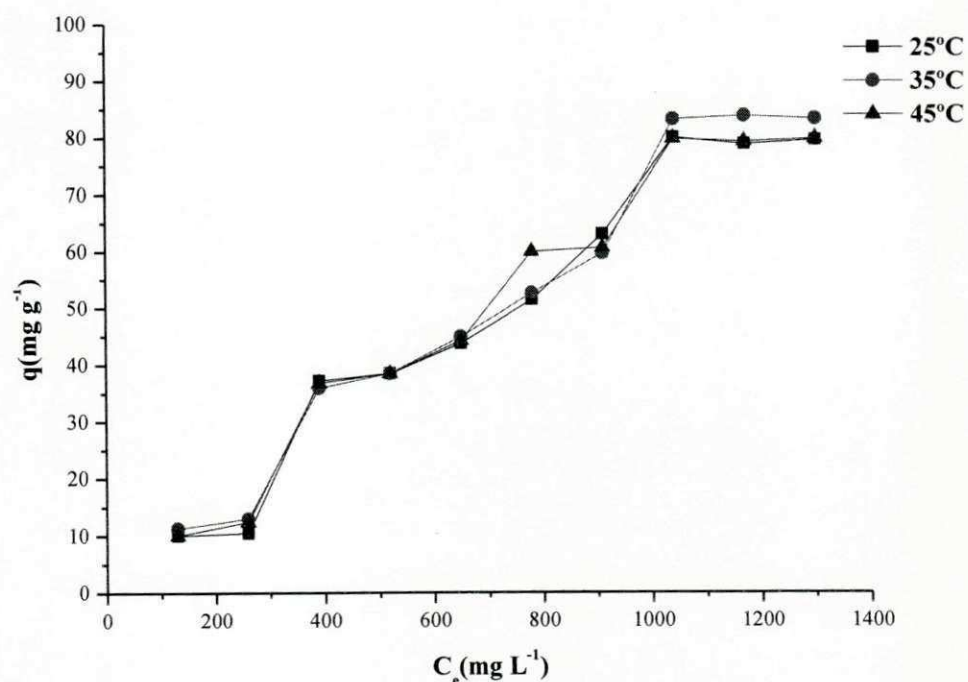
Já para a amostra ativada a 500°C, a capacidade de adsorção de Pb^{2+} aumenta e mostra uma tendência a permanecer constante.

Bu et al. (2011) afirma que para paligorsquita que passou por um tratamento térmico, quando o pH está abaixo de 7 observa-se que a capacidade de adsorção cresce com o aumento do pH da solução, o que indica que a condição básica (pH acima de 7) é desfavorável para a adsorção. À medida que o pH da solução aumenta, as fibras da paligorsquita tendem a se repelir porque a magnitude da carga negativa da superfície torna-se maior. Como resultado, partículas da paligorsquita podem mover-se independentemente para fornecer mais áreas de superfície eficazes.

4.5.3 Efeito da concentração inicial do íon Pb^{2+} na adsorção em paligorsquita ativadas

Com o objetivo de conhecer a eficiência do adsorvente, foram determinadas as isotermas de adsorção. As isotermas com as amostras ativadas foram realizadas nas temperaturas 25, 35 e 45 °C e estão ilustradas nas Figuras 4.63 a 4.65.

Figura 4.63 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para a paligorsquita ativada C906M2.



Fonte: Arquivo pessoal

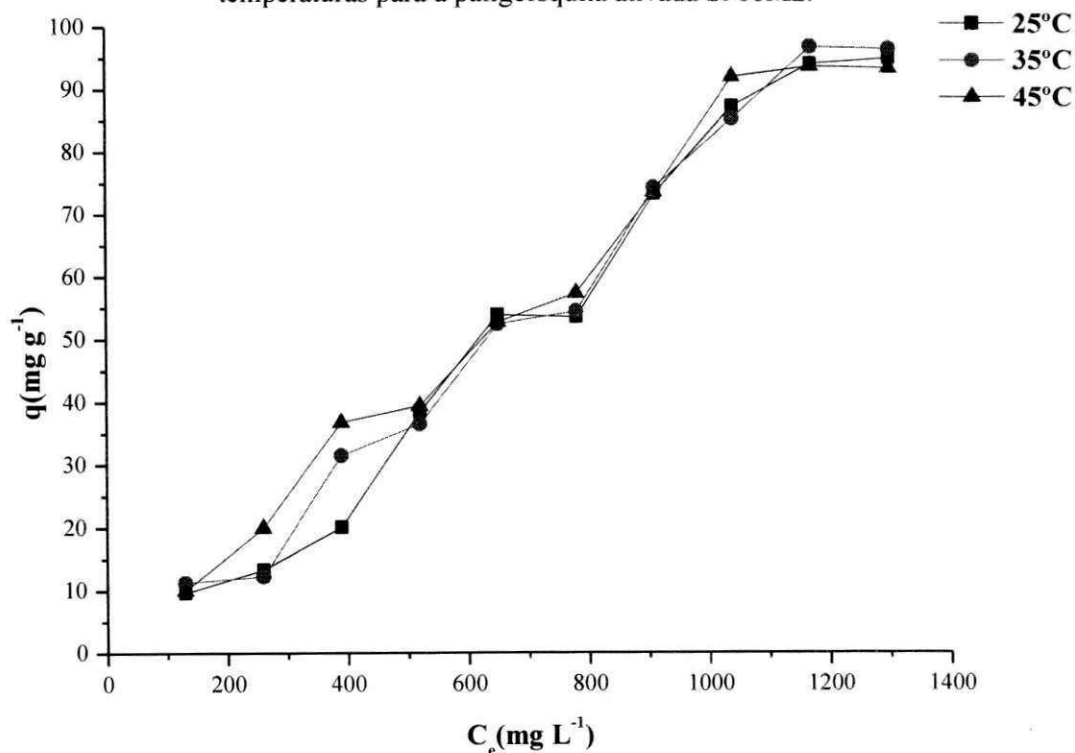
Pode ser visto a partir das Figuras 4.62, 4.63 e 4.64, que uma quantidade crescente do íon foi adsorvida com o aumento da concentração inicial do íon, o que

indica que a concentração inicial do mesmo tem uma influência importante sobre a capacidade de adsorção da paligorsquita modificada. Também, pode-se notar a partir dos gráficos mostrados que a temperatura não tem efeito sobre a capacidade de adsorção das argilas ativadas.

De acordo com Bu et al. (2011) a concentração inicial do adsorbato em solução fornece uma força motriz importante na superação da resistência de transferência de massa entre a fase aquosa e as fases sólidas. Além disso, a natureza iônica do Pb^{2+} poderia ser outra razão responsável por este fenômeno. Nas mesmas condições, se a concentração do íon na solução era maior, os locais ativos da paligorsquita seria cercado por muitos íons Pb^{2+} , o processo de adsorção seria mais eficiente.

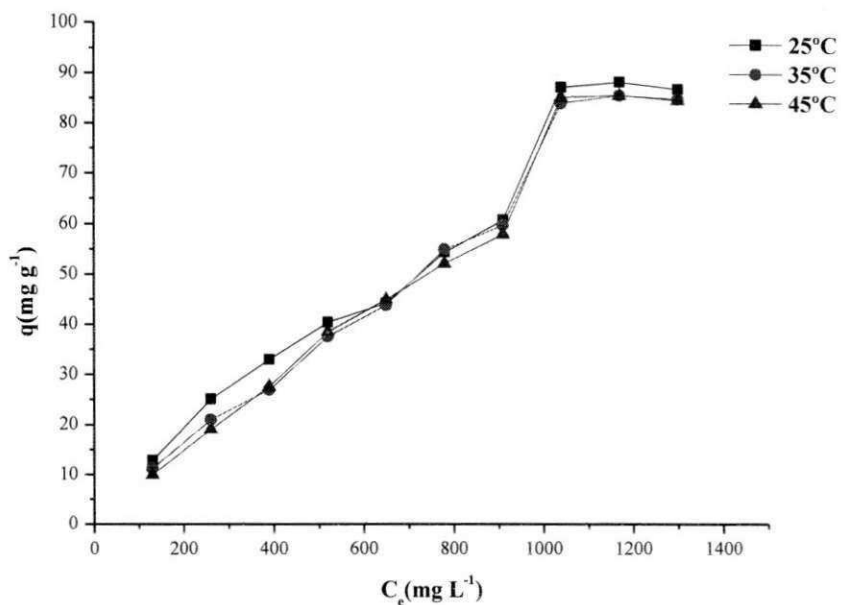
Os dados da adsorção do íon Pb^{2+} foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, como mostrados nas Figuras 4.66 a 4.71. Os resultados do ajuste da adsorção dos modelos utilizados estão resumidos na Tabela 4.19.

Figura 4.64 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para a paligorsquita ativada S906M2.



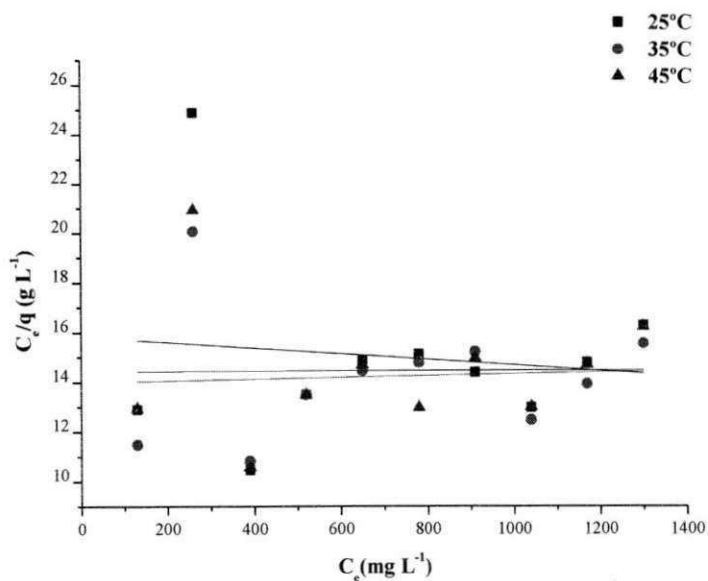
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.65 – Isotermas de adsorção do íon Pb^{2+} em solução aquosa a diferentes temperaturas para a paligorsquita ativada P500.



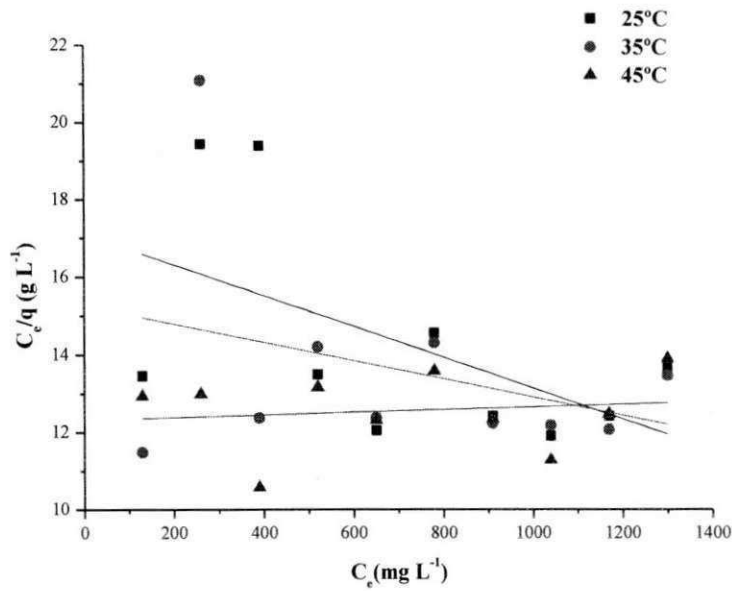
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.66 – Linearização dos dados de adsorção da paligorsquita ativada C906M2 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir



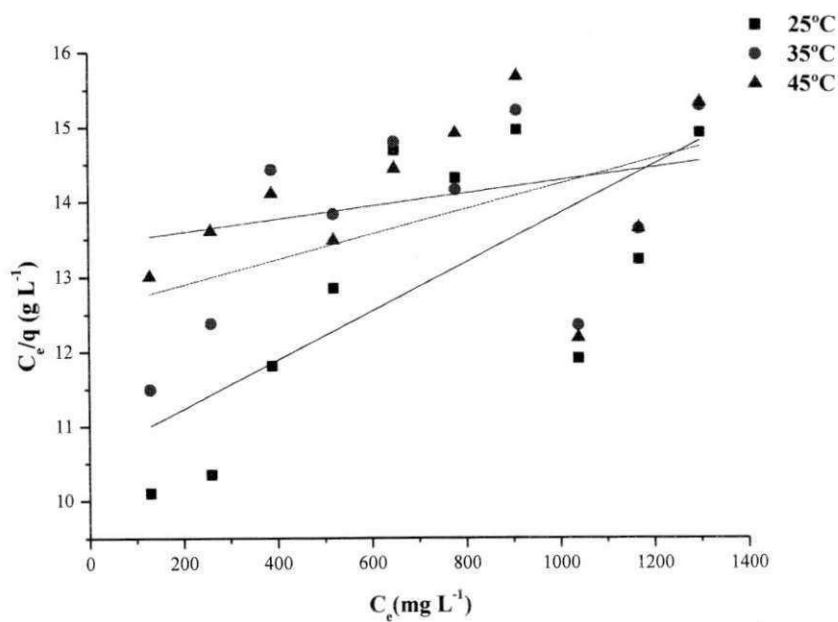
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.67 – Linearização dos dados de adsorção da paligorsquita ativada S906M2 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir



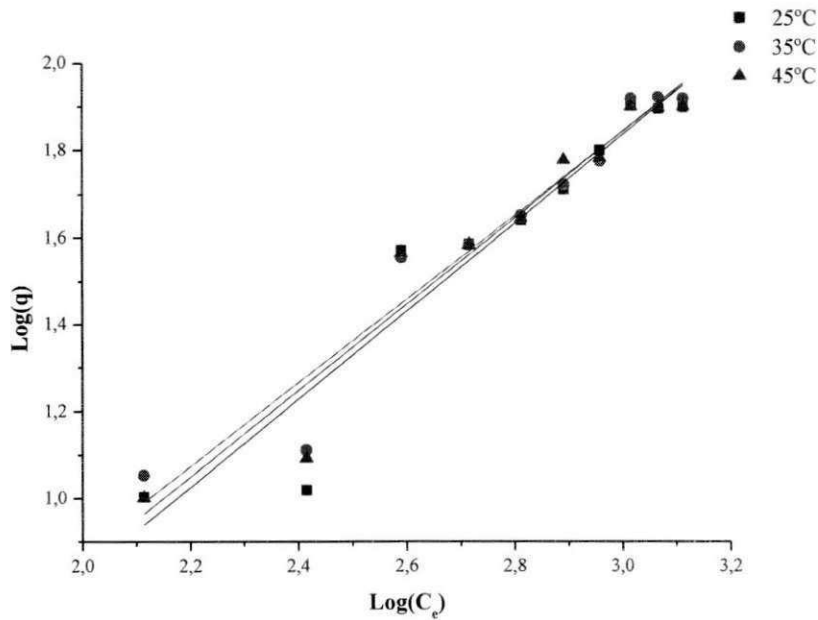
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.68 – Linearização dos dados de adsorção da paligorsquita ativada P500 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas de 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Langmuir



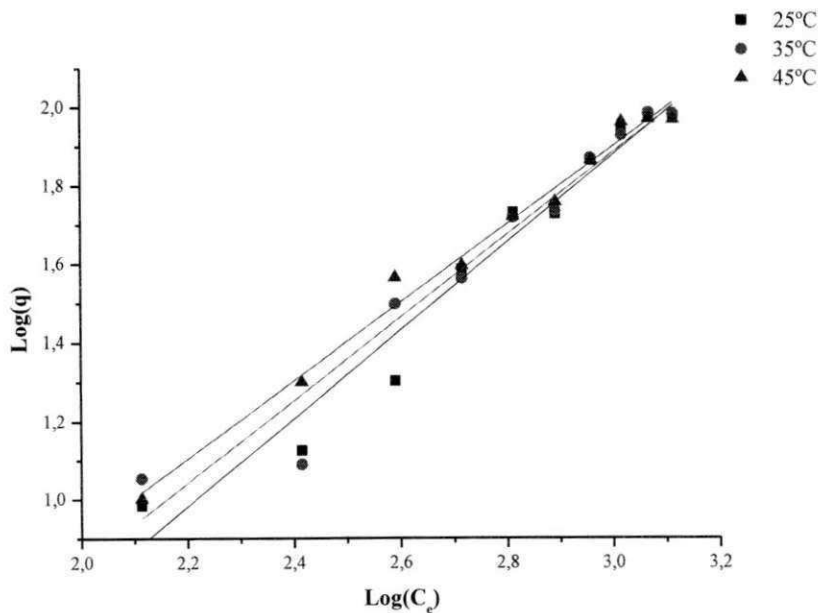
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.69 – Linearização dos dados de adsorção na paligorsquita ativada C906M2 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich



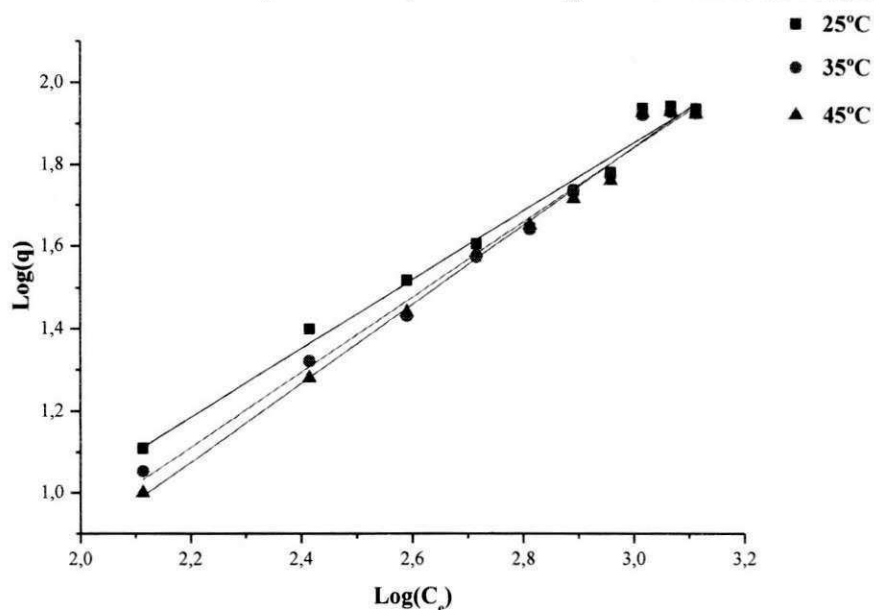
Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.70 – Linearização dos dados de adsorção na paligorsquita ativada S906M2 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.71– Linearização dos dados de adsorção na paligorsquita ativada P500 para o íon Pb^{2+} em diferentes temperaturas 25, 35 e 45°C segundo o modelo de Freundlich



Fonte: Arquivo pessoal

Os maiores coeficientes de correlação (R^2), como mostra a Tabela 4.19, indicam que a isoterma de Freundlich ajustou-se melhor aos dados de adsorção do que a isoterma de Langmuir. O valor de “n” variou de 0,89 – 1,19. Valores de “n” abaixo de 1 indicam um processo menos favorável e uma menor afinidade do adsorvente pela espécie metálica. Porém a maioria das amostras obtiveram $n \geq 1$, caracterizando a mais forte é a interação entre o adsorvente e o adsorbato. Esse resultado é confirmado por pesquisas realizadas por Huang et al. (2007).

Os resultados não se adequaram bem ao modelo de Langmuir uma vez que o coeficiente de correlação (R^2) obtido variou entre 4E-5 a 0,4925 para as mesmas argilas ativadas. Esses resultados foram corroborados por pesquisas realizadas por Chen et al. (2007); Chen e Wang (2007).

Tabela 4.19 – Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich dos resultados da adsorção do íon Pb^{2+} em paligorsquita nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, para amostras ativadas

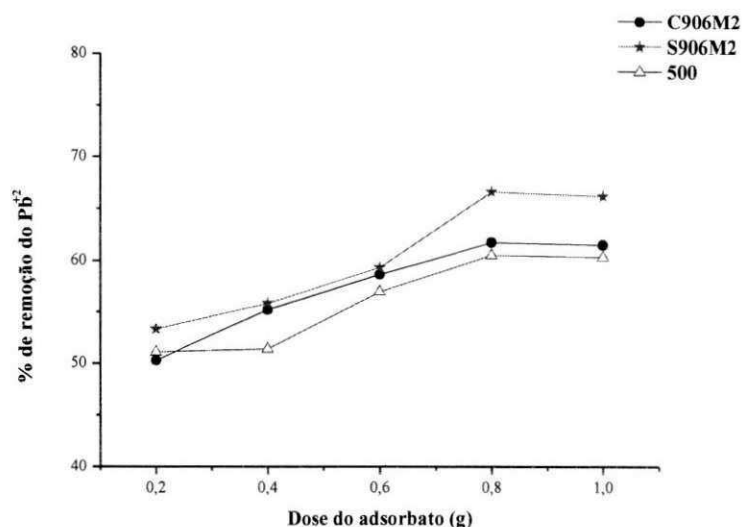
Amostra	T (°C)	Equação de Langmuir			Equação de Freundlich		
		q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	b ($L\ mg^{-1}$)	R^2	k_f ($(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
C906M2	25	909,09	6,95E-05	0,0138	3,33	0,99	0,9182
	35	3333,33	1,89E-05	0,0028	2,85	1,04	0,9442
	45	2500,00	2,77E-06	4E-5	3,11	1,00	0,9432
S906M2	25	250,00	2,30E-04	0,3059	4,41	0,89	0,9643
	35	434,79	1,50E-04	0,1085	3,59	0,95	0,9533
	45	3333,33	2,43E-05	0,0178	2,96	1,00	0,9873
P500	25	303,03	3,10E-04	0,4925	1,93	1,19	0,9805
	35	588,23	1,40E-04	0,2604	2,46	1,09	0,9879
	45	1111,11	6,70E-05	0,1006	2,84	1,04	0,9896

Fonte: Arquivo pessoal

4.5.4 Efeito da dosagem da argila ativada na adsorção de Pb^{2+}

O efeito da quantidade das paligorsquitas ativadas no processo de remoção do íon Pb^{2+} é mostrado na Figura 4.72.

A partir do gráfico, apresentado na Figura 4.72, é possível observar que nas três amostras ativadas a porcentagem de remoção de Pb^{2+} aumentou com a quantidade crescente de adsorvente. Sendo a amostra P500 a que obteve as maiores porcentagem de remoção de Pb^{2+} . A principal justificativa é o aumento da quantidade de sítios disponível com o crescimento da massa do adsorvente. O resultado obtido é confirmado por pesquisas realizadas Potgieter et al. (2006); Álvarez-Ayuso e García-Sánchez (2007).

Figura 4.72 – Efeito da massa da argila na remoção do íon Pb^{2+} em solução aquosa

Fonte: Arquivo pessoal

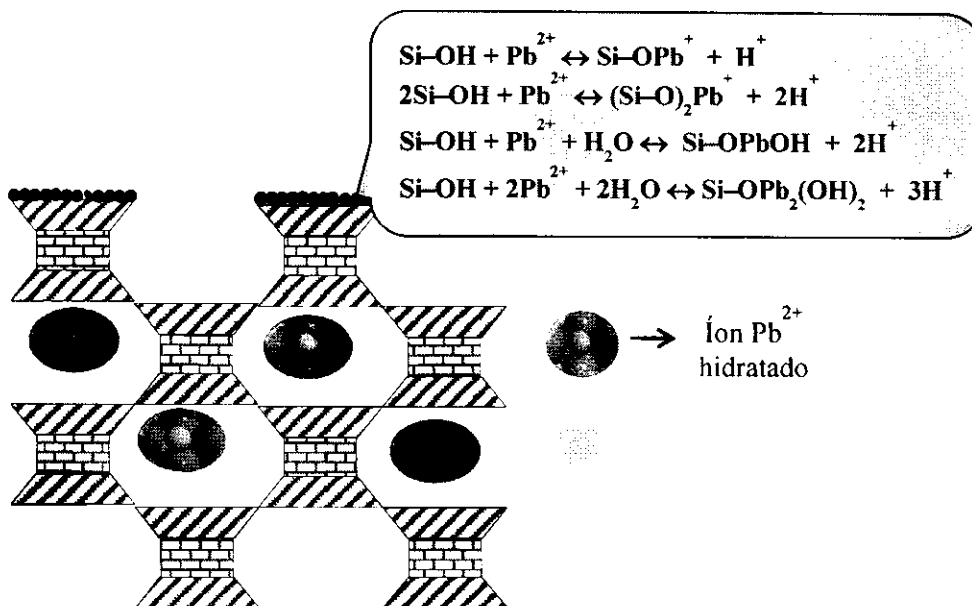
4.6 Mecanismos proposto para adsorção do Pb^{2+} na paligorsquita

A partir dos resultados obtidos com as caracterizações das amostras naturais e ativadas e a capacidade de adsorção é possível propor três possíveis mecanismos que estejam ocorrendo na paligorsquita no processo de adsorção do íon Pb^{2+} . As propostas dos mecanismos são mostrados na Figuras 4.73 e 4.74.

No processo de adsorção há uma competição entre os prótons H^+ e o íon Pb^{2+} por sítios ativos, e a paligorsquita caracteriza-se por ter um grande número de grupos silanóis ($Si-OH$) sobre a sua superfície, e estes tipos de sítios desempenham um papel importante na adsorção do íon na paligorsquita, especialmente em condições neutras ou ligeiramente ácidas. A reação de sorção que ocorre pode ser resumida como mostrada na Figura 4.72, na superfície da argila.

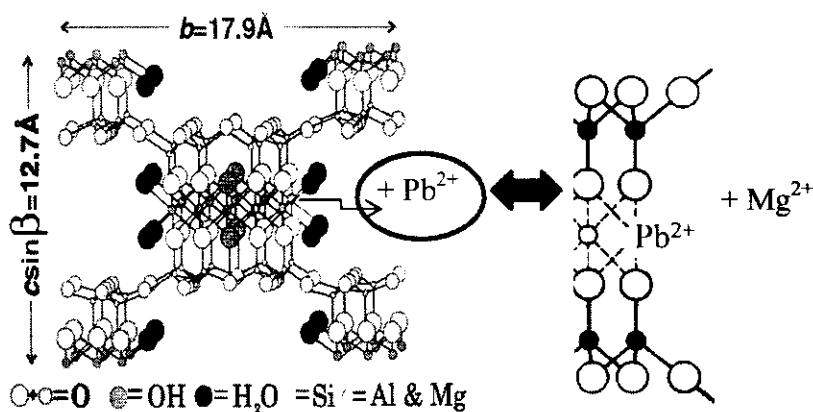
Assim, a reação de Pb^{2+} com os grupos silanóis aparece como um dos mecanismos responsáveis pela adsorção de Pb^{2+} na paligorsquita. Em amostras ativadas com ácido esse efeito é maior, justificado pelo aumento dos grupos silanóis devido o tratamento químico. Esse resultado é corroborado por pesquisas realizadas por Álvarez-Ayuso e García-Sánchez (2007); Chen et al. (2007); Wang e Chen (2007); Wang et al. (2007).

Figura 4.73 – Ilustração esquemática do processo de adsorção do íon Pb^{2+} na superfície da argila paligorsquita com os grupos silanóis e dentro dos seus canais



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 4.74 – Ilustração esquemática do processo de adsorção do íon Pb^{2+} na camada octaédrica



Fonte: Arquivo pessoal

Outro mecanismo que pode ser observado na Figura 4.73, é a interação entre o íon Pb^{2+} hidratado e os canais da paligorsquita. As camadas em forma de fita, da argila, estão unidas pelas extremidades por ligações Si–O–Si, resultando em uma estrutura porosa com canais de aproximadamente 3,7 a 6,0 Å (AUGSBURGER et al., 1998; BALTAR et al., 2009; FROST et al., 2001; GALAN, 1996). Por sua vez, os íons de Pb^{2+} podem ser retidos na estrutura interna da paligorsquita, visto que, a área dos seus

canais é superior ao tamanho do raio hidratado de chumbo ($r_{\text{Pb}^{2+}}$: 0,401 nm). Esse mecanismo é corroborado por pesquisas realizadas por Sabah e Majdan (2009).

A partir da Figura 7.44, pode-se propor um terceiro mecanismo de adsorção na estrutura da paligorsquita, através dos cátions de substituição isomórfica, na camada octaédrica, que são considerados como sítios ácidos, que como mostra a Figura esquematizada, a troca é feita entre o íon Mg^{2+} e o íon Pb^{2+} .

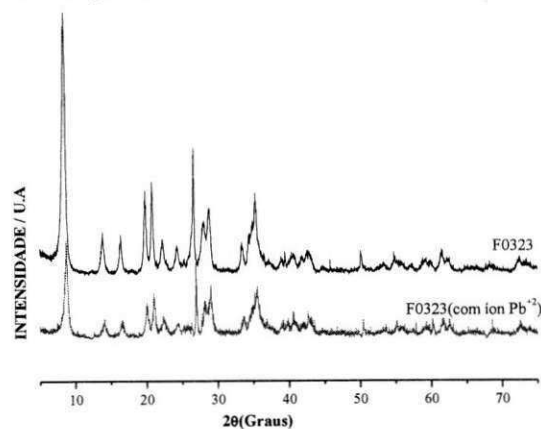
Esse mecanismo de adsorção é confirmado por pesquisas realizadas por Corma et al. (1985) que realizou uma troca de cobre em sepiolita; e por Brigatti et al. (1996) que também sugeriu esta substituição ao estudar a sorção de zinco e chumbo em sepiolita. O Mg tem um raio hidratado muito semelhante ao do Pb^{2+} ($r_{\text{Mg}^{2+}}$: 0,428 nm), o que faz com que a substituição seja viável nas bordas das folhas octaédricas de paligorsquita.

4.7 Análise por difração de raios X das amostras após adsorção do íon Pb^{2+}

Os difratogramas de raios X das amostras após adsorção do íon Pb^{2+} comparados com suas amostras ativadas sem adsorção, assim como a amostra F0323 são apresentados nas Figuras 4.75, 4.76, 4.77, 4.78, 4.79, 4.80.

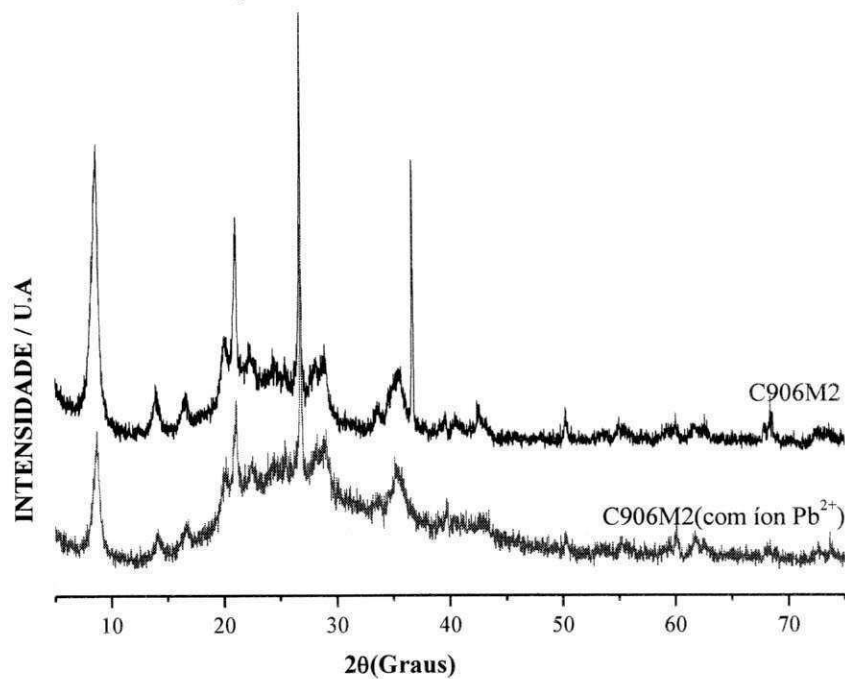
A partir, das Figuras 4.75 a 4.79, é possível observar que o pico $d_{(110)}$ diminuiu nas amostras F0323, C906M2, S906M2 e P500, F0423, F0712 e isso confirma que o processo de adsorção não ocorreu apenas na superfície da argila. Pois caso isso houvesse acontecido o pico da argila antes e após o processo de adsorção teria mesma intensidade. Com esse resultado, pode-se notar que a remoção ocorre em mais de um sítio ativo, como mostrado através do mecanismo de adsorção proposto.

4.75 – Curvas de difração de raios X da amostra F0323 adsorvida com Pb^{2+}



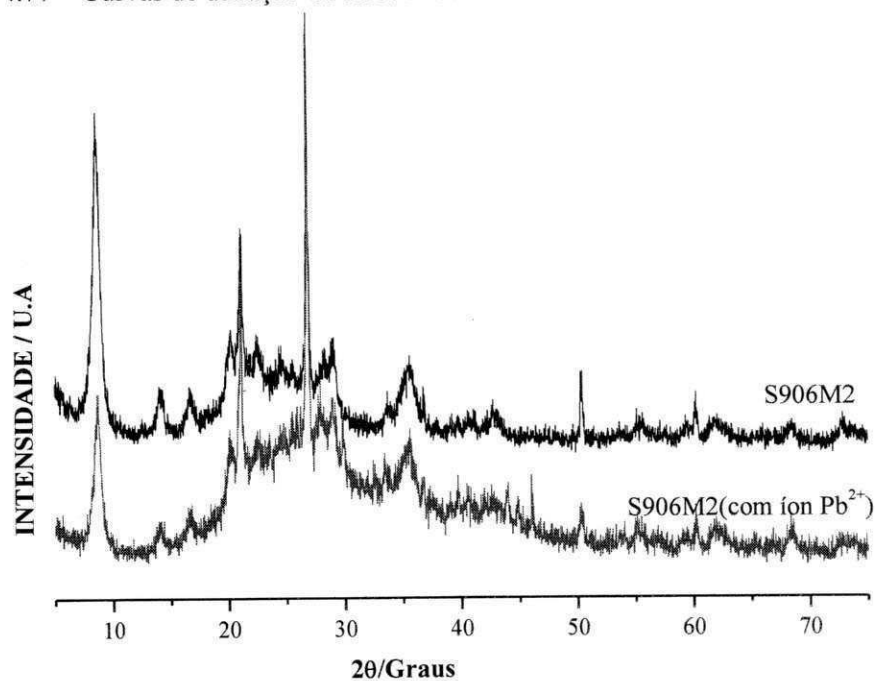
Fonte: Arquivo pessoal

4.76 – Curvas de difração de raios X da amostra C906M2 adsorvida com Pb^{2+}



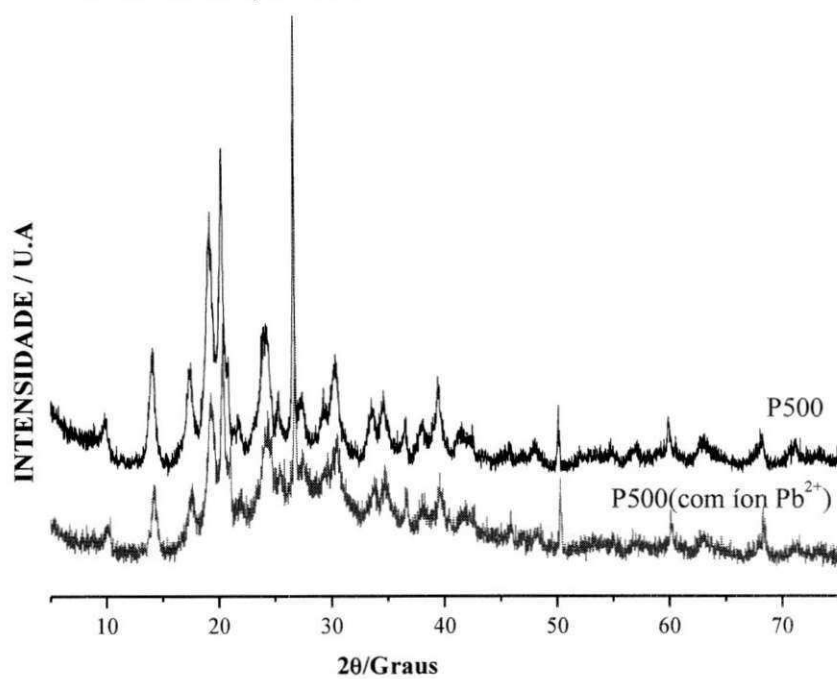
Fonte: Arquivo pessoal

4.77 – Curvas de difração de raios X da amostra S906M2 adsorvida com Pb^{2+}



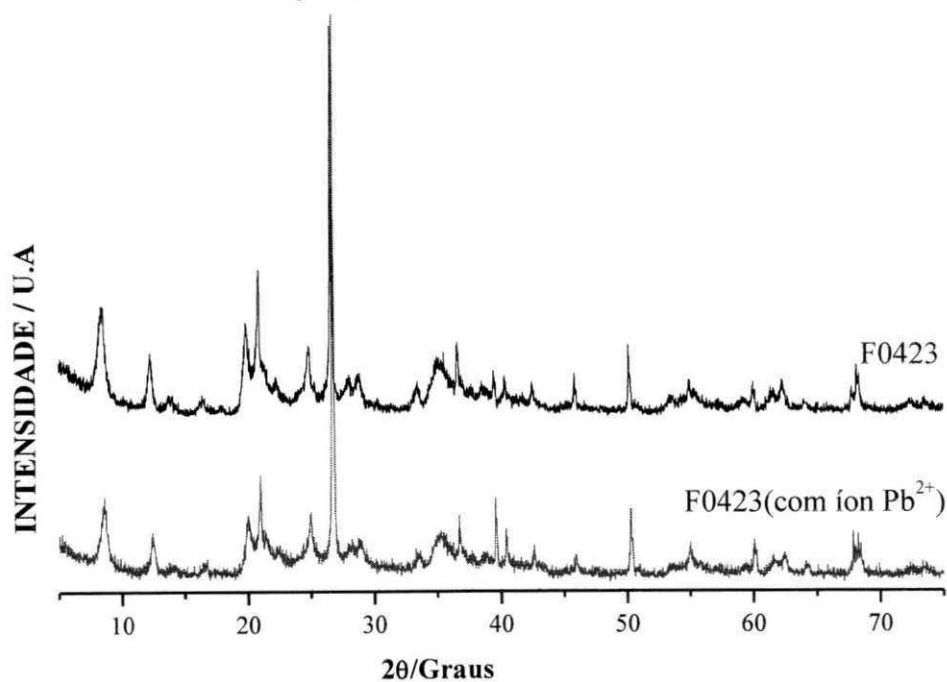
Fonte: Arquivo pessoal

4.78 – Curvas de difração de raios X da amostra P500 adsorvida com Pb^{2+}



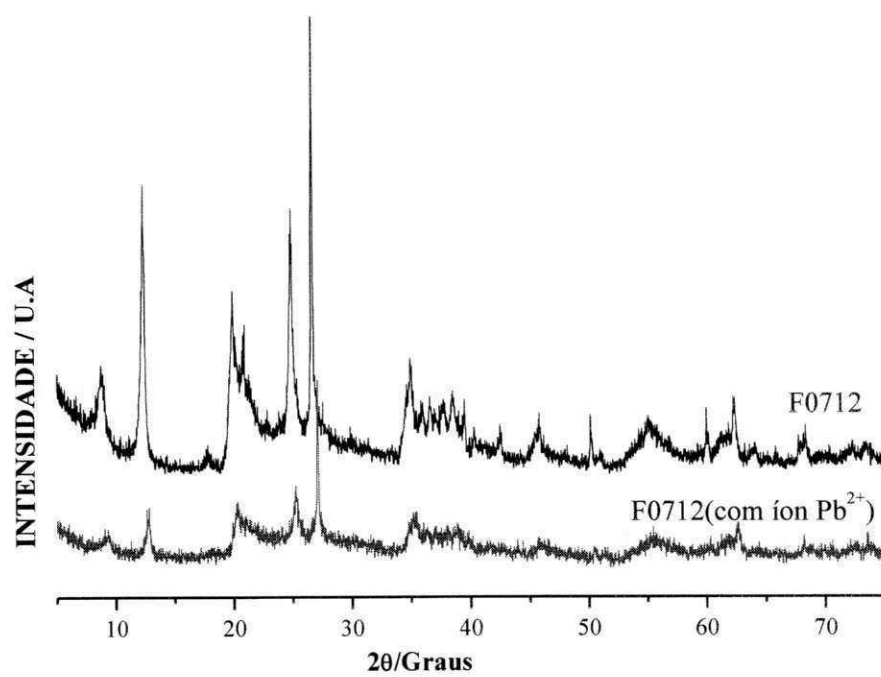
Fonte: Arquivo pessoal

4.79 – Curvas de difração de raios X da amostra F0423 adsorvida com Pb^{2+}



Fonte: Arquivo pessoal

4.80 – Curvas de difração de raios X da amostra F0712 adsorvida com Pb^{2+}



Fonte: Arquivo pessoal

Capítulo 5

Conclusões

5.0 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi realizado um mapeamento, dentro de uma determinada área, com a finalidade de identificar a presença da argila paligorsquita. Com a escolha da melhor amostra, outras duas amostras com composições diferentes de paligorsquita foram escolhidas, objetivando avaliar o efeito desta composição na adsorção do íon Pb^{2+} . A paligorsquita foi ativada por dois métodos: com ácido e com temperatura. Os novos sólidos foram aplicados como adsorventes de Pb^{2+} em solução aquosa. As seguintes conclusões obtidas foram:

✓ A partir dos resultados das curvas de difração de raios X pode-se perceber que as amostras, dentro da área mapeada considerando as distâncias entre as argilas coletadas, apresentam uma heterogeneidade. Não sendo encontrado o argilomineral paligorsquita em todos os furos.

✓ Nas amostras mapeadas há predominância do argilomineral paligorsquita, mas também foi encontrado quartzo e caulinita em proporções importantes.

✓ Dentre as amostras pesquisadas, destaca-se a F0323 que tem o maior perfil cristalino das amostras de paligorsquita analisadas, apresentando uma alta cristalinidade, e estando presentes praticamente paligorsquita e quartzo, sendo a reflexão $d_{(110)}$ da paligorsquita de maior intensidade em relação à reflexão do quartzo.

✓ Dentre as amostras F0323, F0423 e F0712 usadas no processo de adsorção de chumbo, a amostra F0323 tem uma capacidade de adsorção de Pb^{+2} de 39 mg g^{-1} superior as outras duas amostras.

✓ A capacidade de adsorção na argila F0323 eleva-se com o aumento do tempo de contato. Sendo as melhores condições experimentais: pH 3,0; T = 45°C A capacidade de remoção torna-se constante a partir de 0,6 g de adsorvente.

✓ A cinética de adsorção segue um modelo cinético de pseudo segunda ordem, para as três amostras, mas com uma difusão no filme na F0323. Os dados de equilíbrio

experimental se adequaram bem com a isoterma de Freundlich. Isso caracteriza que a adsorção de Pb^{+2} ocorre em superfícies heterogêneas da paligorsquita.

✓ O processo de lixiviação ácida na F0323 possibilitou a formação de novos sólidos com área superficial entre 115 e 346 $m^2 g^{-1}$. O uso dos ácidos mostraram-se mais eficientes na temperatura de 90°C.

✓ As argilas ativadas com ácido que mais adsorveram Pb^{2+} foram: C906M2, S906M2. Essas amostras têm as maiores áreas de superfície: 310 $m^2 g^{-1}$ (C906M2) e 346 $m^2 g^{-1}$ (S904M4), respectivamente.

✓ A amostra ativada termicamente obteve resultado semelhante para duas amostras a P500 e P700. A amostra a P700 apresenta a desvantagem de maior gasto de energia em relação à P500.

✓ Para argilas ativadas a remoção do Pb^{2+} mostrou-se mais eficiente obtendo um melhor rendimento no equilíbrio em 2 h.

✓ A melhor faixa de pH é 4,0. A capacidade de remoção do íon Pb^{2+} diminui com o aumento da massa do adsorvente.

✓ A cinética de adsorção das amostras ativadas seguiu o modelo cinético de pseudo segunda ordem. Os dados de equilíbrio experimental se adequaram bem com a isoterma de Freundlich. Isso caracteriza que a adsorção de Pb^{+2} ocorre em superfícies heterogêneas da paligorsquita, assim como a paligorsquita natural pesquisada neste trabalho.

✓ A ativação ácida otimizou as propriedades adsorptivas da paligorsquita. Sendo dentre as amostras ativadas a S906M2 a melhor.

Capítulo 6

Propostas Futuras

6.0 SUGESTÕES FUTURAS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros que complementariam o estudo realizado nessa tese ou que podem vir a melhorar o desempenho da paligorsquita.

- ✓ Avaliar a influência de outros íons metálicos presentes em efluentes industriais como Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} e Zn^{+2} .
- ✓ Testar outros tipos de ácidos na ativação da argila como, por exemplo: H_3PO_4 e HNO_3 .
- ✓ Avaliar a eficiência de regeneração da argila natural e ativada após vários ciclos de adsorção e dessorção.
- ✓ Realizar ensaios do tipo contínuo, em coluna, para verificar as propriedades de remoção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABATE, G., MASINI, J. C. **Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite.** Journal Agricultural and Food Chemistry, v. 53, n.5, p. 1612-1619, 2005.
2. ABINEE. Reciclagem do chumbo e plastic. 2001. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/programas/pro07c.htm>>. acesso em 10/mai/2003.
3. ABDUL-LATIF N, WEAVER CH. **Kinetics of acid dissolution of palygorskite and sepiolite.** Clays and Clay Minerals, v. 17, p. 169-178, 1969.
4. AFZALI, D., MOSTAFAVI, A. **Determination of Trace Amounts of Cu²⁺, Ni²⁺, and Mn²⁺ Ions After Preconcentration onto PAN-Immobilized Organo Nanoclay as a New Sorbent.** Journal of AOAC International., v. 91, n.6, p. 1430-1434, 2008.
5. AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C., GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química Nova, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154 002.
6. AIROLDI, C. **Química de coordenação em superfícies organofuncionalizadas.** in: FARIAS, R.R. Química de Coordenação - Fundamentos e Atualidades. Campinas: Átomo, 2005.
7. AKTAS, Y. K. **Fresenius Environ. Bull.** 14, 993. 2005.
8. ALMEIDA NETO, A. F. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas.** 2011. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas. 2011.164f
9. ALMEIDA, S.L.M. **Usos Industriais da Paligorsquita de Guadalupe (PI).** 1994. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 1994. 86f.
10. ALMEIDA, S. L. M., CHAVES, A. P. **Usos Industriais da Paligorsquita de Gaudalupe-PI.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP:BT/PMI/032. Departamento de Engenharia de Minas, 1995. 16 p.
11. AMORIM, L. V., GOMES, C. M., DA SILVA, F. L. H. et al. **Uso da eletrodialise na eliminação de Ca²⁺ e Mg²⁺ e sua influência na reologia de dispersões de argilas bentoníticas da Paraíba.** Cerâmica v. 51, n. 319, p. 197-204. 2005.

12. ARAKAKI, L. N. H., ALVES, A. P. M., DA SILVA FILHO, E. C., FONSECA, M. G., OLIVEIRA, S. F., ESPÍNOLA, J. G. P., AIROLDI, C. **Sequestration of Cu(II), Ni(II), and Co(II) by ethyleneimine immobilized on silica.** *Thermochimica Acta*, v. 453, n. 1, p. 72–74, 2007.
13. AUGSBURGER, M.S., STRASSER, E., PERINO, E., MERCADER, R.C., PEDREGOSA, J.C. **FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 59, n. 2, p. 175-180, 1998.
14. ÁLVAREZ-AYUSO E., GÁRCIA-SANCHEZ, A. Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 594–600, 2007.
15. BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2 ed, Porto Alegre, Bookman, 2002. 486p.
16. BALTAR, C. A. M., DA LUZ, A. B., BALTAR, L. M. et al. **Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid.** *Applied Clay Science*, v. 42, n. 3–4, p. 597-600, 2009.
17. BARRIOS, M.S., GONZÁLEZ, L.V.F., RODRÍGUEZ, M.A.V., POZAS, J.M.M. **Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties.** *Applied Clay Science*, v.10, p. 247-258, 1995.
18. BAYAT, B. **Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: II. The case of chromium (VI) and cadmium (II).** *Journal of Hazardous Materials*, v. 95, n. 3, p. 275-290, 2002.
19. BEKKUN, H. V.; FLANIGEN, E.M.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 58, 1991. 754p.
20. BERGAYA, F., LAGALY, G., VAYER, M. Chapter 12.10 Cation and Anion Exchange. In: FAÏZA BERGAYA, B. K. G. T. e GERHARD, L. (Ed.). **Developments in Clay Science:** Elsevier, v. 1, 2006.
21. BERGAYA, F. **Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications.** *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 107, n. 1-2, p. 141–148 2008.
22. BHATTACHARYYA, K.G., GUPTA, S. S. **Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays,** *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 277, n. 1-3, p. 191-200, 2006.

23. BRIGATTI, M. F., MEDICI, L., POPPI, L. **Sepiolite and industrial wastewater purification: removal of Zn²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solutions.** Applied Clay Science, v. 11, p. 43-54, 1996.
24. BORTOLUZZI, E. C. R., SANTOS, D. ; PETRY, C.; KAMINSKI, J. **Contribuição de constituintes de solo à capacidade de troca de cations obtidas por diferentes métodos de extração.** Revista brasileira de ciências do solos, v. 33, n. 3, p. 507-515, 2009.
25. BOUDRICHE, L., CALVET, R.,HAMDI, B.,BALARD, H., **Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography.** Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 392, p. 45-54, 2011.
26. BOUDRICHE, L., CALVET, R.,HAMDI, B.,BALARD, H., **Surface properties evolution of attapulgite by IGC analysis as a function of thermal treatment.** Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 399, p. 1-10, 2012.
27. BRADLEY W.F. **The structural scheme of attapulgite.** American Mineralogist, v. 25, p. 405-410, 1940.
28. BRUM, M.C. **Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfactantes catiônicos.** Tese de doutorado. UFRJ/COPPE.2010
29. BU, X., ZHANG G., GUO, Y. **Thermal modified palygorskite: Preparation, characterization, and application for cationic dye-containing wastewater purification.** Desalination and Water Treatment, v.30, p. 1-9, 2011.
30. BUCHELI, T. D., MULLER, S. R., REICHMUTH, P., HADERLEIN, S. B., SCHWARZENBACH, R. **Spherical Clay Conglomerates: A Novel Stationary Phase for Solid-Phase Extraction and "Reversed-Phase" Liquid Chromatography.** Analytical Chemistry, v. 71, n. 11, p. 2171-2178, 1999.
31. BUJDÁK, J. **Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review.** Applied Clay Science, v. 34, n. 1-4, p. 58-73, 2006.
32. CAI, Y.,XUE, J.,POLYA, D.A., **A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites.** Spectrochim. Acta, Part A, v. 66, n. 2, p. 282-288, 2007.
33. CAILÈRE, S., HÉNIN, S. **Palygorskite. The X-Ray identification and Crystal Structure of Clay Minerals.** Mineralogical Society, London, 1961.

34. CASES, J. M., GRILLET, Y., FRANCOIS, M. **Evolution of the porous structure and surface-area of palygorskite under vacuum thermal-treatment.** *Clays and Clay Minerals*, v. 39, n. 2, p. 191-201, 1991.
35. CATANI, R. A., PEREZ, J. T. **A determinação da capacidade de troca de cátions do solo e de argilas por meio da troca isotópica com cálcio radioativo1.** *Anais Escola Superior Agricultura Luiz de Queiroz*, 1965. 10p.
36. CAVALCANTI, V. M. M., BEZERRA, A. T. **Paligorsquita de Guadalupe-PI.** *Revista de Geologia*, v. 5, 1992.
37. CHAARI, I., FAKHFAKH, E., CHAKROUN, S., BOUZID, J., BOUJELBEN, N., FEKI, M., ROCHA, F., JAMOSSI, F. **Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay.** *Journal of Hazardous Materials*. v.156, n. 1-3, p. 545-551, 2008.
38. CHEN, H., ZHAO, J., ZHONG, A., JIN, Y. **Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated paligorsquita clay for methylene blue.** *Chemical Engineering Journal*. v. 174, p. 143-150, 2011.
39. CHEN, H., ZHAO, Y., WANG, A. **Removal fo Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 346-354, 2007.
40. CHEN, H., ZHONG, A., WU, J., ZHAO, J., YAN, H. **Adsorption Behaviors and Mechanisms of Methyl Orange on Heat-Treated Palygorskite Clays.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 14026-14036, 2012.
41. CHEN, H., WANG, A. **Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 307, p. 309-316. 2007.
42. CHENG, H., YANG, J., FROST, R.L., WU, Z., **Infrared transmission and emission spectroscopic study of selected Chinese palygorskites.** *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 83, n. 1, p. 518-524, 2011.
43. CHISHOLM, J.E., **Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite.** *Canadian Mineralogist*, v. 30, p. 61-73, 1992.
44. CHRIST, C.L., HATHAWAY, J.C., HOSTETLER, P.B., AND SHEPARD, A.O. **Palygorskite-new X-ray data.** *American Mineralogist*, v. 54, n. 1-2, p. 198-205, 1969.

45. COELHO, A. C. V., SANTOS, P. D. S., SANTOS, H. D. S. **Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades.** Química Nova v. 30 n. 5, p. 1285-1294, 2007.
46. CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.** Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.
47. CORMA, A., MIFSUD, A., SANZ, E., **Influence of the chemical - composition and textural characteristics of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations.** Clay Minerals, v. 22, n. 2, p. 225-232, 1987.
48. CORMA, A., MIFSUD, A., SANZ, E., **Kinetics of the Acid Leaching of Palygorskite: Influence of the Octahedral Sheet Composition.** Clay Minerals, v. 25, p. 197-205, 1990.
49. COSTA, R. A. S. **Remoção de Pb^{2+} de efluente sintético utilizando zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural.** 2002. Originalmente apresentada como Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2002.
50. COUCEIRO, P. R. C., SANTANA, G.P. **Caulinita em solo da Amazônia: Caracterização e permutabilidade.** Acta Amazônica. v. 29, n.2, p. 267-275, 1999.
51. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Economia Mineral do Brasil,** 2009.
52. DIAS FILHO, N. L., CARMO, D. R. **Study of an organically modified clay: Selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury(II).** Talanta, v. 68, n. 3, p. 919-927, 2006.
53. DORDIO, A. V., CANDEIAS, A. J. E., PINTO, A. P., COSTA, C. T., CARVALHO, A. J. P. **Preliminary media screening for application in the removal of clofibric acid, carbamazepine and ibuprofen by SSF-constructed wetlands.** Ecological Engineering, v. 35, n. 2, p. 290-302, 2009.
54. DOMBROWSKY, T., HENDERSON, J. **Acid Activation of Montmorillonite: Methods, Mechanisms and Applications.** Abstracts of the 11th International Clay Conference, Carleton University, Ottawa, 1997.
55. FAN, Q.; SHAO, D.; LU, Y.; WU, W.; WANG, X. **Effect of pH, ionic strength, temperature and humic substances on the sorption of Ni(II) to Na-attapulgite.** Chemical Engineering Journal, v. 150, 2009.

56. FOLETTTO, E. L., VOLZONE, C., MORGADO, A. F., PORTO, L. M. **Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica.** *Cerâmica*, v. 47, n. 304, p. 208-211, 2001.
57. FONSECA, M. G., AIROLDI, C. **Híbridos inorgânicos-orgânicos derivados da reação de filosilicatos com organossilanos.** *Química Nova*, v. 26, n.5, p. 699-707 2003.
58. FONSECA, M. G., ALMEIDA, R. K. S., ARAKAKI, L. N. H., ESPÍNOLA, J. G., AIROLDI, C. **Vermiculite as a useful host guest cyclic aliphatic amine intercation, followed by cation adsorption.** *Colloids and Surface A*, v. 280, p. 39-44, 2006.
59. FORSTNER, U., WITTMANN, G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**, 2.ed. New York, Springer-Verlag, 1983. 486p
60. FREUNDLICH, H.M.F. **Über die adsorption in losungen.** *Zeitschrift für physikalische chemie*, v. 57A, 1906.
61. FROST, R. L., LOCOS, O. B., RUAN, H., KLOPROGGE, J. T. **Near-infrared and midinfrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites.** *Vibrational Spectroscopy*, v. 27, n. 1, p. 1-13, 2001.
62. FROST, R.L., DING, Z. **Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites.** *Thermochimica Acta*, v. 397, n. 1-2, p. 119-128 2003.
63. FROST, R.L., MENDELOVICI, E. **Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 294, n. 1, p. 47-52, 2006.
64. GALAN, E. **Properties and applications of Palygorskite-Sepiolite Clays.** *Clay Minerals*, v. 31, p. 443-453, 1996.
65. GALAN, E., CARRETERO, M.I. **A new approach to compositional limits for sepiolita and palygorskite.** *Clay and Clay Minerals*, v. 47, n. 4, p. 399-409, 1999.
66. GAN, F.Q., ZHOU, J.M., WANG, H.Y., DU, C.W., CHEN, X.Q. **Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite.** *Water Research*, v. 43, p. 2907-2915, 2009.
67. GOLDANI, E. **Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão.** 2007. Originalmente apresentada como Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2007.

68. GARDOLINSKI, J. E., MARTINS FILHO, H. P., WYPYCH, F. **Comportamento térmico da caulinita hidratada.** Química Nova, v. 26, n. 1, p. 30-35, 2003.
69. GONZALEZ, F., PESQUERA, C., BENITO, I., MENDIOROZ, S., PAJARES, J.A., **Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite.** Clays and Clay Minerals, v. 37, n. 3, p. 258-262, 1989.
70. GONZALEZ, F., PESQUERA, C., BLANCO, C., BENITO, I., MENDIOROZ, S., PAJARES, J.A. **Structural and Textural Evolution of Al- and Mg-Rich Palygorskites, I. Under Acid Treatment.** Applied Clay Science, v.4, p. 373-388, 1989.
71. GRIM, R. E. **Clay Mineralogy.** New York : McGraw-Hill.,1968.
72. GUGGENHEIM, S., KREKELER, P.S. **The Structure and microtextures of the palygorskite-sepiolite group minerals.** In A. Singer, E. Galan, (Eds). **Developments in Palygorskite-Sepiolite Research A New Outlook on these Nanomaterials,** p 3-29, Oxford: Elsevier. 2011.
73. GUPTA, S. S., BHATTACHARYYA, K. G. **Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review.** Advanced Colloid Interface Science 162 (1-2), 39-58. 2011.
74. GÜVEN N., CAILLERIE J.B.E., FRIPIAT J.J. **The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure.** Clays and Clay Minerals, v.40, n. 4, p. 457-461, 1992.
75. HADEN, W. L., SCHWINT, I. A. **Attapulgit: Its properties and applications.** Industrial & Engineering Chemistry, v. 59, n. 9, p. 58-69, 1967.
76. HAGHSERESHT, F., LU, G.Q. **Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents.** Energy Fuels 12, n.6, 1100-1107, 1998.
77. HARVEY, C. C., LAGALY, G. Chapter 10.1 Conventional Applications. In: FAÍZA BERGAYA, B. K. G. T. e GERHARD, L. (Ed.). **Developments in Clay Science:** Elsevier, v. 1, 2006.
78. HE, M., ZHU, YI., YANG, Y., HAN, B., ZHANG, Y. **Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solutions by paligorsquita.** Applied Clay Science, v.54, p. 292-296, 2011.

79. HELLER-KALLAI, L. **Chapter 7.2 Thermally Modified Clay Minerals**. In: FAÍZA BERGAYA, B. K. G. T. e GERHARD, L. (Ed.). *Developments in Clay Science*: Elsevier, v.1, 2006.
80. HO, Y-S. **Adsorption of heavy metals from waste streams by peat**. The University of Birmingham, Birmingham, PhD Thesis, 1995.
81. HO, Y-S., MCKAY, G. **Sorption of dye from aqueous solution by peat**. *Chemical Engineering Journal* v.70, n. 2, p. 115-124, 1999.
82. HOMEM, E.M. **Remoção de chumbo, níquel, zinco e zeólita utilizando sistemas de leito fluidizado**. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.132f.
83. HUGGINS, C. W., DENNY, M. V., SHELL, H. R. **Properties of palygorskite, an abestiform mineral**. United States Bureau of Mines. Report of Investigation, v. 6071, 1962. 17f.
84. HUSSIN, F., AROUA, M. K., DAUD, W. M. A. W. **Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: a review**. *Chemical Engineering Journal*. v. 170, n. 1, P. 90–106, 2011.
85. JACOB, L. C. B., ALVARENGA, K. F; MORATA, T. C. **Os efeitos da exposição ocupacional ao chumbo sobre o sistema auditivo: uma revisão da literatura**. *Rev. Bras. Otorrinolaringologia*, v.68, n.4, p.564-569, 2002.
86. JEFFERS, J.D., REYNOLDS, R.C., **Expandable palygorskite from the cretaceous-tertiary, mangyshlak peninsula, USSR**. *Clays and Clay Minerals*, v. 35, n. 6, p. 473-476, 1987.
87. JIANG, J., FENG, L., GU, X., QIAN, Y., GU, Y., DUANMU, C. **Synthesis of zeolite A from palygorskite via acid activation**. *Applied Clay Science* 56, p. 108–113, 2012.
88. KICKELBICK, G. **Synthesis, Characterization, and Applications, Hybrid Materials**. WILEY-VCH, Austria, 2007.
89. KHORAMI, J., LEMIEUX, A., **Comparison of attapulgites from different sources using TG/DTG and FTIR**. *Thermochimica Acta*, v. 138, n. 1, p. 97-105, 1989.
90. KREUSCH, M. A., **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. Originalmente apresentada como dissertação de estrado. 2005. Universidade Federal Paraná, 2005.

91. KREKELER, M. P. S., GUGGENHEIM, S. **Defects in microstructure in palygorskite–sepiolite minerals: A transmission electron microscopy (TEM) study.** Applied Clay Science, v. 39, n. 1–2, p. 98-105, 2008.
92. LAI, S., YUE, L., ZHAO, X., GAO, L. **Preparation of silica powder with high whiteness from palygorskite.** Applied Clay Science, v.50, p. 432-437, 2010.
93. LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**, Rima: São Carlos, 2004.96p.
94. LAGERGREN, S. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe** **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar** 24, 1, 1898.
95. LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**, Journal of American Chemical Society, v. 40, n. 9. P. 1361-1403, 1918.
96. LINS, F. A. **Remoção de Níquel e Zinco Utilizando Zeólita Natural Estilbita Através do Processo de Troca Iônica.** 2003. Originalmente apresentada como Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco. 2003.
97. LUZ, A. B., ALMEIDA, S. L. M. **Paligorsquita e sepiolita.** Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, Rio de Janeiro, 2008.
98. LUZ, A. B., ALMEIDA, S. L. M., RAMOS, L. T. S. **Estudos tecnológicos para aproveitamento da paligorsquita de Guadalupe-PI.** Série Tecnologia Mineral n. 42, CETEM, Brasília, 1988.
99. MACHADO, M. O., LOPES, E. C. N., SOUSA, K. S., AIROLDI, C. **The effectiveness of the protected amino group on crosslinked chitosans for copper removal and the thermodynamics of interaction at the solid/liquid interface.** Carbohydrate Polymers, v. 77, n. 4, p. 760-766, 2009.
100. MADEJOVA, J., KOMADEL, P. **Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods.** Clays and Clay Minerals, v. 49, n. 5, p. 410-432, 2001.
101. MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos.** ProduQuímica, São Paulo, 1994. 153p
102. MARTÍN-VIVALDI, J.L. ROBERTSON, R.H.S. **Palygorskite and sepiolita.** Electron-Optical Investigation of Clay. Mineralogical Society, London, 1971.
103. MELO, D.M.A. et al. **Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalysts.** Journal of Alloys and Compounds. v. 344, n. 1-2, p. 352-355, 2002.

104. MELO, J. C. P., DA SILVA FILHO, E. C., SANTANA, S. A. A., AIROLDI, C. **Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamic of cation-exchange process at the solid/liquid interface.** *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 346, n. 1-3, p. 138-145, 2009.
105. MENDELOVICI, E. **Infrared study of attapulgite and HCl treated attapulgite.** *Clays and Clay Minerals*, v. 21, p. 115-119, 1973.
106. MENEZES, R. R., FERREIRA, H. S., NEVES, G. D. A. et al. **Caracterização de argilas plásticas do tipo "ball clay" do litoral paraibano.** *Cerâmica*, v. 49, n.311, p. 120-127, 2003.
107. MENEZES, R. R. Á. J., M. M., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. **Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba.** *Cerâmica*, v. 54, p. 152-159, 2008
108. MIAO, S.D., LIU, Z.M., ZHANG, Z.F., HAN, B.X., MIAO, Z.J., DING, K.L., AN, G.M. **Ionic liquid-assisted immobilization of Rh on attapulgite and its application in cyclohexene hydrogenation.** *Journal of Physical Chemistry C*. v. 111, n. 5, p. 2185-2190, 2007.
109. MIFSUD, A., RAUTUREAU, M., FORNÉS, V. **Etude de l'eau dans la palygorskite a l'aide des analyses thermiques.** *Clay Minerals*, v. 13,n.4, p. 367-374, 1978.
110. MILLER, J. G., LINWOOD HADEN, J. W., OULTON, T. D. **Oxidizing Power of the Surface of Attapulgite Clay.** *Clays and Clay Minerals*, v. 12, n. 1, p. 381-395, 1963.
111. MOORE, D.M., REYNOLDS, Jr. R. C. **X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals.** Oxford: Oxford University Press, 1989. 332p
112. MORALES-CARRERA, A. M. **Caracterização tecnológica das argilas da Península de Santa Elena, Equador: viabilidade de suas utilizações industriais.** Originalmente apresentada como tese de doutorado. 2008. Universidade Federal de Ouro Preto, 2008, 98f.
113. MOREIRA, F.R., MOREIRA J. C. **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde.** *Revista Panamericana de la Salud Publica*. v.15, n.2, p. 119-129, 2004.

114. MOTTA, J. F. M., TANNO, L. C., JÚNIOR, M. C. **Argilas plásticas para cerâmica branca no Estado de São Paulo - Potencialidade geológica.** Revista Brasileira de Geociências, v. 23, n. 2, p. 158-173, 1993
115. MURRAY, H. H. **Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties.** Applied Clay Mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Developments in clays science. Elsevier, 2006. 188p.
116. MURRAY, H. H. **Chapter 3 Geology and Location of Major Industrial Clay Deposits.** Applied Clay Mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Developments in clays science. Elsevier, 2006. 188p.
117. MURRAY, H. H. **Chapter Palygorskite and Sepiolite Applications.** Applied Clay Mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Developments in clays science. Elsevier, 2006. 188p.
118. MYRIAM, M., SUAREZ, M., MARTIN-POZAS, J. M. **Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment.** Clays and Clay Minerals, v. 46, n. 3, p. 225-231, 1998.
119. NATHAN, Y. **Dissolution of palygorskite by hydrochloric acid.** Israel Journal of Chemistry, v. 6, p. 275-283, 1968.
120. NEAMAN, A., SINGER, A. **The effect of palygorskite on chemical and physico-chemical properties of soils.** In A. Singer, E. Galan, E. (Eds), Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials, . Oxford: Elsevier. p. 325-349, 2011.
121. ZHIWEI, N.; QIAOHUIA, F.; WENHUA, W.; JUNZHENG, XU.; LEI, C.; WANGSUO, WU. . **Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite.** Applied Radiation and Isotopes, v. 67, p. 1582–1590, 2009.
122. OLIVEIRA, R.N. **Tratamento e caracterização de atapulgita visando seu uso em máscaras faciais e para reforço em compósitos com PVA.** Originalmente apresentada como dissertação de mestrado. 2010. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

123. OLIVEIROS, E., LEGRINI, O., HOHL, M., MÜLLER, T., BRAUN, A. M. **Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction.** Chemical Engineering and Processing: Process intensification, v.36, n. 5, p. 397-405, 1997.
124. PANTAROTO, H. L., FIGUEIREDO, P. J. **Chumbo: sua Exploração, Uso e Saúde Pública.** Disponível em: www.unimep.br/phpg/mostracademica/anais/4mostra/.../141.pdf. Acesso em 20/janeiro/2011.
125. PAOLIELLO, M. M. B., CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos.** Salvador: CRA, 2001. 144p. **IPCS, Rotas do Chumbo na Exposição Humana,** 1995. Disponível em: intertox.com.br/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=66&Itemid=98 >. Acesso em 26/março/2011.
126. PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas.** Originalmente apresentada como tese de doutorado. 2008. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.
127. PEREIRA NETO, J. ALMEIDA, S. L.M., **Paligorsquita do Piauí para a indústria farmacêutica.** Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993.
128. PERRAKI, T., ORFANOUDAKI, A. **Study of raw and thermally treated sepiolite from the Mantoudi area, Euboea, Greece: X-ray diffraction, TG/DTG/DTA and FTIR investigations.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 91, n. 2, p. 589-593, 2008.
129. PESQUERA, C., GONZALEZ, F., BENITO, I., BLANCO, C., MENDIOREZ, S., PAJARES, J. **Passivation of a montmorillonite by the silica created in acid activation.** Journal of Materials Chemistry, v. 2, p. 907-911, 1992.
130. PFALTZGRAFF, P. A. S. **Geodiversidade do estado do Piauí.** / Organização Pedro Augusto dos Santos PFALTZGRAFF, Fernanda Soares de Miranda Torres, Ricardo de Lima Brandão. Recife: CPRM, 2010. 260 P.
131. POTGIETER, H.H., POTGIETER-VERMAAK, S.S; KALIBANTONGA, P.D. **Heavy metals removal from solution by paligorsquita Clay.** Minerals Engineering, v.19, p. 463-470, 2006.

132. POST, J.L.; CRAWFORD, S. **Varied forms of paligorsquita and sepiolite from different geologic systems.** Applied Clay Science, v. 36, p. 232-244, 2007.
133. PRADAS, E. G.; SANCHEZ, M. V.; CRUZ, F. C.; VICIANA, M. S.; PEREZ, M. F. **Adsorption of cadmium and zinc from aqueous-solution on natural and activated bentonite.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology., v. 59, n.3, p. 289-295, 1994.
134. QUEIROZ, S. C. N.; MELO, L. F. C.; JARDIM, I. C. S. F. **Novos sorventes baseados em poli(metiloctilsiloxano) sobre sílica para uso em extração em fase sólida.** Química Nova, v. 29, n.4, p. 637-640, 2006.
135. RAJESH, N.; MISHRA, B. G.; PAREEK, P. **Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on a mixed bed adsorbent (acid activated montmorillonite-silica gel) column.** Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 69, n. 2, p. 612-618, 2008.
136. REICHENBERG, D. **Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange.** Journal of the American Chemical Society, v. 75, n. 3, p. 589-597 1953.
137. REINOSO, F. R., **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales.** Ed. Cytod: Madri, 2004. 208p
138. RESENDE, N. G. A. M. **Argilas nobres e zeolitas na Bacia do Parnaíba.** Relatório Final de Projeto. Superintendência Regional de Belém, 1997.
139. REZENDE, E. I. P.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; ABATE, G. **Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita.** Química. Nova, v. 34, n. 1, p. 21-27, 2011
140. 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.
141. ROSSETTI, G. H., ALBIZZATI, E. D., ALFANO, O. M. **Decomposition of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction.** Industrial Engineering Chemical Research, v. 41, n. 6, p. 1436-1444, 2002.
142. SABAH, E., MAJDAN, M. **Removal of phosphorus from vegetable oil by acid-activated sepiolite.** Journal of Food Engineering, v. 91, p. 423-427, 2009.

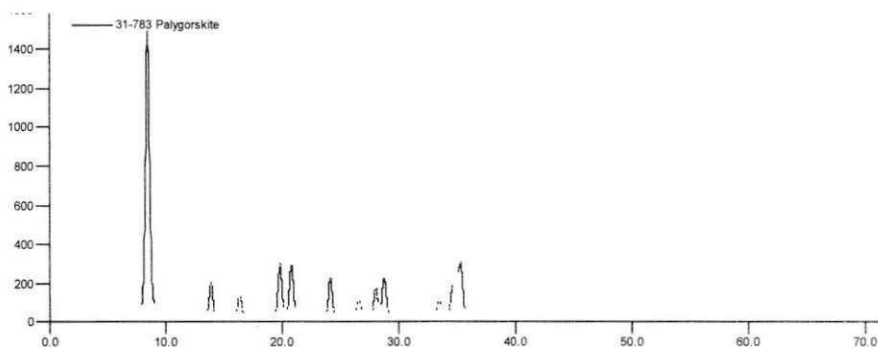
143. SANTOS, G. R; **Caracterização das Argilas dos Municípios de Sidrolândia e Rio Verde de Mato Grosso/ MS**. 2007. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado em Física Aplicada, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2007.
144. SCHIFER, T. S; JUNIOR. S. B; MONTANO, M. A. E. **Aspectos Toxicológicos do Chumbo**. Infarma, v.17, n. 5/6, 2005.
145. SHEINDORF, C.H., REBHUN, M., M SHEINTUCH, M. A **Freundlich-type multicomponent isotherm**. Journal of Colloid and Interface Science v. 79, n. 1, p. 136-142, 1981.
146. SHIRVANI, M. SHARIAATMADARI, H., NOURBAKHTA, F., NAJAFI, B. **Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics**. Colloids Surface A, v. 287, p. 182–190, 2006.
147. SHIRVANI, M. SHARIAATMADARI, H., NOURBAKHTA, F., NAJAFI, B. **Sorption of cadmium in aqueous palygorskite-, sepiolite and calcite**. Chemosphere 65, p. 2178–2184, 2006.
148. SILVA FILHO, E. C., DE MELO, J. C. P., AIROLDI, C. **Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface**. Carbohydrate Research, v. 341, n. 17, p. 2842–2850 2006.
149. SILVA FILHO, E. C., FORTES, A. W. M., REIS, L. S., SANTOS, M. R. M. C., SANTOS JUNIOR, L. S., FONSECA, M. G. **Sorção de chumbo numa sílica modificada obtida da crisólita: Aplicação de isoterma**. Revista Comunicata Scientiae, v.1, n. 1, 2010.
150. SILVA, M. L. P. **Remoção de cádmio de efluente sintético pela argila bentonita**. Originalmente apresentada como Dissertação de Mestrado. 2005, Universidade Federal de Campina Grande, 2005.
151. SILVA, M.M.F. **Híbridos da montmorillonita-KSF contendo grupos alquilamina - Síntese, caracterização e aplicações adsorptivas**. 2011. Originalmente apresentada como tese de doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 2011.
152. SHUALI, U., NIR, S., RYTWO, G. **Adsorption and surfactants, Dyes and cationic herbicides on sepiolite and palygorskite: modifications, applications and modeling**. In A. Singer, E. Galan, E. (Eds), Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials (351-369). Oxford: Elsevier. 2011.

153. SINGER A. **Dissolution of two Australian palygorskites in dilute acid.** *Clays Clays and Clay Minerals*, v. 25, p. 126-130, 1976.
154. SOUSA, L. J. **Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação.** 2009. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2009.
155. SOUZA SANTOS, P. **Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays: A review, International Workshop of Activated Clays.** Proceedings, La Plata, Argentina, 1998.
156. SOUZA SANTOS, P. D. S. **Tecnologia de argilas.** Edgar Blucher, São Paulo. 1975. 802p.
157. SRASRA, N.F., SRASRA, E. **Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd (II) from aqueous and phosphoric acid solutions.** *Desalination*, v. 250, p. 26-34, 2010.
158. SRASRA, E., TRABELSI-AYEDI, M. **Textural proprieties of acid activated glauconite,** *Applied Clay Science*. v.17, n. 1-2, p. 71-84. 2008.
159. SUÁREZ, M., GARCÍA-ROMERO, E. **FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet.** *Applied Clay Science*, v. 31, n. 1-2, p. 154-163, 2006.
160. TEIXEIRA-NETO, E; TEIXEIRA-NETO, A.A. **Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** *Química Nova*, v. 32, n.3, p. 809-817, 2009
161. TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno.** *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
162. TEOH, Y.P., KHAN, M.A; CHOONG, T. S. Y. **Kinetic and isotherm studies for lead adsorption from aqueous phase on carbon coated monolith.** *Chemical Engineering Journal*, v. 217, p. 248-255, 2013.
163. VAN PINXTEREN, M., BAUER, C., POPP, P. **High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water: A comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction.** *Journal Chromatography A*, v. 1216, n. 31, p. 5800-5806, 2009.

164. VILAR, W. C. T. **Estudo da remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila Chocolate**. 2007.106f. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
165. VIRARAGHAVAN, T., KAPOOR, A. **Adsorption of mercury from wastewater by bentonite**. *Applied Clay Science*, v. 9, p. 31-49, 1994.
166. XUE, S.Q., REINHOLDT, M., PINNAVAIA, T.J. **Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent**. *Polymer*, v. 47, n. 10, p. 3344-3350, 2006.
167. ZAMBON, G. A. **Remoção de Chumbo (Pb²⁺) Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita**. 2003. Originalmente apresentada como Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química/Universidade de Campinas, 2003.
168. ZARPON, L., ABATE, G., DOS SANTOS, L. B. O., MASINI, J. C., **Montmorillonite as an adsorbent for extraction and concentration of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine**. *Analytica Chimica Acta*, v. 579, n. 1, p. 81-87, 2006.
169. ZHANG, J., WANG, Q., CHEN, H., WANG, A. **XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite**. *Clay Minerals*, v.45, p. 145-156, 2010.
170. ZHANG, G., YANG, X., LIU, Y., JIA, Y., YU, G., OUYANG, S. **Copper(II) adsorption on Ca-rectorite, and effect of static magnetic field on the adsorption**. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 278, n. 2, p. 265-269, 2004.
171. ZHANG, S., LAN Q., LIU Q., XU, J., SUN, D. **Aqueous foams stabilized by Laponite and CTAB**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 317, n. 1-3, p. 406-4013, 2008.
172. ZOU, X., PAN, J., OU, H., WANG, X., GUAN, W., LI, C., YAN, Y., DUAN, Y. **Adsorptive removal of Cr(III) and Fe(III) from aqueous solution by chitosan/attapulgitite composites: equilibrium, thermodynamics and kinetics**. *Chemical Engineering Journal*, v. 167, p. 112-121, 2011.
173. WANG, W., CHEN, H. WANG, A. **Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite**. *Separation and Purification Technology*, v. 55, P. 157-164 2007.
174. WEBER JR., W.J., AND MORRIS, J.C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution**. *Journal of Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 375-392, 1963.
175. WU, W., FAN, Q., XU, J., NIU, Z., LU, S., **Sorption-desorption of TH(IV) on attapulgitite: Effects of pH ionic strength and temperature**. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 65, p. 1108-1114, 2007.

176. YE, H., CHEN, F., SHENG, Y., SHENG, G., FU, J. **Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites**. Separation and Purification Technology, v. 50, n. 3, p. 283-290, 2006.

ANEXOS



Espectros de difração de raios-X segundo a ficha JCPDS – ICCD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data) 31-783 para paligorsquita.

Card Information

Names: Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate

Paligorsquita

Formula: $Mg_5 (Si, Al)_8 O_{20} (OH)_2 \cdot 8 H_2 O$

PDF Number: 31-783

Quality: indexed

Subfiles: inorganic mineral COR

Cell and Symmetry Information

System: orthorhombic

Space Group: P (no. 0)

a: 12.725

b:

17.872

c:

5.242

Density (Dx): 2.370

Z:

2

Instrument Information

Radiation: CuK α **Wavelength:** 1.5418 **Filter:** Ni
Instrument(d): unknown
Instrument(I): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Source: Specimen from Sapillo, New Mexico, USA.

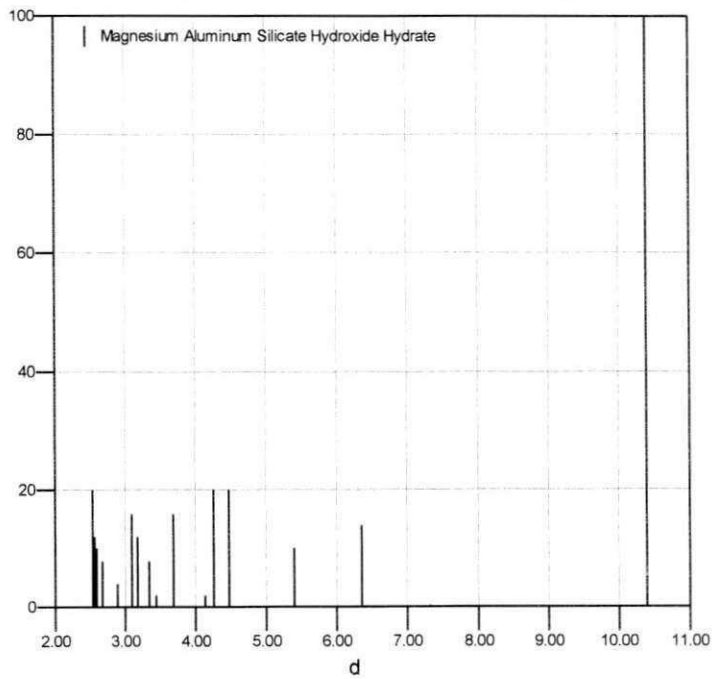
Pattern: To replace 21-550.

Literature References

General: Christ, Hathaway, Hostetler, Shepard. *Am. Mineral.*, **54** 198
(1969)

Peak Data

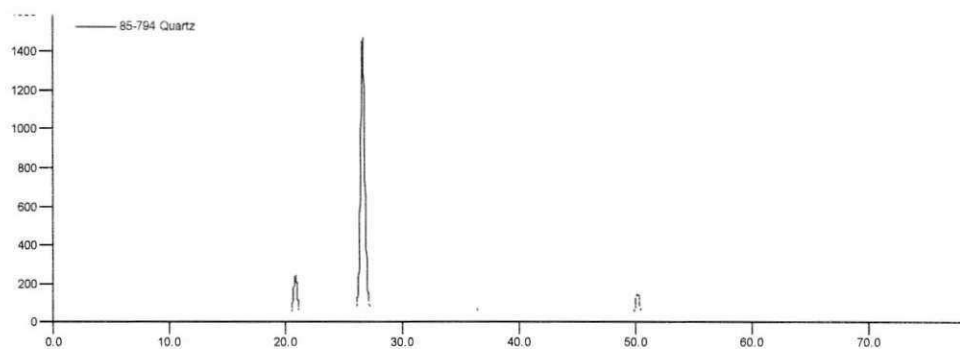
Intensity 31-783 (Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate)



PeakList

h	k	l	d	I
1	1	0	10.400	100
2	0	0	6.3600	14
1	3	0	5.4000	10
0	4	0	4.4700	20
1	2	1	4.2600	20
3	1	0	4.1300	2
2	2	1	3.6800	16
1	5	0	3.4400	2
2	3	1	3.3500	8
4	0	0	3.1800	12
3	2	1	3.1000	16

3	3	1	2.8890	4
2	5	1	2.6790	8
0	6	1	2.5890	10
1	0	2	2.5670	12
1	6	1	2.5390	20



Espectros de difração de raios-X segundo a ficha JCPDS – ICCD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data) 85-794 para quartzo.

Card Information

Names: Silicon Oxide
Quartz

Formula: Si O₂

PDF Number: 85-794

Quality: calculated

Subfiles: inorganic mineral alloy COR FIZ PHR

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P3221 (no. 154)
a: 4.91 **c:** 5.4
Density (Dx): 2.654 **Z:** 3

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(I): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 3.11

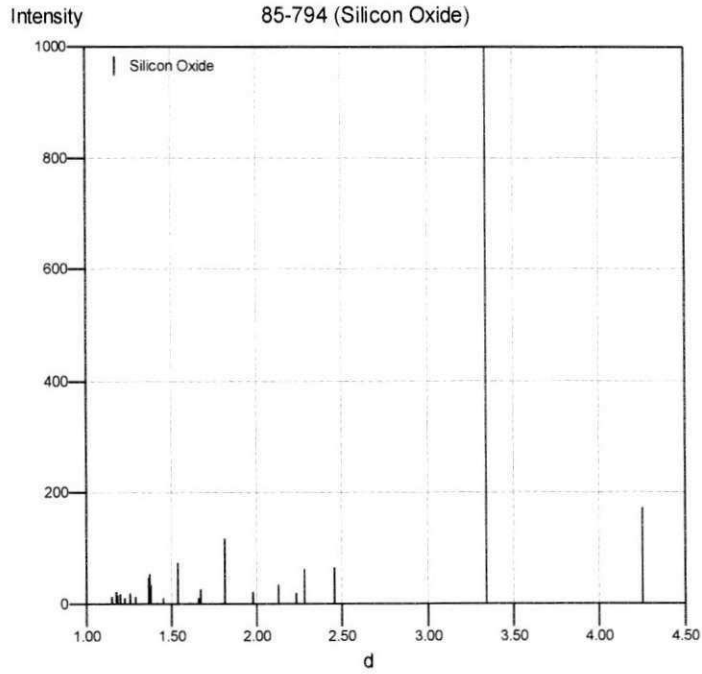
Comments and Additional Information

ICSD Number: 027826
SD ICSD SG: P3221S IT # is: 154 SG short form: P3221
TT No R value given.
TT At least one TF missing.
Pattern: See PDF 78-2315 and PDF 33-1161.
TI Kristallstruktur von Tiefquarz

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* ()
Structure: Machatschki, F. *Fortschr. Mineral.*, **20** 45 (1936)

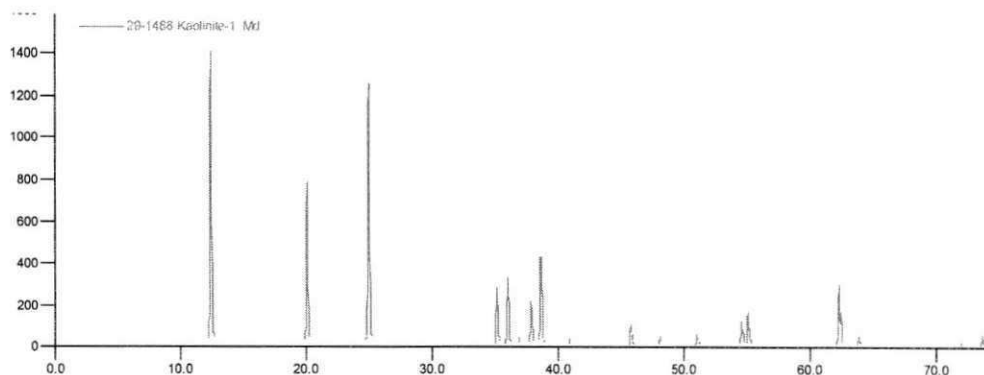
Peak Data



PeakList

h	k	l	d	I
1	0	0	4.2522	172
0	1	1	3.3408	999
1	1	0	2.4550	67
1	0	2	2.2793	65
1	1	1	2.2349	21
2	0	0	2.1261	36
2	0	1	1.9783	22
1	1	2	1.8164	119
0	0	3	1.8000	3
0	2	2	1.6704	27
0	1	3	1.6576	13
2	1	0	1.6072	3

1	2	1	1.5404	74
1	1	3	1.4516	12
3	0	0	1.4174	4
1	2	2	1.3810	36
2	0	3	1.3738	55
0	3	1	1.3709	48
1	0	4	1.2867	14
3	0	2	1.2550	21
2	2	0	1.2275	13
2	1	3	1.1988	19
2	2	1	1.1970	9
1	1	4	1.1829	17
3	1	0	1.1793	22
1	3	1	1.1522	14
2	0	4	1.1397	2
2	2	2	1.1174	1
3	0	3	1.1136	2



Espectros de difração de raios-X segundo a ficha JCPDS – ICCD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Centre for Diffraction Data) 29-1488 para caulinita.

Card Information

Names: Aluminum Silicate Hydroxide
Kaolinite-1 Md

Formula: $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$

PDF Number: 29-1488

Quality: unknown

Subfiles: inorganic mineral CP FOR EDU COR

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C^{*}/^{*} (no. 12)

a: 5.16 **b:** 8.93 **c:** 7.39

b: 104.5

Density (Dx): 2.600 **Z:** 2

Instrument Information

Radiation: CuKα **Wavelength:** 1.5418 **Filter:** Ni

Instrument(d): unknown

Instrument(I): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Source: Specimen from Pugu, Tanganyika.

General: Q=impurity, probably quartz.

Pattern: To replace 6-221.

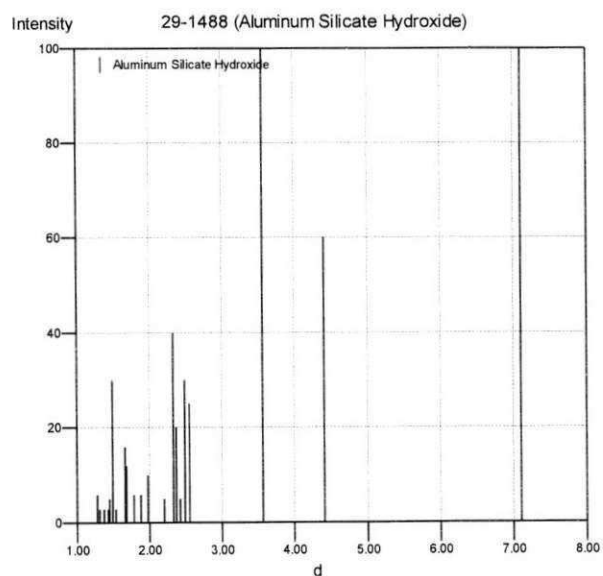
Literature References

General: Brindley, G., Penn State Univ., UniversityPark, PA, USA. *ICDD*

Grant-in-Aid (1977)

Unit Cell: Robertson, R. et al., *Am. Mineral.*, **39** 118 (1954)

Peak Data



PeakList

h	k	l	d	I
0	0	1	7.1000	100
1	1	0	4.4100	60
0	0	2	3.5600	100
1	3	0	2.5510	25
2	0	0	2.4910	30
-	-	-	2.4300	5
0	0	3	2.3750	20
-1	1	3	2.3270	40
2	0	1	2.2000	5
2	2	1	1.9800	10
0	4	2	1.8880	6
0	0	4	1.7870	6
1	5	0	1.6790	12
-2	0	4	1.6650	16
1	1	4	1.5400	3
0	6	0	1.4880	30
3	3	0	1.4550	5
0	0	5	1.4300	3
0	6	2	1.3780	3
2	0	4	1.3090	3
-4	0	2	1.2840	6