



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS (Zn, Pb, Zn/Pb) UTILIZANDO COMO
ADSORVENTE A ARGILA BRASGEL ORGANOFILIZADA**

Aluna: Aline Cadigena Lima Patrício.

CAMPINA GRANDE - PB
Agosto - 2012

ALINE CADIGENA LIMA PATRÍCIO

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS (Zn, Pb, Zn/Pb) UTILIZANDO COMO
ADSORVENTE A ARGILA BRASGEL ORGANOFILIZADA.

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

Área de Concentração: Recursos Naturais e Meio Ambiente

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB
Agosto - 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

L732r Lima Patrício, Aline Cadigena.
Remoção de metais pesados (Zn, Pb, Zn/Pb) utilizando como
Adsorvente a argila brasgel organofilizada/Aline Cadigena Lima Patrício.
– Campina Grande, 2012.
86f.: il.col.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.
Referências.

1. Argila Brasgel. 2. Praepagen. 3. Zinco. 4. Chumbo. 5. Adsorção.
I. Título.

CDU 666.325(043)

ALINE CADÍGENA LIMA PATRÍCIO

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS (Zn, Pb, Zn/Pb) UTILIZANDO COMO
ADSORVENTE A ARGILA BRASGEL ORGANOFILIZADA

DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: 20/08/2012

EXAMINADORES:



Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UAEQ/CCT/UFMG
Orientadora



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi
Examinador Externo



Prof^ª. Dr^ª. Marta Ligia Pereira da Silva
Examinadora Externa

CAMPINA GRANDE – PB
Agosto – 2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Ti Senhor Deus, pela tua infinita misericórdia, por ter me concedido forças, que me impulsionaram na concretização desse projeto.

À minha família que é o meu porto seguro e que sempre acreditaram no meu potencial, agradeço, pelo amor, estímulo e apoio incondicional.

À Alessandro Calixto por toda atenção, dedicação e cuidado.

À professora Dra. Meiry Gláucia F. Rodrigues, pela oportunidade de realizar esta pesquisa, pela orientação, espírito científico, pela amizade, compreensão, pelo incentivo, críticas construtivas, e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso da minha carreira.

À Wellington Siqueira Lima e Mariaugusta Ferreira Mota, pela ajuda em muitos momentos.

Ao prezado amigo Wanderson Feitosa (um anjo da guarda) pelo carinho e apoio incondicional desde a graduação.

À Marcílio, que evidencia o entusiasmo contagiante pelo desenvolvimento da Ciência.

À Jocielys Rodrigues pelos ensinamentos passados e pela importante ajuda no início desse sonho.

À Solange Freire pelo apoio, pela palavra amiga, pelo conselho e pela amizade que foi facilmente formada.

Á Marta Ligia agradeço por todas as sugestões dadas para a melhoria deste trabalho.

As amigas Katya Dias e Adna Bandeira, que permaneceram sempre fiéis, incentivando e apoiando-me em todos os momentos.

Aos amigos e a todos que compõe o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV pela colaboração, pelos conhecimentos práticos obtidos, por compartilhar assuntos científicos, pelo apoio e pelo trabalho em equipe.

Á Maricé, secretária da pós-graduação em Engenharia Química, pela atenção e boa vontade desde o início do curso.

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química e a coordenação do programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos e pelo apoio.

Á Capes pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta na concretização dessa pesquisa.

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO

Trabalhos publicados

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA UTILIZANDO DOIS SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO (Praepagen e Dodigen) - Aline Cadigena L. Patrício, Marcílio M. da Silva, Mariaugusta F. Mota, Wellington S. Lima, Meiry G. F. Rodrigues.- 4 Congresso Norte-Nordeste de química ANNQ 2011.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA ANALISANDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO - Marcílio M. da Silva, Aline Cadigena L. Patrício, Wellington S. Lima, Mariaugusta F. Mota, Meiry G. F. Rodrigues, Hervé M. Laborde –4 Congresso Norte-Nordeste de química ANNQ 2011

ESTUDO DA ARGILA BRASGEL VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DO METAL PESADO ZINCO EM EFLUENTES ANALÍTICOS -

A. C. L. Patrício, M. M. da Silva, W. S. Lima, J. de M. Cartaxo, M. G. F. Rodrigues – 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica 2011

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS (BRASGEL E BENTONITA VERDE) VISANDO O USO EM TESTES DE REMOÇÃO DE ZINCO DE EFLUENTES SINTÉTICOS - M. M. da Silva; A. C. L. Patrício W. S. Lima; H. M. Laborde; M. G. F. Rodrigues - 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica 2011

ADSORÇÃO DO CHUMBO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO ARGILA BRASGEL ORGANOFÍLICA - Aline Cadigena L. Patrício^{1*}, Marcílio M. da Silva¹, Meiry Gláucia F. Rodrigues – 16 CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise 2011

REMOÇÃO DE ZINCO PROVENIENTE DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO A ARGILA BENTONITA VERDE ORGANOFÍLICA - Marcílio M. da Silva, Aline C. L. Patrício, Meiry G. F. Rodrigues, Hervé M. Laborde – 16 CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise 2011

PREPARATION AND APPLICATION OF ORGANO-MINERALS AS SORBENTS OF HEAVY METALS: EFFECTS OF DIFFERENT QUATERNARY AMMONIUM SALTS ON THE ORGANOPHILIZATION OF GREEN CLAY - Marcílio Máximo da Silva, Aline C. L. Patrício, Wellington S. Lima, Meiry G. F. Rodrigues, Hervé M. Laborde – PTECH 2011

STRUCTURE OF ORGANOCCLAYS—AN X-RAY DIFFRACTION, INFRARED SPECTROSCOPY, ADSORPTION CAPACITY AND SWELLING MEASUREMENT STUDY Aline Cadigena Lima Patrício, Marcílio Máximo da Silva, Wellington Siqueira Lima, Meiry Gláucia Freire Rodrigues – PTECH 2011

APPLICATION OF KL ZEOLITE TO THE REMOVAL OF OIL FROM WATER Aline Cadigena Lima Patrício, Anna Karoline Freires de Sousa, Meiry Gláucia Freire Rodrigues - PTECH 2011

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CLAY CHOCOLATE "A" ORGANOCLAY USING STEARYLDIMETHYL AMMONIUM CHLORIDE AS A SURFACTANT. Mariaugusta Ferreira Mota, Aline Cadigena Lima Patrício, Marcílio Máximo da Silva, Meiry Gláucia Freire Rodrigues - PTECH 2011

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA USO EM DERIVADOS DO PETRÓLEO COMO ADSORVENTES- Aline Cadigena Lima Patrício, Marcílio Máximo Silva, Mariaugusta Ferreira Mota, Meiry Gláucia Freire Rodrigues – XVII Congresso Argentino de Catálise 2011

RESUMO

O principal objetivo deste estudo foi conduzir uma investigação na performance da argila organofílica Brasgel como adsorvente no processo de remoção de metais pesados (zinco, chumbo e zinco/chumbo). Este trabalho foi realizado em 2 etapas; a primeira etapa consistiu em preparar a argila Brasgel organofílica, partindo-se da argila Brasgel sem tratamento e dos sais quaternários de amônio (cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), cloreto de distearil dimetil amônio (Praepagen WB) individualmente, bem como a mistura dos dois sais). As argilas sem e com tratamento (organofílicas) foram caracterizadas por Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG). Através da Difração de raios-X, foi possível verificar que as sínteses das argilas organofílicas foram efetivas na obtenção dos materiais desejados, independentemente do sal quaternário de amônio utilizado. A segunda parte teve por finalidade avaliar a remoção de Pb, Zn e Pb/Zn em solução preparada em laboratório utilizando-se um sistema de banho finito e tendo como adsorventes as argilas: Brasgel sem tratamento e organofílica. Os ensaios em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial completo 2^2 com 3 experimentos no ponto central utilizando o Software Minitab 15.0, avaliando-se a influência dos fatores escolhidos: pH variando de 3,0 a 5,0 e concentração de metal (Zn, Pb e Zn/Pb) variando de 10 a 50 ppm, em relação as variáveis de respostas: Respostas Percentual de Remoção total (%Rem) e Capacidade de Remoção em equilíbrio (q_{eq}). Os resultados indicam que o processo de remoção de metais pesados (Zn^{2+} e Pb^{2+}) em sistema de banho finito mostrou melhores resultados em todos os ensaios para a argila Brasgel sem tratamento.

Palavras-chave: Argila Brasgel, Praepagen, Dodigen, zinco, chumbo, adsorção.

ABSTRACT

The main objective of this study was to conduct an investigation on the performance of Brasgel organoclay as an adsorbent in the process of removing heavy metals (zinc, lead and zinc / lead). This work was conducted in two stages, the 1st step was to prepare the clay Brasgel organophilic, starting from the clay Brasgel untreated and quaternary ammonium salts (chloride, alkyl dimethyl benzyl ammonium (Dodigen) chloride, distearyl dimethyl ammonium (Praepagen WB) individually as well as mixture of two salts). The clays with and without treatment (organoclays) were characterized by spectrophotometry Energy Dispersive X-ray (EDX), Cation Exchange Capacity (CEC), X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy in the Region (IV), Thermal Analysis differential and thermogravimetric (DTA / TG). By X-ray diffraction, it was verified that the synthesis of organoclays were effective in achieving the desired materials, regardless of the quaternary ammonium salt used. The 2nd part aimed at evaluating the removal of Pb, Zn and Pb / Zn in the solution prepared in the laboratory using a finite bath system and having as adsorbent clays: Brasgel untreated and organophilic. Tests in a finite bath system were performed according to a full factorial experimental design with $2^2 + 3$ experiments in three central point using Minitab Software 15.0, evaluating the influence of selected factors: pH ranging from 3.0 to 5.0 and concentration of metal (Zn, Pb and Zn / Pb) ranging from 10 to 50 ppm, in relation to the response variables: total removal of responses Percentage (% Rem) and Capacidade de Remoção em equilíbrio (EQF). The results indicate that the removal of heavy metals (Zn²⁺ and Pb²⁺) in finite bath system showed better results in all experiments for clay Brasgel untreated.

Keywords: Clay Brasgel, Praepagen, Dodigen, zinc, lead, adsorption.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA TABELAS.....	ii
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACES.....	iii
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVO GERAL	19
<i>2.1. Objetivos Especficos.....</i>	<i>19</i>
3. REVISO BIBLIOGRFICA	20
<i>3.1. Argilas.....</i>	<i>20</i>
<i>3.1.1 Argilominerais.....</i>	<i>21</i>
<i>3.1.2. Aplicaes Industriais das Argilas.....</i>	<i>22</i>
<i>3.1.2.1.Bentonitas.....</i>	<i>22</i>
<i>3.2. Argilas Organofílicas.....</i>	<i>23</i>
<i>3.2.1. Sais Quaternários de Amnio.....</i>	<i>26</i>
<i>3.3. Metais Pesados.....</i>	<i>27</i>
<i>3.3.1. Zinco.....</i>	<i>28</i>
<i>3.3.2. Chumbo.....</i>	<i>28</i>
<i>3.4. Adsorção.....</i>	<i>29</i>
<i>3.4.1. Tipos de Adsorção.....</i>	<i>30</i>
<i>3.4.2. Importncia do uso das Argilas Organofílicas no processo de Remoção de Metais Pesados.....</i>	<i>31</i>
4. MATERIAL E MTODOS	33
<i>4.1. Preparaco da Argila Organofílica.....</i>	<i>33</i>
<i>4.1.1. Síntese da Argila Organofílica a partir do Mtodo Direto.....</i>	<i>33</i>
<i>4.2. Caracterizaco da Brasgel: Sem Tratamento e Organofílica.....</i>	<i>35</i>
<i>4.2.1. Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....</i>	<i>35</i>
<i>4.2.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....</i>	<i>35</i>

4.2.3. Difração de Raios X.....	36
4.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	37
4.2.5. Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG).....	37
4.2.6. Preparação dos Efluentes Sintéticos.....	37
4.3. Planejamento Experimental.....	38
4.4. Banho Finito.....	39
4.4.1. Realização de Ensaio de Banho Finito.....	40
4.5. Determinação do Teor de Metal (Pb ²⁺ / Zn ²⁺).....	40
4.6. Análise Estatística do Banho Finito sobre as Respostas Percentual de Remoção total (%Rem) e Capacidade de Remoção em equilíbrio	41
4.6.1. Valor P e Análise de Variância (ANOVA).....	41
4.6.2. Modelo: Fatorial 2 ² com Ponto Central.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Análise Química por Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva.....	44
5.2. Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	44
5.3. Difração de Raios X.....	46
5.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	48
5.5. Análises Térmicas (DTA e TG).....	51
5.6. Banho Finito.....	55
5.7. Análise Estatística.....	57
5.8. Estatística sobre a Resposta Percentual de Remoção Total (%Rem).....	64
5.9. Estatística sobre a Resposta Capacidade de Remoção em equilíbrio....	68
6. CONCLUSÕES	73
7. SUGESTÕES	75
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE FIGURAS

i

Figura 1	Estrutura das Argilas Esmectíticas.....	21
Figura 2	Diagrama Esquemático do Processo de Organofilização.....	25
Figura 3	Diagrama Esquemático Utilizado na Preparação da Argila Organofílica.....	34
Figura 4	Difratograma da Amostra da Argila Brasgel sem Tratamento.....	46
Figura 5	Difratograma da Amostra da Argila Brasgel Organofílica com o sal Quaternário de Amônio Dodigen.....	46
Figura 6	Difratograma da Amostra da Argila Brasgel Organofílica com o sal Quaternário de Amônio Praepagen.....	47
Figura 7	Difratograma da Amostra da Argila Brasgel Organofílica com a Mistura dos Sais Quaternários de Amônio.....	47
Figura 8	Espectro na Região do Infravermelho da Argila Brasgel sem Tratamento.....	48
Figura 9	Espectro na Região do Infravermelho da Argila Brasgel Tratada com o sal Quaternário de Amônio Dodigen.....	49
Figura 10	Espectro na Região do Infravermelho da Argila Brasgel Tratada com o sal Quaternário de Amônio Praepagen.....	49
Figura 11	Espectro na Região do Infravermelho da Argila Brasgel Tratada com a Mistura de Sais.....	50
Figura 12	Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel sem Tratamento.....	51
Figura 13	Curvas de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel tratada com sal quaternário de amônio Dodigen.....	52
Figura 14	Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel tratada com o sal quaternário de amônio Praepagen.....	53
Figura 15	Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel tratada com a Mistura dos Sais.....	54
Figura 16	Brasgel Zinco %Rem.....	66
Figura 17	Brasgel Chumbo %Rem.....	66
Figura 18	Brasgel Mistura %Rem.....	67
Figura 19	Brasgel Praepagen Zinco %Rem.....	67

Figura 20	Brasgel Praepagen Chumbo %Rem.....	68
Figura 21	Brasgel sem Tratamento / Zinco qeq.....	70
Figura 22	Brasgel sem Tratamento / Chumbo qeq.....	70
Figura 23	Brasgel sem Tratamento / Mistura qeq.....	71
Figura 24	Brasgel Praepagen Zinco qeq.....	71
Figura 25	Brasgel Praepagen Chumbo qeq.....	72

LISTA DE TABELAS

ii

Tabela 1	Matriz de Entrada dos Dados do Banho Finito.....	39
Tabela 2	Análise de Variância para dois Fatores.....	42
Tabela 3	Composição Química da Argila Brasgel.....	44
Tabela 4	Capacidade de Troca Catiônica da Argila Brasgel.....	45
Tabela 5	Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para as argilas Brasgel sem tratamento e Brasgel organofilica (Praepagen) com o metal zinco.....	55
Tabela 6	Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para as argilas argilas Brasgel sem tratamento e Brasgel organofilica (Praepagen) com o metal Chumbo.....	56
Tabela 7	Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para as argilas Brasgel sem tratamento com a interação dos metais zinco/chumbo.....	57
Tabela 8	Análise de variância para as respostas %Rem e qeq na remoção de Zinco ²⁺ utilizando a argila Brasgel sem Tratamento.....	58
Tabela 9	Análise de variância para as respostas %Rem e qeq na remoção de Chumbo ²⁺ utilizando a argila Brasgel sem Tratamento.....	59
Tabela 10	Análise de variância para as respostas %Rem e qeq na remoção da mistura bimetálica (Zn ²⁺ /Pb ²⁺) utilizando a argila Brasgel sem Tratamento.....	60
Tabela 11	Análise de variância para as respostas %Rem e qeq na remoção de Zinco ²⁺ utilizando a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen.....	61
Tabela 12	Análise de variância para as respostas %Rem e qeq na remoção de Chumbo ²⁺ utilizando a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen.....	62

μm - Micrômetro

d_{001} - Distância Interplanar Basal

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

Pb - Chumbo

Zn - Zinco

Cd - Cádmio

Hg - Mercúrio

Cu - Cobre

Ni - Níquel

LABNOV - Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais

Bun - Bentonit União Nordeste

Na_2CO_3 - Carbonato de Sódio PA - Na_2CO_3

L – Litro

g – gramas

DRX - Difração de Raios X

EDX - Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva

IV - Espectroscopia na Região do Infravermelho

DTA - Análise Térmica Diferencial

ATG - Análise Termogravimétrica

mm - milímetros

s – segundos

min. - minutos

mL – mililitros

mg – miligramas

HCl - ácido clorídrico

NaOH - hidróxido de sódio

RPM – rotação por minuto

%Rem – percentual de remoção total

C - concentração final (mg/L)

V - volume do adsorbato (mL)

m - massa de adsorvente (g)

C₀ - concentração inicial (mg/L)

nm - nanometro

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos as exigências ambientais cada vez mais rigorosas levam a corporação científica a preocupar-se mais com o controle da degradação ambiental.

A resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA dispõe sobre as condições parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Diante desse contexto, se faz necessário o desenvolvimento de estudos em busca de novas tecnologias que reúnam a eficiência e o baixo custo à preservação do meio ambiente.

Em muitas partes do mundo, a água subterrânea é a única fonte de água nas comunidades rurais e em áreas urbanas. Entretanto, nos últimos anos, o aumento das atividades industriais conduziram à geração de poluentes tóxicos tais como ânions inorgânicos, íons do metal, produtos químicos orgânicos, entre outros que aumentaram a preocupação sobre a qualidade das águas (AMIT e MIKA, 2011).

Entre os resíduos industriais, os metais pesados estão em destaque entre os poluentes mais importantes de mananciais e água tratada, e são considerados um grave problema de saúde pública. Os efluentes industriais constituem a principal fonte de poluição por metais pesados (DEMIRBAS *et. al.*, 2008).

Os milhares de locais contaminados com os metais pesados precisam receber tratamentos diligentes, que sejam eficazes para o tratamento e remoção desses metais (AGUADO *et. al.*, 2009; XU e ZHAO, 2005; DERMONT *et. al.*, 2008).

Segundo Xu e Zhao (2006), devido aos efeitos adversos a saúde, e aos graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, muitos países tem buscado minimizar e combater a contaminação por metais pesados tais como o zinco, cromo, cádmio, chumbo entre outros, estimulando pesquisas nesta área, visando a obtenção de técnicas alternativas de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos. Alguns exemplos de técnicas são: ultrafiltração (METCALF, *et. al.*, 1991), emprego de microrganismos (MEYENBURG *et. al.*, 1995), a escavação e a operação de descarga, retenção, electrocinética, tratamento biológico, entre outros.

Entretanto, a utilização destas técnicas no tratamento contendo metais pesados é economicamente inviável, uma vez que estes métodos são caros e precisam de um processo adicional para tratá-los. Conseqüentemente, o desenvolvimento de agentes e técnicas alternativos vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo, as argilas que apresentam alta disponibilidade (AGUIAR *et. al.*, 2002;. GARCIA-SANCHEZ *et. al.*, 1999) para um processo ambiental não destrutivo e eficiente (YOUNG-CHUL *et. al.*, 2011).

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 (GRIFFIN *et. al.*, 1977 ; VIRAGHAVAN *et. al.*, 1994; SHARMA *et. al.*, 1990; PANDAY *et. al.*, 1984; CADENA *et. al.*, 1990; PRADAS *et. al.*, 1994). Um grande número de estudos tem sido conduzido utilizando argilas, para divulgar a eficiência destas na remoção de metais a partir de soluções aquosas (SURAJ *eT. aL.*, 1998; ABOLLINO *eT. aL.*, 2003; MALANDRINO *eT. aL.*, 2006; BHATTACHARYYA E GUPTA, 2007; SUBRAMANIAN E GUPTA, 2006; VILAR 2007; VASCONCELOS 2008b; CABRAL, 2008).

Estes fatores demonstram a necessidade contínua para o desenvolvimento de meios rápidos e simples para a remoção de metais pesados de efluentes contaminados.

Entre diversas tecnologias de tratamento aplicadas à remoção, o processo de adsorção é explorado extensamente e oferece resultados satisfatórios (AMIT e MIKA, 2011). A técnica de adsorção é considerada a melhor na descontaminação da água ou de efluentes, uma vez que reduzem significativamente a quantidade de metais, por causa da conveniência e da facilidade de operação (CHENG *et. al.*, 1997; HUANG e ZHANG, 2004; CHEN *et. al.*, 2005; LIOU *et. al.*, 2005; AHN *et. al.*, 2008).

Dentre os materiais adsorventes, destacam-se as argilas naturais e modificadas, que cada vez mais vem ganhando espaço nas pesquisas na área de tratamento de contaminantes perigosos (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008; IJAGBEMI *et. al.*, 2009; ARAUJO *et. al.*, 2009; STATHI *et. al.*, 2007; PARK *et. al.*, 2011).

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo é analisar o desempenho da argila sem tratamento e organofílica como adsorvente na remoção de metais pesados (Zn, Pb, Zn/Pb), utilizando argila nacional Brasgel.

2.1. Objetivos Específicos

- Desenvolver argilas organofílicas, a partir da argila nacional Brasgel.
- Avaliar o comportamento da argila nacional Brasgel, com diferentes sais quaternários de amônio (Praepagen e Dodigen) individuais e a combinação de sais quaternário de amônio (Praepagen + Dodigen);
- Caracterizar as argilas (sem tratamento e após o processo de organofilização) por meio das técnicas: Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG);
- Avaliar o desempenho da argila Brasgel organofílica (Praepagen) e a competitividade na presença de metais individuais (Zn^{2+} , Pb^{2+}), bem como a interação entre os dois metais (Zn/Pb) em solução;
- Testar a eficiência de adsorção da argila organofílica (Praepagen) em ensaios de banho finito em efluentes sintéticos preparados em laboratório com 10 ppm, 30 ppm e 50 ppm de concentrações teóricas e determinar o teor de metal das soluções após o contato com as argilas modificadas;
- Avaliar a argila Brasgel sem tratamento e organofílica (Praepagen), quanto ao seu Percentual de Remoção Total (%Rem) e Capacidade de Remoção em equilíbrio (qeq), para determinar a que possui maior potencial de remoção de metais pesados (Zn^{2+} e Pb^{2+}).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Argilas

A argila é um material naturalmente terroso, de granulação fina, que comumente adquire, plasticidade quando umedecido em água, Quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SOUZA SANTOS, 1992). Argilas também podem ser definidas como aluminossilicatos hídricos identificados como minerais que compõe a fração colóide dos solos, dos sedimentos e das rochas (PINNAVAIA, 1983) e pode conter em sua composição misturas de minerais finos e de cristais de outros minerais tais como os óxidos de quartzo, de carbonato e de metal, sendo assim desempenham um papel importante no meio ambiente atuando como um limpador natural dos poluentes adsorvendo os cátions e os ânions com a troca iônica, a adsorção ou ambos (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2007).

Argilas também são compostas essencialmente por partículas extremamente pequenas, de um ou mais membros de um grupo de substâncias denominadas argilominerais (BEKKUN *et. al.*, 1991 e GRIN 1968), que apresentam uma estrutura relativamente complexa provocando uma capacidade de troca reversível com cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos.

Argilas caracterizam-se por serem constituída essencialmente por:

- Argilominerais, geralmente cristalinos;
- Apresentar elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de 2 μ m;
- Quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica, após secagem é dura e rígida e após queima em uma temperatura elevada (superior a 1000°C) adquire dureza de aço;
- Possuir capacidade de troca de cátions compreendida entre 3 a 150 meq/100g de argila (SOUZA SANTOS, 1989).

As argilas também podem conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas (SOUZA SANTOS, 1992).

Uma das muitas qualidades das argilas é a de reter e trocar cátions e ânions a fim de compensar uma deficiência de carga na estrutura.

Argilas montmoriloníticas ou esmectíticas são constituídas de partículas cristalinas de argilominerais de granulometria fina, grande parte com dimensões coloidais, que podem adsorver água e algumas moléculas orgânicas na sua estrutura tornando-a expansível (SOUZA SANTOS, 1992). A estrutura das argilas esmectíticas está exibida na figura 1.

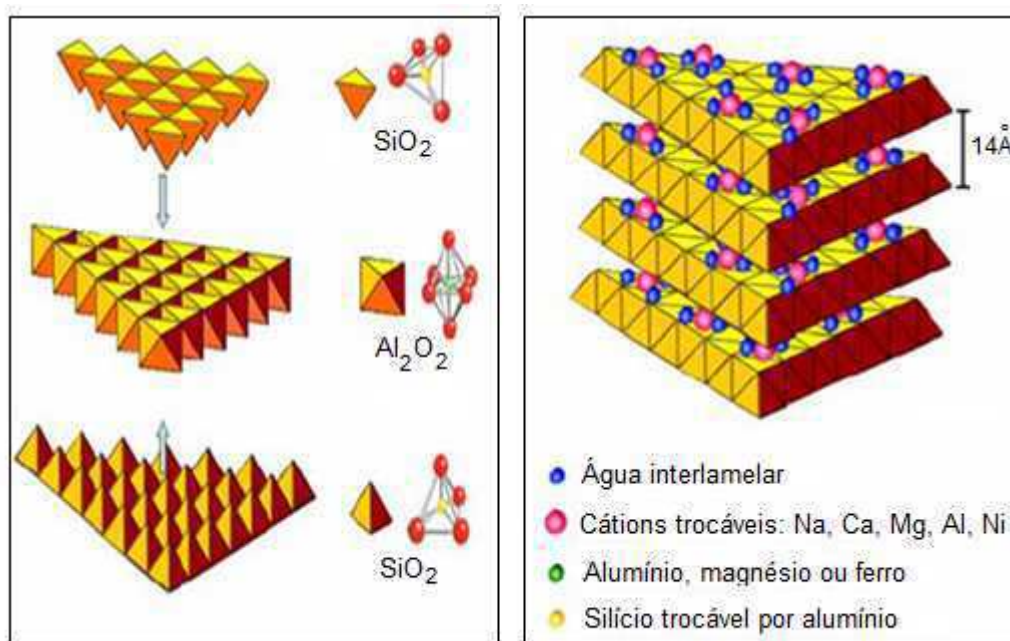


Figura 1 - Estrutura das Argilas Esmectíticas. Fonte: MARTINS, 2007.

3.1.1. Argilominerais

Quimicamente, os argilominerais, são formados por compostos de silicatos de alumínio hidratados e ferro, contendo ainda, teores de elementos alcalinos e alcalino-terrosos (como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina em camadas lamelares ou de estrutura fibrosa (SOUSA SANTOS, 1992).

As camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraedros ou octaedros (MOORE e REYNOLDS, 1989).

Na folha de tetraedros, o cátion dominante é o Si^{4+} , mas o Al^{3+} o substitui frequentemente e o Fe^{3+} ocasionalmente. Segundo Valenzuela-Díaz *et. al.*, (1992), os argilominerais são classificados em grupos, em função da composição química e das características da estrutura cristalina.

3.1.2. Aplicações Industriais das Argilas

As argilas proporcionam uso crescente em inúmeras aplicações nas diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente utilizadas na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina, no refino de petróleo e em revestimento de aterros (VALENZUELA-DIAZ, 2001), bem como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, adsorventes, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. (CHAGAS, 1996; SOUZA SANTOS, 1989; SANTOS *et. al.*, 2002). Isso ocorre devido às atraentes propriedades que esses materiais apresentam como inchamento, adsorção, plasticidade, etc. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas. Essa modificação é uma área que tem recebido bastante atenção, pois permite expandir os horizontes de aplicação das argilas (PAIVA *et. al.*, 2008).

As argilas também são utilizadas nas indústrias de processo, em aplicações agrícolas, em aplicações de engenharia e construção, em remediações ambientais, em geologia, e em muitas outras aplicações (MURRAY, 2007).

As argilas são materiais de suma importância para as indústrias, por serem encontradas em abundância na natureza (SOUZA SANTOS, 1992).

3.1.2.1. Bentonitas

As bentonitas são constituídas por argilominerais do grupo das esmectitas (DANA, 1969; SOUZA SANTOS, 1992). As argilas esmectíticas caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca cátions e também por apresentarem uma expansão elevada quando se encontram em suspensão.

As argilas bentoníticas dispõem de alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal, ou ainda, grande possibilidade de ativação (ABREU, 1973).

Tem composição química muito variável e podem ser aplicadas em diversos processos. Todos os tipos de bentonita têm alguns ou vários argilominerais do grupo das esmectitas, porém, a montmorilonita como argilomineral dominante (SOUZA SANTOS, 1975).

3.2. Argilas Organofílicas

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e com isso proporciona diversas aplicações (PAIVA *et. al.*, 2008; SILVA *et. al.*, 2011b).

As argilas organofílicas são constituídas basicamente por esmectitas que podem ser modificadas por compostos orgânicos (PAIVA *et. al.*, 2008), que apresentam afinidade química com sua estrutura cristalina, passando de hidrofílicas e tornando-se hidrofóbicas ou organofílicas. A síntese de bentonitas, esmectitas ou montmorilonitas organofílicas é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Esta técnica tem por finalidade modificar a argila com a substituição de cátions trocáveis presentes entre distância interlamelar da argila, geralmente é utilizado o sódio (Na^+), que é mais facilmente trocável por serem monovalentes, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (SILVA e FERREIRA, 2008).

Organofílicas são obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem estar (em maior ou menor grau) separadas entre si (e não empilhadas), facilitando assim a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas (PATRICIO *et. al.*, 2011).

Estes materiais têm sido largamente empregados como adsorventes no processo de remoção de metais pesados (COSTA, 2002; SEBOK *et. al.*, 2004; SILVA, 2005; ALMEIDA NETO, 2007; VILAR, 2007; SOUZA *et. al.*, 2009; VASCONCELOS *et. al.*, 2008a; SOUSA, 2009). Com isso um crescente número de pesquisas tem sido conduzidas empregando argilas, sobretudo esmectita, para indicar a sua eficiência na remoção de zinco e outros metais (BAKER, 2009; CHOKSI e JOSHI, 2007; BATTACHRYYA e GUPTA, 2007; GUPTA e BATTACHRYYA, 2006; VENGRIS *et. al.*, 2001). Levando-se em consideração que o Estado da Paraíba possui as maiores reservas brasileiras de argilas esmectíticas, este trabalho teve por objetivo avaliar a remoção de zinco e chumbo separadamente bem como a interação bimetálica em efluente líquido gerado em laboratório químico,

através do processo de adsorção utilizando-se sistema de banho finito e tendo como adsorvente as argilas Brasgel organofílicas com os sais quaternários de amônio Praepagen WB, Dodigen bem como a interação entre os sais.

Este trabalho faz parte de uma série de pesquisas que vem sendo desenvolvidas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), tendo como objetivo desenvolver argilas organofílicas para serem empregadas como adsorventes, conforme é mostrado a seguir:

Cabral (2008) e Cabral et al., (2009) conseguiram a argila organofílica, partindo da argila Verde-lodo natural e do sal quaternário de amônio (Brometo de Cetil Trimetil Amônio). O material organofílico foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (DTA/ATG). Os resultados confirmaram a obtenção do material organofílico.

Rodrigues (2009) desenvolveu argilas organofílicas partindo da argila Brasgel e Cinza e do sal quaternário de amônio (Brometo de Cetil Trimetil Amônio). Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas: Difração de Raios X (DRX), Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Capacidade de Adsorção e Inchamento de Foster. Os resultados indicaram tratar-se de materiais organofílicos.

Silva (2010) conduziu uma investigação no desempenho da argila organofílica como adsorvente. Para tal finalidade a argila organofílica foi sintetizada por meio do método de troca iônica, partindo da argila natural Verde-Lodo, usando o sal quaternário de amônio, cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen). A argila sem tratamento e organofílica foram caracterizadas e os resultados mostraram que o sal foi incorporado na estrutura da argila confirmando assim a organofilização.

Mota (2010) investigou o potencial da argila nacional Verde-Lodo como adsorvente. A argila Verde-Lodo foi modificada com sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e a mistura dos sais) visando avaliar o efeito da estrutura do sal nas propriedades da argila. A técnica utilizada para organofilização foi a troca de cátions.

Silva (2011a) preparou argilas organofílicas, partindo da argila Verde, a diferentes concentrações (80 e 100 meq/100g de argila organofílica) do sal Cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB). Os resultados de DRX, IV e TG apontaram a efetiva organofilização da argila.

Oliveira (2012) preparou e caracterizou as argilas BSN-03 e BSN-04. O método de preparação das argilas organofílicas foi através da substituição dos cátions (Na^+) interlamelares da argila por cátions quaternários de amônia. Ensaios de Difração de Raios X mostraram a obtenção de argilas organofílicas, uma vez que apresentaram que as distâncias basais das argilas BSN-03 e BSN-04 foram modificadas, evidenciando que o sal quaternário de amônio foi intercalado.

Na Figura 2 está representado o projeto de uma argila organofílica, em que moléculas de sal quaternário foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila sódica.

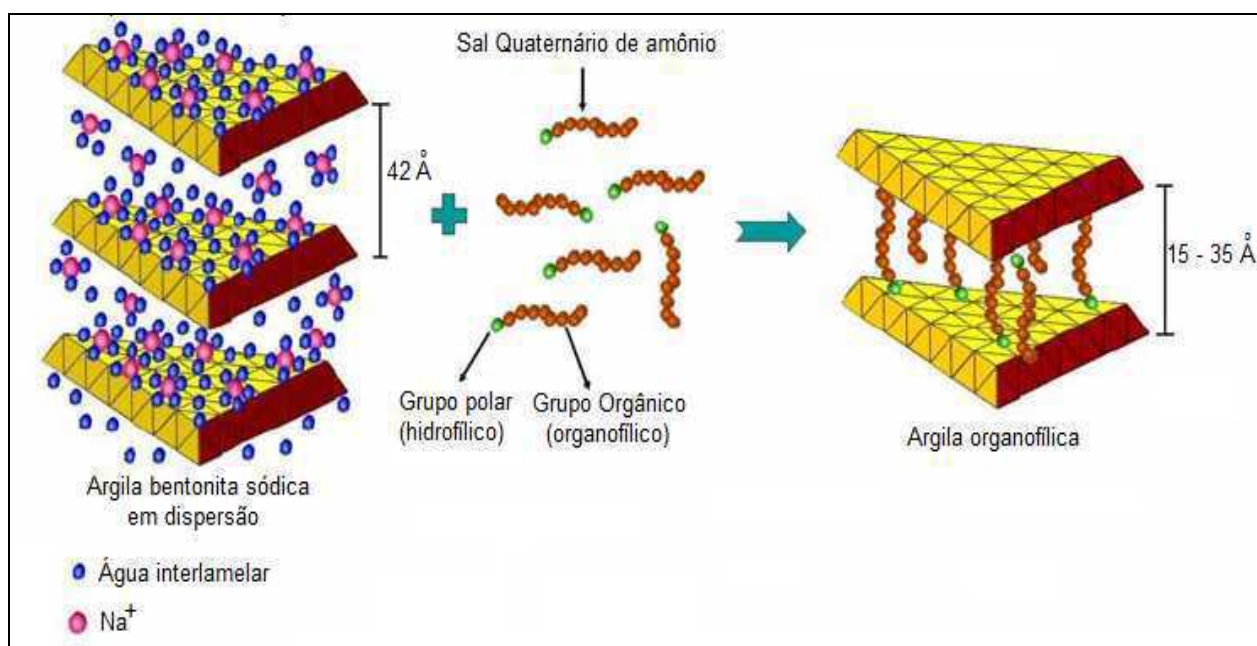


Figura 2 - Diagrama Esquemático do Processo de Organofilização. Fonte: MARTINS, 2007.

Argilas do grupo esmectita, são extremamente utilizadas na síntese de argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions e a capacidade de inchamento em água, onde estas características são extremamente favoráveis a ocorrência da intercalação de compostos orgânicos

utilizados na síntese, tornando o processo rápido e 100% completo (PAIVA *et. al.*, 2008).

Apesar de o pré-tratamento feito na argila através da troca catiônica agregar valores ao produto final, ainda assim considera-se uma matéria-prima de baixo custo e com limitações de suprimento mínimas. Do ponto de vista industrial, as argilas tratadas com os sais quaternários de amônio são de grande interesse comercial por apresentarem uma relação custo-benefício atrativa (CABRAL, 2009).

Segundo a literatura, a utilização de argilas organofílicas na remediação ambiental de efluentes contaminados por compostos orgânicos tóxicos, inseticidas e herbicidas, metais pesados, entre outros, acontece de forma eficiente (PARK *et. al.*, 2011). Nos últimos anos o volume de pesquisas e desenvolvimento de argilas organofílicas tem crescido consideravelmente, e como resultado inevitável do seu processo de desenvolvimento, muitas idéias tem surgido quanto ao seu potencial de aplicação (OLIVEIRA, 2012).

3.2.1. Sais Quaternários de Amônio

A intercalação de moléculas orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico (KAKEGAWA e OGAWA, 2002). A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos da argila, que muda sua natureza de hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica (PAIVA *et. al.*, 2008).

Na literatura a modificação de argilas comumente é realizada utilizando sais quaternários de amônio (PAIVA *et. al.*, 2008; BARBOSA *et. al.*, 2006; SILVA *et. al.*, 2007; MENEZES *et. al.*, 2008; BERTAGNOLLI *et. al.*, 2009; Xi *et al.*, 2010). Sais quaternários de amônio, em que um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais. Esses compostos não são tóxicos, são biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes (SILVA e FERREIRA, 2008).

O método mais utilizado para modificar o espaço interlamelar de esmectitas baseia-se na troca de cátions com íons de sais quaternários de amônio (LAGALY *et. al.*, 2006) e os compostos orgânicos empregados na síntese de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas (PAIVA *et. al.*, 2008).

3.3. Metais Pesados

Os metais pesados são elementos que possuem peso específico superior $5,0 \text{ g/cm}^3$ e são frequentemente associados com envenenamento (SRIVASTAVA e MAJUMDER, 2008; ALLOWAY, 1990). Exemplos característicos de metais pesados são o cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), zinco (Zn), cobre (Cu) e níquel (Ni) (BHATTACHARYYA, 2011; CHALERMYANONT et. al., 2009). Estes não são biodegradáveis (KATSIOTI et. al., 2008) e tendem a se acumular em organismos vivos, causando vários males a saúde (BAILEY et. al., 1999).

O termo “metais pesados” é normalmente empregado para referir-se aos metais, os quais estão associados com poluição e toxicidade, assim são muitas vezes designados “metais tóxicos”. No entanto alguns desses elementos são biologicamente essenciais em baixas concentrações tais como o cobalto, cobre, manganês, selênio e zinco (LESTER, 1987).

Com o desenvolvimento rápido das indústrias tais como as operações de mineração, revestimento/produção da indústria de galvanoplastia, deposição de pilhas, as indústrias de fertilizante, as indústrias de papel e os insecticidas, etc., os metais pesados são cada vez mais descartados diretamente ou indiretamente no ambiente (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

Um dos principais problemas com metais pesados é o seu efeito cumulativo, mesmo em baixas concentrações, tornando-se potencialmente letais a saúde humana. A toxicidade do metal ou do composto metálico tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos, incluindo seu potencial cancerígeno, mutagênico e efeitos teratogênicos. (PAVAN, 1988).

3.3.1. Zinco

O zinco é importante para as funções fisiológicas do tecido vivo. Entretanto, em excesso o zinco pode causar problemas a saúde (FENGLIAN e QI,2011).

O zinco é um dos metais mais voláteis. A dureza do metal é 2,5 na escala de Mohs. (OHLWEILER,1973). No estado líquido, o zinco é completamente miscível com um grande número de metais: cobre, prata, ouro, cádmio, mercúrio, magnésio, cálcio, manganês, ferro, cobalto, níquel, alumínio, estanho, antimônio, arsênio, etc. No estado sólido, são muito restritas, entretanto, as faixas de formação de misturas homogêneas. O zinco é capaz de penetrar na rede cristalina do cádmio até a proporção de 1 %. Forma igualmente cristais mistos com o magnésio, mas apenas dentro de uma estreita faixa (OHLWEILER, 1973).

A toxicidade desse metal está ligada à relação com outros metais pesados, ou seja, a interação com outros metais pode levar a deficiência do zinco no organismo ou a uma bioacumulação, o que afetaria a atividade enzimática e a atividade imunológica. Devido a essa toxicidade tem-se a necessidade de aplicar tecnologias para a redução ou eliminação dos mesmos, em efluentes, evitando a contaminação de lençóis freáticos e cursos de água (VASCONCELOS, 2008a).

A Legislação Brasileira, através da resolução CONAMA nº357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para emissão de zinco de 5,0 mg/L no lançamento de efluentes.

3.3.2. Chumbo

O Chumbo é fácil de ser trabalhado por ser altamente maleável, ductil e de baixo ponto de fusão. O chumbo se funde com facilidade (327,4 °C), com temperatura de vaporização a 1725 °C. Os estados de oxidação que pode apresentar são +2 e +4.

Este metal é relativamente abundante na crosta terrestre, apresentando uma concentração média no solo de 10 a 20 mg.kg⁻¹. Em águas superficiais a concentração natural do metal é em torno de 0,02 µg.L⁻¹ (SCHIFER, 2005).

A Organização Mundial da Saúde reconhece o Chumbo como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana (VANZ et al, 2003).

A intoxicação aguda pelo chumbo é bastante rara, mas muito perigosa, podendo causar a morte de uma pessoa em 1 ou 2 dias (SCHIFER, 2005). 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 e o sistema renal (JACOB et al., 2002).

A Legislação Brasileira, através da resolução CONAMA nº357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para emissão de chumbo o valor de 0,5 mg/L no lançamento de efluentes.

3.4. Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a capacidade de sólidos adequados em reunir, em suas superfícies, determinadas substâncias existentes em solução (GOMIDE 1988).

Adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidos em laboratório. Pesquisas interessadas na produção de adsorventes alternativos têm se intensificado nos últimos anos. A atenção tem sido voltada para diversos adsorventes que apresentam alta capacidade de adsorção (OLIVEIRA, 2012).

Segundo Reed *et al.*(1999) existem essencialmente quatro estágios em um processo de adsorção de sólidos em solução, por adsorventes porosos, sendo:

1. transporte do adsorbato do interior do líquido para a superfície externa do adsorvente;
2. movimento do adsorbato através da interface e adsorção nos sítios de superfície;
3. migração de moléculas do adsorbato para dentro dos poros de adsorvente;
4. interação de moléculas do adsorbato com sítios ativos, no interior do adsorvente, tais como : poros e capilares (REED et. al., 1999).

Assim, quando moléculas de um fluido entram em contato com a superfície de um sólido e nela se depositam espontaneamente, ocorre o fenômeno físico conhecido como adsorção. Embora o mecanismo que explique esta concentração de moléculas sobre um sólido não esteja perfeitamente elucidado, sabe-se que ele resulta da ocorrência de forças não balanceadas na superfície do sólido, que retém determinadas espécies químicas por um tempo finito. É um fenômeno exotérmico,

espontâneo e que, portanto, ocorre com uma diminuição da energia livre do sistema (RUTHVEN, 1984).

A estrutura do sólido pode limitar de tal modo o número de moléculas que podem ser admitidas num só poro, que é difícil pensar em qualquer fase adsorvida distinta.

3.4.1. Tipos de Adsorção

O fenômeno da adsorção envolve dois tipos de interações: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção).

Adsorção física - A fisissorção ocorre através de forças intermoleculares entre as espécies, como forças de Van der Waals. Acontece a baixas temperaturas com possibilidade de desenvolvimento de multicamada de moléculas na fase adsorvida. Por serem interações de fraca intensidade, a fisissorção é um processo reversível. Em decorrência das altas capacidades de retenção obtidas com a multicamada e a facilidade de recuperação do adsorvente, a fisissorção é aplicada em grande parte dos processos de separação e purificação por adsorção (RUTHVEN, 1984). Além das diferenças, há um outro aspecto relevante que está relacionado à velocidade de adsorção. A adsorção física por não ser ativada é muito rápida, praticamente instantânea (RUTHVEN, 1984).

Adsorção química - A quimissorção é um processo irreversível, já que altera a natureza química do adsorbato. (RUTHVEN, 1984). Esta por sua vez envolve uma troca de elétrons entre os sítios da superfície específica e as moléculas de soluto, e como decorrência uma ligação química é formada. Adsorção química é caracterizada por energias de interação entre a superfície e o adsorbato comparável à força das ligações químicas, e conseqüentemente é muito mais forte e mais estável em altas temperaturas que a fisissorção. Em regra, apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida (IGLEKAZIS; POULOPOULOS 2006).

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 (ALMEIDA NETO, 2007).

A adsorção em sólidos adsorventes de poluentes, orgânicos e inorgânicos, tem despertado grande interesse na área ambiental, pelo fato deste processo permitir a remoção eficiente dos poluentes dissolvidos em baixas concentrações.

A capacidade de adsorção da argila é resultado de uma carga negativa líquida sobre a estrutura dos silicatos minerais. Esta carga negativa é neutralizada pela adsorção das espécies com carga positiva, dando à argila a capacidade de atrair e reter cátions, tais como metais pesados.

A adsorção do metal é geralmente acompanhada pela liberação de íons hidrogênio (H^+) a partir dos sítios do mineral. Adsorção pode também se dar nos planos mais expostos entre a sílica e as folhas de alumina (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008).

3.4.2. Importância do uso das Argilas Organofílicas no Processo de Remoção de Metais Pesados

Diferentes materiais sorventes não convencionais, tais como: casca de árvore, quitosana, argila, alga e outros, têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Esses sorventes alternativos precisam oferecer características apropriadas para sua implementação em escala industrial, tais como: altas capacidades de sorção e abundância. (COSTA et al., 1999; BAILEY et al., 1999; REED et al., 1997; SCHNEIDER e RUBIO, 1999).

A aplicação de argilas na remoção de metais pesados vem sendo extremamente pesquisada, uma vez que os minerais de argilas modificadas com íons orgânicos, também conhecidos como argilas organofílicas, têm encontrado amplas aplicações em uma série de campos de controle de poluição orgânica devido à sua excelente capacidade de adsorção de poluentes orgânicos.

Muitas argilas organofílicas têm demonstrado excelente desempenho na remoção de vários contaminantes orgânicos da água (BOYD *et.al.*, 1988; JAYNES, 1990, JAYNES, 1996) podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas,

sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG 1998) e no tratamento de efluente, (ZHANG *et al.*, 1993).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Os materiais utilizados neste trabalho seguem descritos abaixo:

- Argila Brasgel, fornecida pela empresa Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande, Paraíba – Brasil.
- Sais quaternários de amônio: Cloreto de distearil dimetil amônio (Praepagen WB), e Cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), Clariant.
- Carbonato de Sódio PA (Na_2CO_3), Merk.

4.1. Preparação da Argila Organofílica

Para a obtenção das argilas organofílicas, a argila Brasgel foi submetida ao procedimento de troca catiônica com os sais quaternário de amônio Cloreto de distearil dimetil amônio, Cloreto de alquil dimetil benzil amônio, cada um individualmente e posteriormente com a combinação dos dois sais por meio do método direto (PEREIRA *et. al.*, 2007).

4.1.1. Síntese da Argila Organofílica a partir do método direto

Inicialmente a argila Brasgel sem tratamento foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 mesh (abertura de 0,005mm). Foi sendo adicionada lentamente e sob agitação mecânica constante, em Becker de vidro contendo 768 mL de água destilada, até a obtenção de uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32g). Após a dispersão o material permaneceu em constante agitação por 20 minutos. Para transformar a argila policatiônica na forma mais sódica possível foi necessário um tratamento com carbonato de sódio, que foi realizado adicionando-se solução concentrada de carbonato de sódio a 20 %, sob agitação constante e aquecimento até 95 °C, à dispersão. Após a troca catiônica e resfriamento natural da dispersão foi realizado o tratamento com o sal quaternário de

amônio onde foi acrescentado aos poucos o sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq/100g de argila, após adição completa do sal agitou-se por 30 minutos. Depois da agitação a dispersão foi filtrada em funil de Büchner, acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. Ao término da filtração, os sólidos obtidos foram secos em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e posteriormente levado para caracterização (PEREIRA, 2007).

O diagrama esquemático apresentado na Figura 3 constitui as etapas de preparação das argilas organofílicas.

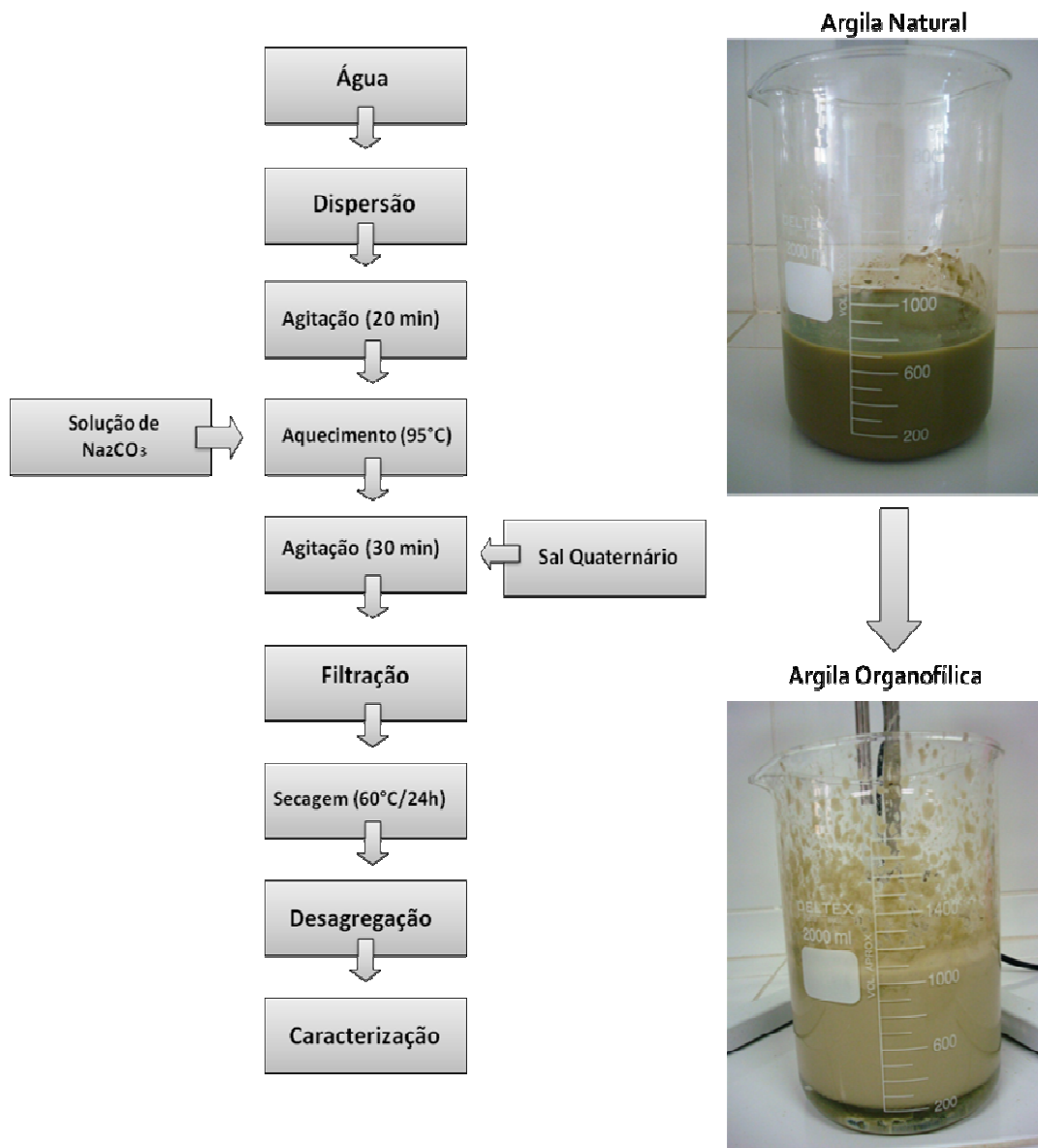


Figura 3 – Diagrama esquemático utilizado na preparação da argila organofílica.

4.2. Caracterização da Argila Brasgel: Sem Tratamento e Organofílica

As argilas foram caracterizadas por diversas técnicas e métodos analíticos, tais como Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG).

4.2.1. Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise química a partir do Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada a malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm). A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu modelo 720.

4.2.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

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

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

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

Adicionou-se hidróxido de sódio a 50 % até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea. Logo em seguida, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. O NH_3 desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4 % com indicador misto (vermelho de metila a 0,50 % e verde de bromocresol a 0,75 % em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo

necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3 .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (mL) gasto na titulação. O equipamento utilizado para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi um destilador de nitrogênio da marca ALPAX, modelo LS1904 220. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação 1:

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (1)$$

Onde:

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

N: normalidade do HCl = 1 N;

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

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

M: massa da amostra (g).

4.2.3. Difração de Raios X

No presente trabalho os materiais naturais e modificados foram peneirados em malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm), as amostras foram analisadas através do método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre uma porção da amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte de alumínio, empregando-se um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30mA, tamanho do passo de 0,02 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2 $^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 $^\circ$ a 50 $^\circ$.

4.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A amostra foi submetida a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, nos comprimentos de onda na faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, com incrementos de 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.5. Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG)

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas, em um equipamento de Termogravimetria (TG) de marca TA Instruments e modelo SDT Q600, simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA), com uso de vazão de 100 ml/min. de ar, desde da temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de DTA.

A TG é uma técnica onde a variação da massa de uma dada substância é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. DTA é o método que tem por finalidade medir a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência, enquanto ambos estão submetidos a um programa controlado de calor, sendo assim as análises térmicas, permitem avaliar a temperatura de perda dos constituintes das argilas, bem como a presença dos mesmos. Os efeitos térmicos avaliados das referentes curvas tem sido interpretados a partir da literatura (GRIM, 1968; MACKENZIE e CAILLÉRE 1975; CAILLÉRE, 1976).

4.2.6. Preparação dos efluentes Sintéticos

Para a obtenção da concentração de chumbo e zinco a 10, 30 e 50 mg/L foi utilizado respectivamente o sal de nitrato de chumbo hexahidratado ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o sal de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e após a realização de cálculos foram obtidas as concentrações iniciais de chumbo e zinco

em solução, sabendo-se que a concentração inicial é uma das variáveis da matriz de ensaios.

Para o ajuste do pH das soluções contendo metal em contato com o adsorvente foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3 %, com a finalidade de ajustar o pH para 3, 4, e 5, sendo o pH uma das variáveis do planejamento fatorial $2^2 + 3$ experimentos no ponto central.

4.3. Planejamento Experimental

Nesta etapa do trabalho foi realizado um planejamento fatorial que possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento.

Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região do espaço das variáveis. Entretanto para aumentar a margem explorada empregaremos três pontos centrais entre as variáveis, constituindo assim, sete (7) experimentos realizados. Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em dois níveis é comum codificá-las usando sinais (+) e (-), como optamos por utilizar também um ponto central, este será representado por (0). A atribuição destes sinais aos níveis superiores, centrais e inferiores é feita de forma arbitrária e não interferem na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (MONTGOMERY, 1996). O objetivo foi verificar se existe efeito significativo entre a concentração inicial e o pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o *Software Minitab 15.0*

Foi realizado um planejamento fatorial $2^2 + 3$ repetições no ponto central, Os fatores adotados foram: concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1, totalizando sete (7) experimentos (MONTGOMERY D. C.; RUNGER D. C. 2003). A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores. A adição de repetições no ponto central permite avaliar o erro experimental e não-linearidades (efeitos de curvatura).

Tabela 1 - Matriz de entrada dos dados do banho finito.

Ensaio	Nível do Fator concentração (ppm)	Nível do Fator pH	Fator Concentração (ppm)	Fator pH	Variável Resposta
1	10	3	-1	-1	Y ₁
2	50	3	+1	-1	Y ₂
3	50	5	+1	+1	Y ₃
4	10	5	-1	+1	Y ₄
5	30	4	0	0	Y ₅
6	30	4	0	0	Y ₆
7	30	4	0	0	Y ₇

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

Outra razão para usar $2^2 + 3$ pontos centrais é a suposição de linearidade nos efeitos dos fatores, quando se usa 2^2 . Não existindo a curvatura, os pontos centrais estarão no (ou próximo do) plano passando através dos pontos fatoriais.

4.4. Banho Finito

Na técnica do banho finito, uma massa conhecida do adsorvente (m) é adicionada a um certo volume (V) de solução de soluto com uma concentração (C_0) sob agitação durante um certo tempo de contato e a uma dada temperatura. A queda da concentração do adsorbato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido (CAVALCANTE Jr. 1998).

4.4.1. Realização de ensaios de banho finito

Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguindo rigorosamente a matriz de ensaios. Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo chumbo ou zinco separadamente e posteriormente com a interação bimetálica com concentrações de 10, 30 e 50 mg/L. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 e 5,0; de acordo com a matriz de ensaios e colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 minutos observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário). Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica.

4.5. Determinação do teor de metal (Pb^{2+}/Zn^{2+})

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

A capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) e o percentual de remoção total (%Rem) dos metais foram avaliados por meio de ensaios em banho finito, pela argila Brasgel sem tratamento e organofílica.

O percentual de remoção total (%Rem) dos metais, chumbo e zinco, bem como a capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) foram obtidas através das equações, 2 e 3, (WU *et al.*, 2009) respectivamente:

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde:

%Rem : percentual de remoção total;

C_0 : concentração inicial (mg/L);

C : concentração final (mg/L).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (3)$$

Onde:

q_{eq} : capacidade de remoção em equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente);

V : volume da solução (mL);

m : massa de adsorvente (g);

C_0 : concentração inicial (mg/L);

C : concentração final (mg/L).

4.6. Análise estatística dos Dados de Banho Finito sobre as respostas percentual de remoção total (%Rem) e Capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq})

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

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

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

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

4.6.1. Valor P e Análise de Variância (ANOVA)

Foi realizada a ANOVA para decidir com certo nível de confiança, se os efeitos são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e

curvatura. A análise de variância do experimento obedece ao seguinte esquema básico, mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise de Variância para dois fatores.

Fontes de variação	G.L	Soma Quadrática	Soma Quadrática Ajustada	Quadrado Médio Ajustado	Valor P
Efeito Principal	-	$SQ_{\text{regressão}}$	$SQA_{\text{regressão}}$	$QMA_{\text{regressão}}$	-
Interação	-	$SQ_{\text{regressão}}$	$SQA_{\text{regressão}}$	$QMA_{\text{regressão}}$	-
curvatura	-	$SQ_{\text{falta de ajuste}}$	$SQA_{\text{falta de ajuste}}$	$QMA_{\text{falta de ajuste}}$	-
Resíduo	-	$SQ_{\text{erro residual}}$	$SQA_{\text{erro residual}}$	$QMA_{\text{erro residual}}$	-
Erro Puro	-	$SQ_{\text{erro puro}}$	$SQA_{\text{erro puro}}$	$QMA_{\text{erro puro}}$	-
Total	-	SQ_{total}	-	-	-
R²máx	-	-	-	-	-
R²	-	-	-	-	-

G.L: graus de liberdade

O coeficiente de determinação foi calculada usando a Equação 4:

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{efeito Principal}}}{SQ_{\text{total}}} \quad (4)$$

Enquanto que a porcentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a Equação 5:

$$R_{\text{máx}}^2 = \frac{SQ_{\text{total}} - SQ_{\text{erro puro}}}{SQ_{\text{total}}} \quad (5)$$

As considerações abaixo também mostram que pode-se encontrar um valor P para a estatística de teste, conforme critério de decisão:

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

Se houver curvatura, é válido usar um modelo quadrático.

4.6.2. Modelo: Fatorial 2^2 com Ponto Central

A modelagem normalmente é realizada ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatoriais (MONTGOMERY, 1996).

No planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais o modelo que poderá ser adotado é o apresentado na Equação 6 admitindo-se que os resultados apresentem significância de todas os coeficientes e de suas respectivas interações.

$$\hat{V}R = \beta_0 + \beta_1 \times Conc. + \beta_2 \times pH + \beta_3 \times Conc. \times pH \quad (6)$$

Onde β_0 , β_1 , β_2 e β_3 , são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que concentração (Conc.) e pH representam os fatores adotados.

Logo:

$\hat{V}R$: Variável resposta;

β_0 : Média geral modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente à concentração inicial;

β_2 : Coeficiente do modelo referente ao pH;

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação concentração e pH

5. RESULTADOS

5.1. Análise Química por Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva.

A Tabela 3 apresenta os resultados de composição química da argila Brasgel.

Tabela 3 - Composição química da argila Brasgel

Composição Química	Argila Brasgel Sem Tratamento (%)
SiO ₂	66,59
Al ₂ O ₃	16,53
Fe ₂ O ₃	10,12
K ₂ O	0,40
MgO	2,13
CaO	1,56
Outros	2,67
Total	100

Analisando os resultados da Tabela 1, observa-se que a amostra apresentou maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (Al₂O₃) se confrontado com os outros componentes, totalizando os percentuais acima de 80% na amostra. A amostra também apresentou um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio e o cálcio, estão presentes na amostra como óxidos de cátions trocáveis, comprovando que a argila Brasgel possui alto potencial de troca iônica (SOUZA SANTOS, 1992).

5.2. Capacidade de troca de cátions (CTC)

Através da realização do método do acetato de amônio, obteve-se o resultado apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Capacidade de Troca Catiônica da Argila Brasgel

AMOSTRA	CTC (meq/100g de argila)
Brasgel sem tratamento	92
Brasgel Praepagen	4
Brasgel Dodigen	2
Brasgel P+D	1,33

Os menores valores da faixa indicam que os argilominerais apresentam uma alta quantidade de impurezas ou um baixo nível de substituição isomórfica. Os valores relativamente baixos obtidos deverão servir de guia para futuros estudos, a serem realizados no LABNOV, visando obter argilas sódicas que apresentem altos valores, de inchamento em água.

O valor da capacidade de troca catiônica da argila Brasgel sem tratamento (92 meq/100 g) está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da literatura, 80 a 150 meq/100 g de argila (GRIM, 1968; GOMES, 1988). O parâmetro Capacidade de Troca de Cátions é extremamente importante no estudo de argilas sendo encontrado o valor de 4 meq/100g para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen, 2 meq/100g para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Dodigen e 1,33 meq/100g para a argila Brasgel organofilizada com a mistura dos sais. Foi selecionada a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen, para ser utilizada como adsorvente nos testes de banho finito, pois a mesma apresentou maior capacidade de troca de cátions. É bem conhecido que parâmetros, como a composição química e a capacidade de troca de cátions, exercem forte influência no desempenho de muitos adsorventes.

5.3. Difração de Raios X.

O valor do espaçamento basal obtido modifica de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado no método de preparação (PAIVA *et. al.*, 2008). As Figuras 4, 5, 6 e 7 apresentam os difratogramas das argilas sem tratamento e organofílicas com os sais quaternários de amônio (Dodigen, Praepagen e a mistura dos sais), respectivamente.

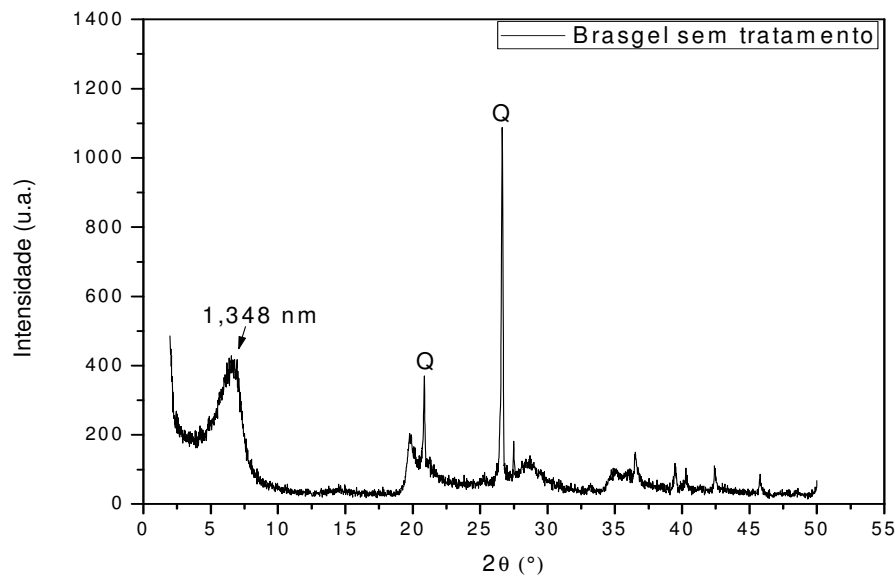


Figura 4 - Difratograma da Amostra da Argila Brasgel sem Tratamento.

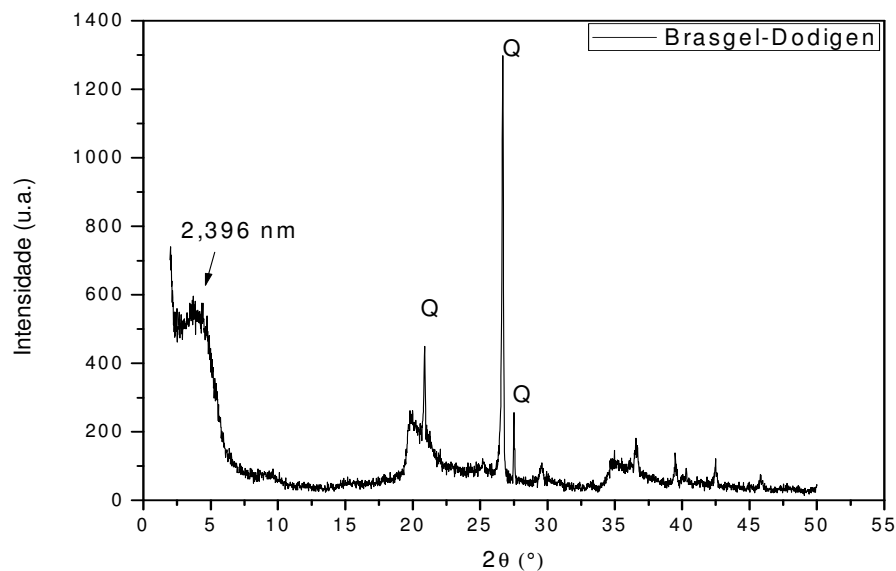


Figura 5 - Difratograma da Amostra da Argila Brasgel Organofílica com o sal Quaternário de Amônio Dodigen.

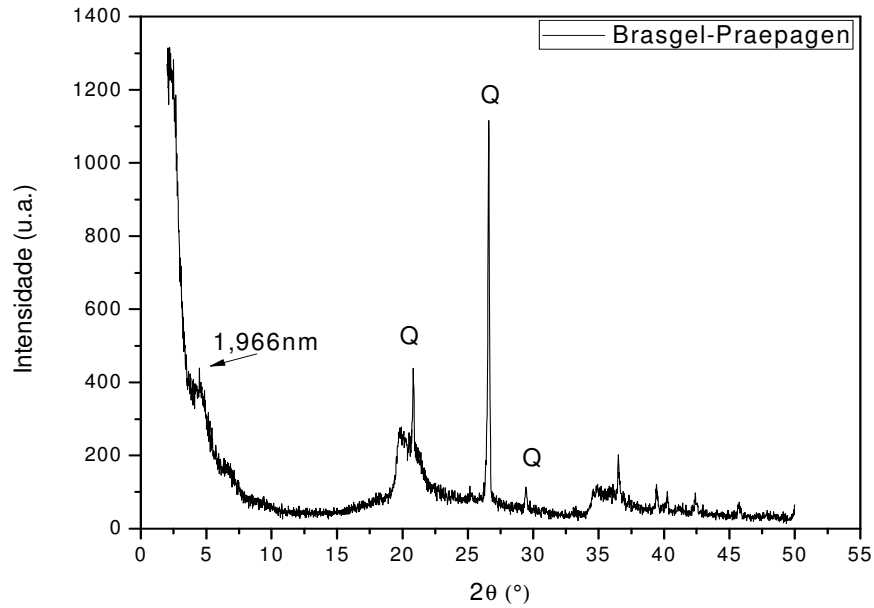


Figura 6 - Difratograma da Amostra da Argila Brasgel Organofílica com o sal Quaternário de Amônio Praepagen.

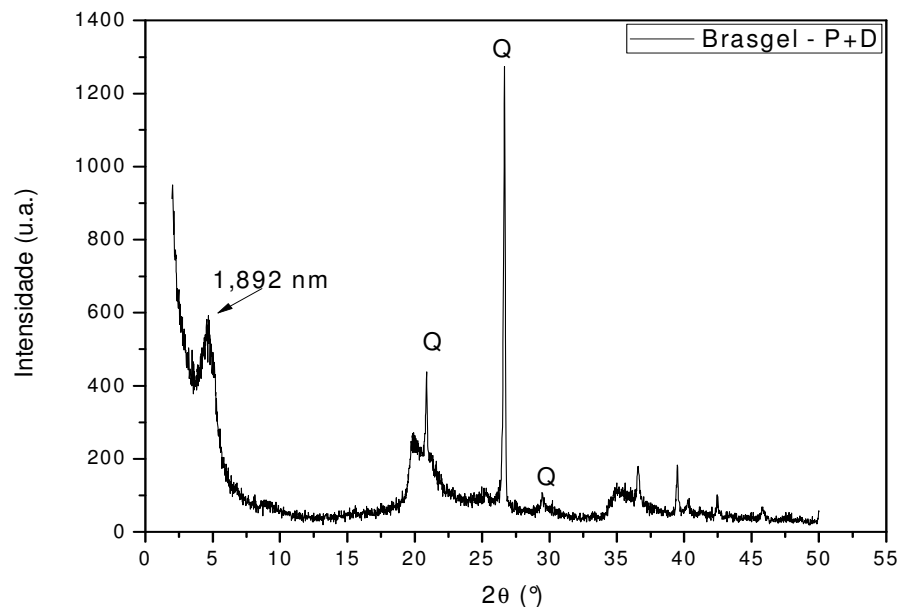


Figura 7 - Difratograma da Amostra da Argila Brasgel Organofílica com a Mistura dos sais Quaternários de Amônio.

De acordo com a Figura 4 do difratograma de raios X é possível verificar que a amostra da argila Brasgel sem tratamento possui o pico característico do argilomineral esmectita, com uma espaçamento basal (d_{001}) de 1,348 nm (EREN,

2008), além disso temos alguns picos característicos do material não-esmectítico: o quartzo (SOUZA SANTOS, 1992; TORRES,1997; HAJJAJI *et. al.*, 2001). O mesmo comportamento da estrutura pode ser observado para as amostras da argila organofílica, apresentando os mesmos picos característicos da argila sem tratamento, no entanto, é possível observar que houve uma mudança na distância interplanar das amostras da argila (XI *et. al.*, 2004; QUEIROZ *et. al.*, 2010; RODRIGUES *et. al.*, 2010^(a); BERGAYA *et. al.*, 2006; WANG *et. al.*, 2004; SHEN, 2001; CHOY *et. al.*,1997; AKÇAY, 2004). Sendo assim, após a introdução dos surfactantes (figuras 5, 6 e 7), os picos de difração variam e identificam um aumento do espaçamento basal de acordo com o surfactante empregado, ou seja, 2,396 nm para a argila organofilizada com o sal Dodigen, 1,966 nm para a argila organofilizada com o sal Praepagen e 1,892 nm para a argila organofilizada com a mistura de sais (Praepagen + Dodigen), confirmando a hipótese de que os cátions orgânicos foram intercalados nos espaços interlamelares da argila (CHOY *et. al.*1997; SHEN 2001; XI *et. al.*, 2004; WANG *et. al.*, 2004).

5.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho da argila brasgel sem tratamento e organofílicas (sal quaternário de amônio Praepagen, Dodigen e a mistura de sais), estão apresentados nas Figuras 8, 9, 10 e 11.

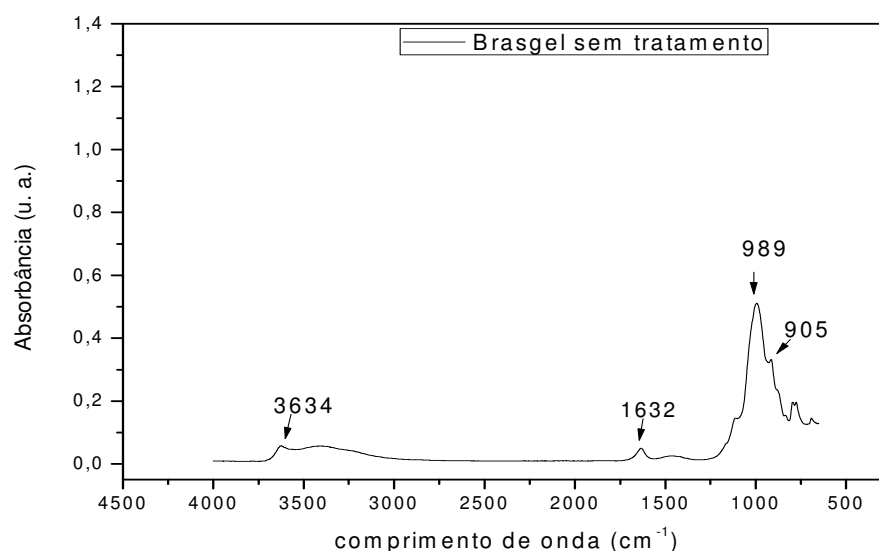


Figura 8 - Espectro na Região do Infravermelho da Argila Brasgel sem Tratamento.

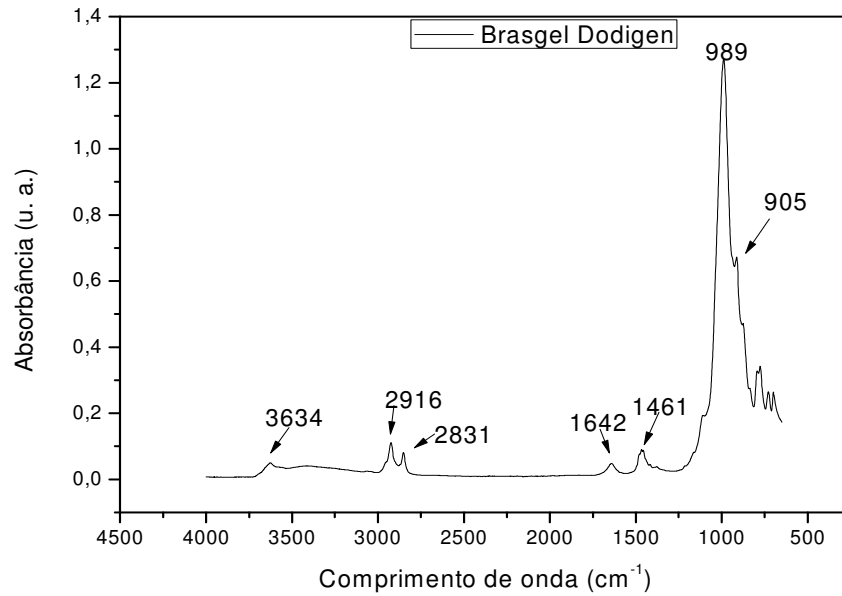


Figura 9 - Espectro na Região do Infravermelho da Argila Brasgel Organofílica com o sal Quaternário de Amônio Dodigen.

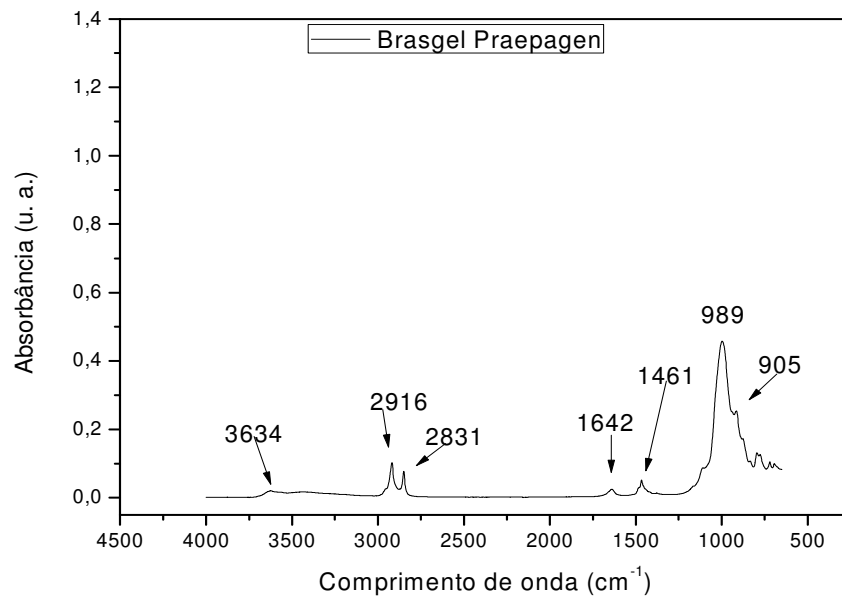


Figura 10 - Espectro na Região do Infravermelho da Argila Brasgel Organofílica com o sal Quaternário de Amônio Praepagen.

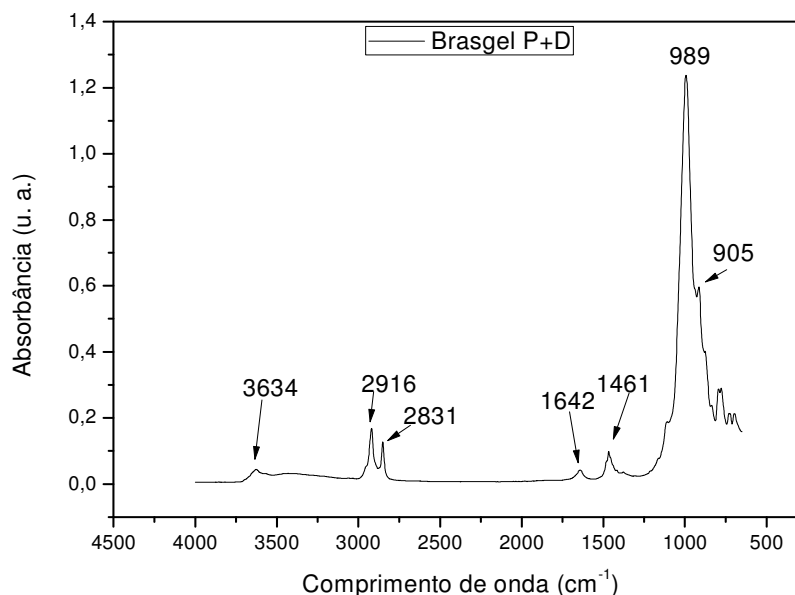


Figura 11 - Espectro na Região do Infravermelho da Argila Brasgel Organofílica com a Mistura de Sais.

Comparando os espectros de infravermelho da argila sem tratamento com os das argilas organofilizadas com os sais quaternários de amônio, observa-se que nas argilas tratadas há presença de novas bandas correspondentes ao sal alquil amônio. As amostras apresentam bandas na região compreendida entre 3634 cm^{-1} e 1642 cm^{-1} , as quais são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila referente à água adsorvida na estrutura do material. Bandas de vibrações são observadas, para as amostras sem tratamento e organofilizada, na região em torno de 989 cm^{-1} correspondentes às camadas tetraédricas do argilomineral e em 905 cm^{-1} correspondentes às camadas octaédricas da argila (AKÇAY, 2004). Nas amostras da argila organofílica, em 2916 cm^{-1} apareceu uma banda relativa às vibrações assimétricas de estiramento do grupo CH_2 e em 2831 cm^{-1} observa-se uma banda que faz referência as vibrações de estiramento simétrico do grupo CH_2 (SILVERSTEIN, *et. al.*, 1994) e a deformação angular assimétrica dos grupos CH_3 ocorre em cerca de 1461 cm^{-1} . A presença das bandas de absorção devido aos grupos, CH_2 e CH_3 referentes aos sais orgânicos (XI, *et. al.*, 2005), nos espectros infravermelhos da argila Organofílica evidencia a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila (KOZAK e DOMKA, 2004; RODRIGUES *et. al.*, 2010^(b); PEREIRA *et. al.*, 2005; PEREIRA *et. al.*, 2007; VILAR *et. al.*, 2009; RUSSEL e FRASER, 1994; CERVANTES *et. al.*, 2007).

5.5. Análises Térmicas (DTA e TG)

Na Figura 12 são mostradas as curvas TG (termogravimétrica) e DTA (análise térmica diferencial) da argila Brasgel sem tratamento.

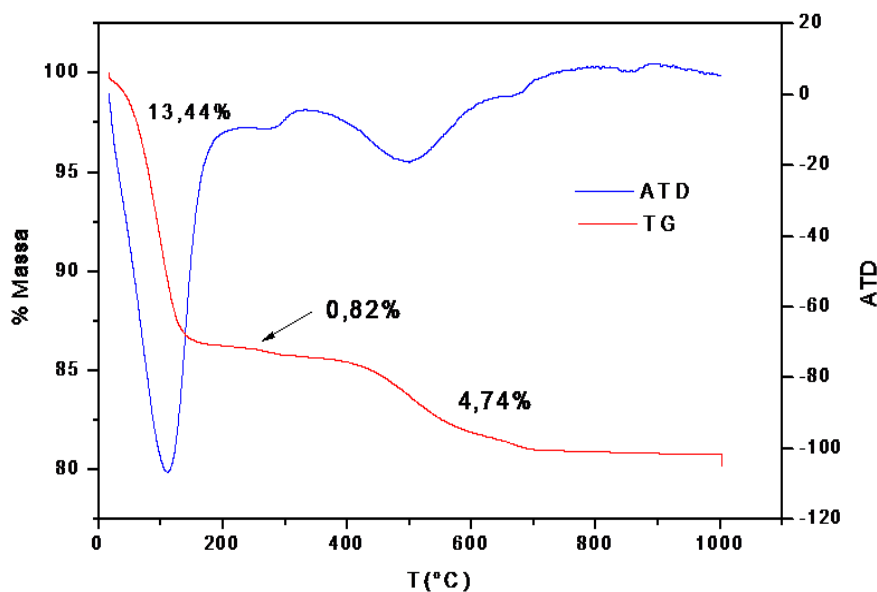


Figura 12 - Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel sem Tratamento.

Observa-se através da curva TG da argila Brasgel sem tratamento uma perda de massa de cerca de 13,44 %, devido a perda de água livre e pela curva de DTA verifica-se o caráter endotérmico dessa perda que ocorre entre 19 °C e 150 °C, percebe-se também uma perda de massa de 0,82 % entre 160 °C e 344 °C provavelmente devido à perda de matéria orgânica presentes na argila. Outra perda de massa de ordem de 4,74 %, é observada entre 350 °C e 710 °C devido à perda de hidroxila estrutural. Diante do exposto, a análise termogravimétrica para a amostra da argila Brasgel sem tratamento, indica visivelmente uma perda total de massa de 19 %.

A Figura 13 identifica as curvas DTA (Análise Térmica Diferencial) e TG (termogravimétrica) da amostra da argila Brasgel Organofilizada com o sal quaternário de amônio cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen).

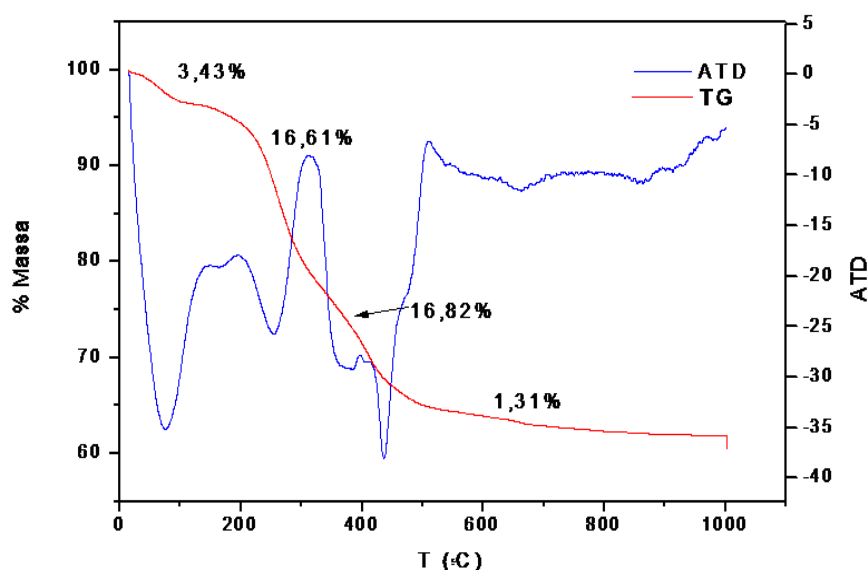


Figura 13 - Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel Organofílica com sal quaternário de amônio Dodigen.

Através da curva de Análise Térmica Diferencial da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Dodigen fica evidente a presença de um pico endotérmico que ocorre entre 25 °C e 110 °C, acompanhado pela perda de água livre, com uma perda de massa de 3,43% confirmada através da curva de TG, percebe-se ainda outra perda de massa de 16,61% referente ao pico endotérmico que ocorre entre 115 °C e 305 °C, atribuído à decomposição inicial do sal quaternário de amônio Dodigen. Na faixa entre 310 °C e 670 °C ocorre um pico, endotérmico com perda de massa de ordem 16,82% que segundo Souza Santos, (1992) é causado pela perda de hidroxila estrutural (LAGALY, 1982). Na faixa entre 680 °C e 898 °C ocorre uma perda de massa de 1,31%, onde a qual deve-se a decomposição final do sal orgânico. Através da análise termogravimétrica (TG) para a amostra organofilizada com o sal quaternário de amônio Dodigen observa-se uma perda total de massa de 38,17%.

Na Figura 14 são mostradas as curvas de Análise termodiferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) da amostra da argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen.

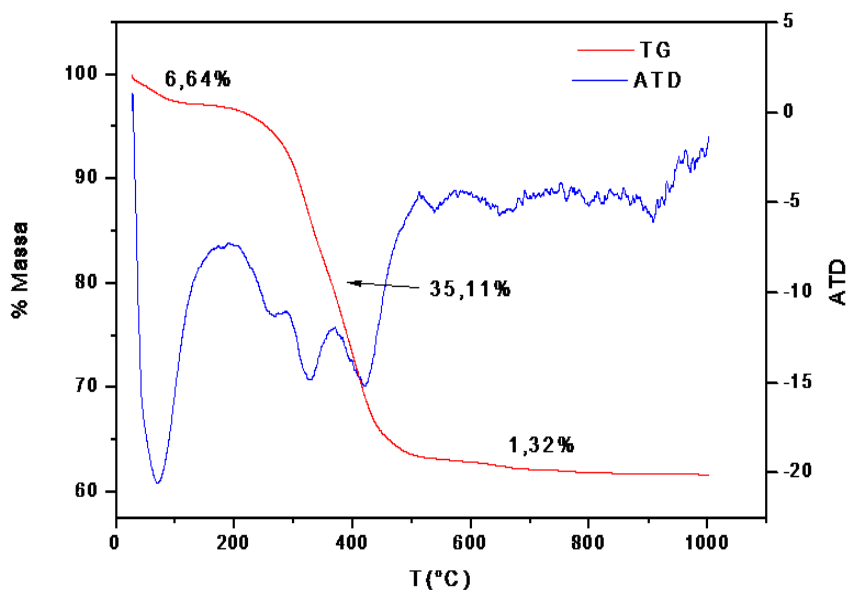


Figura 14 - Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel Organofílica com o sal quaternário de amônio Praepagen.

A curva de DTA para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio, exibe um pico endotérmico que se inicia quando a temperatura atinge 27 °C e termina em 105 °C, com perda de massa de 6,64 % confirmada através da curva de TG referente à perda de água livre, observa-se ainda um pico endotérmico entre 108 °C e 510 °C atribuído à decomposição inicial do sal quaternário de amônio Praepagen, com uma grande perda de massa de 33,88 % (GRIM,1953). A decomposição final do sal ocorre entre 515 °C e 740 °C, com uma perda de massa de cerca de 1,32 %. A perda total de massa para a argila Brasgel tratada com o sal quaternário de amônio Praepagen corresponde a aproximadamente 41,84 %.

A Figura 15 apresenta as curvas de DTA e TG referente a argila Brasgel organofílica com a mistura dos sais quaternários de amônio.

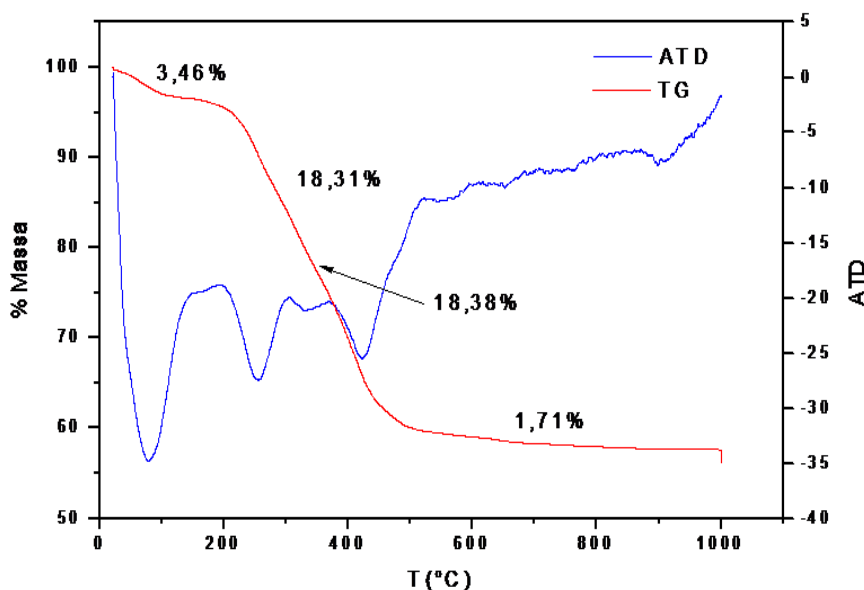


Figura 15 - Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Brasgel Organofílica com a Mistura dos Sais.

Verifica-se através da curva TG uma perda de massa de cerca de 3,46 %, que ocorre entre 25 °C e 120 °C referente à perda de água livre, essa perda deve-se a água intercalada e adsorvida na estrutura do argilomineral (HENDRICKS, *et. al.*, 1940). Percebe-se ainda outras duas perdas consecutivas, uma da ordem de 18,31 % entre 145 °C e 343 °C e outra de cerca de 18,38 % , entre 345 °C e 550 °C, com picos na DTA, que fazem referência a decomposição inicial dos sais quaternários de amônio Praepagen e Dodigen. Observa-se também, a presença de um pico endotérmico entre 560 °C e 748 °C acompanhado por uma perda de massa de aproximadamente 1,71 %, causado pela decomposição final dos sais. Através da curva termogravimétrica para a argila Brasgel tratada com a mistura dos sais (Praepagen + Dodigen) pode-se observar uma perda total de massa de 41,86 %. (SORA *et. al.*, 2005).

Analisando as técnicas de caracterização, fica evidente que os resultados referentes às análises térmicas e termogravimétrica estão em concordância com a Difração de Raios X e a Espectroscopia na região do Infravermelho, confirmando a formação do adsorvente organofilizado.

5.6. Banho Finito (Avaliação do potencial das argilas Brasgel sem tratamento e organofílica na remoção de zinco e chumbo individualmente e a interação bimetálica em sistema de banho finito).

Os resultados obtidos, a partir de um estudo realizado em sistema de banho finito para a remoção de Zinco, Chumbo e a interação bimetálica, em efluente sintético, onde o adsorvente empregado foi a argila Brasgel sem tratamento e Brasgel organofílica (Praepagen) estão dispostos nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente.

Tabela 5 - Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para as argilas Brasgel sem tratamento e organofílica (Praepagen) com o metal zinco

Ensaio	Variáveis		Brasgel sem Tratamento		Brasgel Praepagen	
	C ₀ (mg/L)	pH	%Rem (%)	q _{eq} (mg/g)	%Rem (%)	q _{eq} (mg/g)
1	10	3	73,17	0,60	15,00	0,12
2	50	3	75,00	3,39	29,87	1,35
3	50	5	99,78	4,51	55,75	2,52
4	10	5	96,46	0,79	74,76	0,61
5	30	4	86,52	2,16	38,00	0,95
6	30	4	84,00	2,10	46,80	1,17
7	30	4	87,12	2,18	50,40	1,26

De acordo com a Tabela 5 dos resultados obtidos para a remoção de Zinco o ensaio 3 apresentou Percentual de remoção total de zinco (%Rem) máxima de 99,78 % e capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) 4,51 %, para a argila Brasgel sem tratamento e para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen apresentou percentual de remoção total (%Rem) máxima de 74,76 % no ensaio 4 e q_{eq} 2,52 mg/g no ensaio 3. Isto pode ser atribuído aos resultados encontrados para a CTC características das amostras da argila Brasgel sem tratamento e organofílica, conforme foi descrito anteriormente.

Tabela 6 - Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para as argilas argilas Brasgel sem tratamento e Brasgel organofílica (Praepagen) com o metal Chumbo

Ensaio	Variáveis		Brasgel Sem Tratamento		Brasgel Praepagen	
	C_0 (mg/L)	pH	%Rem (%)	q_{eq} (mg/g)	%Rem (%)	q_{eq} (mg/g)
1	10	3	86,41	0,45	24,08	0,12
2	50	3	82,95	3,12	34,84	1,31
3	50	5	99,73	3,75	99,68	3,74
4	10	5	98,06	0,51	95,73	0,49
5	30	4	99,55	2,19	70,14	1,54
6	30	4	99,50	2,19	70,32	1,55
7	30	4	98,82	2,17	65,27	1,43

De acordo com a Tabela 6, o ensaio 3 apresentou Percentual de remoção total de chumbo (%Rem) máxima de 99,73 % e capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) 3,75 mg/g, para a argila Brasgel sem tratamento. Para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen apresentou percentual de remoção total de chumbo (%Rem) máxima de 99,68 % e capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) 3,74 mg/g, oferecendo as melhores condições de remoção (pH 5 e concentração 50mg/L).

Verifica-se que, tanto pra argila Brasgel sem tratamento quanto para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen, os melhores resultados de percentual de remoção total de chumbo são atingidos no nível mais alto de pH (pH 5). Em relação à resposta capacidade de remoção em equilíbrio, os melhores resultados são atingidos no nível mais alto de concentração ($C_0 = 50$ mg/L).

Em virtude dos resultados anteriores (remoção de metais pesados Pb e Zn) individualmente, onde os melhores resultados foram para a argila sem tratameto, foi tomada a decisão de somente utilizar a argila Brasgel sem tratamento para o sistema (zinco/chumbo).

Tabela 7 - Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para as argilas Brasgel Sem Tratamento com a interação dos metais zinco/chumbo

Ensaio	Variáveis		Brasgel Sem Tratamento	
	C_0 (mg/L)	pH	%Rem (%)	q_{eq} (mg/g)
1	10	3	87,87	0,59
2	50	3	77,85	3,22
3	50	5	96,14	3,98
4	10	5	97,00	0,65
5	30	4	97,57	2,29
6	30	4	94,72	2,23
7	30	4	96,60	2,27

De acordo com a Tabela 7, verifica-se que para a argila Brasgel sem tratamento, o melhor resultado de percentual de remoção total da interação de metais foi alcançado no ensaio 5 (97,57 %). Em relação à resposta capacidade de remoção, o melhor foi atingidos no ensaio 3 (3,98 mg /g).

Nessa faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação dos metais (Zn^{2+} e Pb^{2+}) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção (KAYA; ÖREN, 2005). Para valores de pH > 6 há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2005).

5.7. Análise estatística

As Tabelas 8, 9, 10, 11 e 12 apresentam os resultados da análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos dados de adsorção dos metais Zinco e Chumbo em sistema de banho finito para a argila Brasgel sem tratamento e Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen. A análise avalia os efeitos das variáveis de entrada: concentração inicial de metal (C_0) e pH da solução, sobre as respostas Percentual de Remoção total (%Rem) e Capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}) respectivamente.

Tabela 8 - Análise de variância para as respostas %Rem e q_{eq} na remoção de Zinco utilizando a argila Brasgel sem Tratamento.

Adsorvente: Argila Brasgel Sem tratamento				
Adsorbato: Zinco				
Resposta 1: %Rem ($R^2_{MÁX} = 99,07\%$; $R^2 = 97,21\%$)				
Modelo 1: $\% Re m = 38,3363 + 11,4587 xpH$				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	584,312	292,156	0,009
C_0	1	6,631	6,631	0,260
pH	1	577,681	577,681	0,005
Interações	1	0,555	0,555	0,697
C_0xpH	1	0,555	0,555	0,697
Curvatura	1	0,085	0,085	0,877
Erro Puro	2	5,482	2,741	-
Total	6	590,433	-	-
Resposta 2: q_{eq} ($R^2_{MÁX} = 99,97\%$; $R^2 = 99,91\%$)				
Modelo 2: $q_{eq} = -0,033750 + 0,034875xC_0 - 0,021250xpH + 0,011625xC_0xpH$				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	11,0240	5,5120	0,000
C_0	1	10,5950	10,5950	0,000
pH	1	0,4290	0,4290	0,004
Interações	1	0,2162	0,2162	0,008
C_0xpH	1	0,2162	0,2162	0,008
Curvatura	1	0,0530	0,0530	0,031
Erro Puro	2	0,0035	0,0017	-
Total	6	11,2967	-	-

Tabela 9 - Análise de variância para as respostas %Rem e q_{eq} na remoção de Chumbo utilizando a argila Brasgel sem Tratamento

Adsorvente: Argila Brasgel Sem tratamento

Adsorbato: Chumbo

Resposta 1: %Rem ($R^2_{MÁX} = 99,89\%$; $R^2 = 99,67\%$)

Modelo 1: $\% Rem = 71,7237 + 5,18375 \cdot xpH + 0,064125 \cdot xC_0 \cdot xpH$

Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	202,867	101,434	0,002
C_0	1	0,801	0,801	0,159
pH	1	202,066	202,066	0,001
Interações	1	6,579	6,579	0,024
$C_0 \cdot xpH$	1	6,579	6,579	0,024
Curvatura	1	96,493	96,493	0,002
Erro Puro	2	0,333	0,166	-
Total	6	306,272	-	-

Resposta 2: q_{eq} ($R^2_{MÁX} = 100,00\%$; $R^2 = 99,99\%$)

Modelo 2: $q_{eq} = -0,093750 + 0,045375 \cdot xC_0 - 0,041250 \cdot xpH + 0,007125 \cdot xC_0 \cdot xpH$

Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	8,85105	4,42553	0,000
C_0	1	8,73203	8,73203	0,000
pH	1	0,11903	0,11903	0,001
Interações	1	0,08123	0,08123	0,002
$C_0 \cdot xpH$	1	0,08123	0,08123	0,002
Curvatura	1	0,08743	0,08743	0,002
Erro Puro	2	0,00027	0,00013	-
Total	6	9,01997	-	-

Tabela 10 - Análise de variância para as respostas %Rem e q_{eq} na remoção da interação bimetálica (Zn^{2+}/Pb^{2+}) utilizando a argila Brasgel sem Tratamento
 Adsorvente: Argila Brasgel Sem tratamento

Adsorbato: Interação de Metais

Resposta 1: %Rem ($R^2_{MÁX} = 98,68\%$; $R^2 = 96,03\%$)

Modelo 1: $\% Re m = 80,1150 + 3,42 \cdot xpH$

Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	217,558	108,779	0,019
C_0	1	29,594	29,594	0,064
pH	1	187,964	187,964	0,011
Interações	1	20,976	20,976	0,087
$C_0 \cdot xpH$	1	20,976	20,976	0,087
Curvatura	1	74,287	74,287	0,027
Erro Puro	2	4,197	2,099	-
Total	6	317,019	-	-

Resposta 2: q_{eq} ($R^2_{MÁX} = 99,97\%$; $R^2 = 99,92\%$)

Modelo 2: $q_{eq} = 0,105 + 0,0395 \cdot xC_0 - 0,0575 \cdot xpH + 0,00875 \cdot C_0 \cdot xpH$

Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	9,0485	4,52425	0,000
C_0	1	8,8804	8,8804	0,000
pH	1	0,1681	0,1681	0,007
Interações	1	0,1225	0,1225	0,009
$C_0 \cdot xpH$	1	0,1225	0,1225	0,009
Curvatura	1	0,04013	0,04013	0,028
Erro Puro	2	0,00232	0,00116	-
Total	6	9,21345	-	-

Tabela 11 - Análise de variância para as respostas %Rem e q_{eq} na remoção de Zinco utilizando a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen

Adsorvente: Argila Brasgel Praepagen				
Adsorbato: Zinco				
Resposta 1: %Rem ($R^2_{MÁX} = 96,32\%$; $R^2 = 88,95\%$)				
Modelo 1: $\% Rem = -91,0625 + 34,1150 \cdot pH$				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	1837,84	918,92	0,042
C_0	1	4,28	4,28	0,776
pH	1	1833,55	1833,55	0,021
Interações	1	286,96	286,96	0,117
$C_0 \times pH$	1	286,96	286,96	0,117
Curvatura	1	2,56	2,56	0,825
Erro Puro	2	81,39	40,69	-
Total	6	2208,75	-	-
Resposta 2: q_{eq} ($R^2_{MÁX} = 98,47\%$; $R^2 = 95,41\%$)				
Modelo 2: $q_{eq} = -0,6675 + 0,00525 \cdot C_0 + 0,16 \cdot pH$				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	3,15380	1,57690	0,016
C_0	1	2,46490	2,46490	0,010
pH	1	0,68890	0,68890	0,035
Interações	1	0,11560	0,11560	0,167
$C_0 \times pH$	1	0,11560	0,11560	0,167
Curvatura	1	0,00093	0,00093	0,866
Erro Puro	2	0,05087	0,02543	-
Total	6	3,32120	-	-

Tabela 12 - Análise de variância para as respostas %Rem e q_{eq} na remoção de Chumbo utilizando a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen

Adsorvente: Argila Brasgel Praepagen				
Adsorbato: Chumbo				
Resposta 1: %Rem ($R^2_{MÁX} = 99,66\%$; $R^2 = 98,97\%$)				
Modelo 1: $\% Rem = -88,6388 + 36,6763 \times pH$				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	4711,48	2355,74	0,003
C_0	1	54,10	54,10	0,124
pH	1	4657,38	4657,38	0,002
Interações	1	11,59	11,59	0,357
$C_0 \times pH$	1	11,59	11,59	0,357
Curvatura	1	42,76	42,76	0,150
Erro Puro	2	16,42	8,21	-
Total	6	4782,24	-	-
Resposta 2: q_{eq} ($R^2_{MÁX} = 99,90\%$; $R^2 = 99,70\%$)				
Modelo 2: $q_{eq} = 0,049875 - 0,0479375 \times C_0 - 0,0741250 \times pH + 0,0258625 \times C_0 \times pH$				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	6,90043	3,45022	0,001
C_0	1	4,93062	4,93062	0,001
pH	1	1,96981	1,96981	0,002
Interações	1	1,07019	1,07019	0,004
$C_0 \times pH$	1	1,07019	1,07019	0,004
Curvatura	1	0,01386	0,01386	0,202
Erro Puro	2	0,00793	0,00396	-
Total	6	7,99241	-	-

Na análise de variância do percentual de remoção total utilizando argila Brasgel sem tratamento no sistema contendo zinco (Tabela 8), verifica-se efeito significativo apenas do efeito principal (pH), pelo teste do valor P ($P = 0,009 \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança. Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 97,21% dos dados experimentais são explicados pelo modelo. No sistema contendo chumbo utilizando

a argila Brasgel sem tratamento (Tabela 9) há significância tanto dos efeitos principais ($P = 0,002 \leq 0,05$) quanto da interação ($P = 0,024 \leq 0,05$). Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 99,67% dos dados experimentais são explicados pelo modelo.

Na análise de variância da capacidade de remoção em equilíbrio utilizando argila Brasgel sem tratamento no sistema contendo zinco (Tabela 8), verifica-se efeito significativo dos efeitos principais: concentração inicial e pH ($P = 0,000 \leq 0,05$) assim como a interação ($P = 0,008 \leq 0,05$). Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 99,91% dos dados experimentais são explicados pelo modelo. No sistema contendo o metal chumbo utilizando a argila Brasgel sem tratamento (Tabela 9) a significância dos efeitos principais ($P = 0,000$) e interação ($P = 0,002$) se reproduzem.

Na análise de variância do percentual de remoção total utilizando argila Brasgel sem tratamento no sistema contendo zinco e chumbo (Tabela 10), verifica-se significância do efeito principal pH ($P = 0,011$). Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 96,03% dos dados experimentais são explicados pelo modelo.

Na análise de variância da capacidade de remoção em equilíbrio utilizando argila Brasgel sem tratamento no sistema contendo zinco e chumbo (Tabela 10), verifica-se efeito significativo dos efeitos principais ($P = 0,000$) e da interação ($P = 0,009$). Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 99,92% dos dados experimentais são explicados pelo modelo.

Pela análise de variância do percentual de remoção total utilizando a argila Brasgel organofílica com o sal quaternário de amônio praepagen em sistema de banho finito contendo zinco (Tabela 11), verifica-se efeito significativo apenas do efeito principal pH, pelo teste do valor P ($P = 0,021 \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95 % de confiança. Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 96,32 % dos dados experimentais são explicados pelo modelo. Pela análise de variância da capacidade de remoção em equilíbrio utilizando a argila Brasgel organofílica com o sal quaternário de amônio Praepagen em sistema de banho finito contendo zinco (Tabela 11), verifica-se efeito significativo dos efeitos principais, pelo teste do valor P ($P = 0,016 \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95 % de confiança. Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 95,41 % dos dados experimentais são explicados pelo modelo.

Pela análise de variância do percentual de remoção total utilizando a argila Brasgel organofílicada com o sal quaternário de amônio Praepagen em sistema de banho finito contendo zinco (Tabela 12), verifica-se efeito significativo apenas do efeito principal (pH), pelo teste do valor P ($P = 0,002 \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95 % de confiança. Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 98,97 % dos dados experimentais são explicados pelo modelo. Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 98,97 % dos dados experimentais são explicados pelo modelo. Pela análise de variância da capacidade de remoção em equilíbrio utilizando a argila Brasgel organofílicada com o sal quaternário de amônio Praepagen em sistema de banho finito contendo zinco (Tabela 12), verifica-se efeito significativo dos efeitos principais, pelo teste do valor P ($P = 0,001 \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95 % de confiança. Observamos também efeito significativo da interação entre a concentração inicial e o pH ($P = 0,004 \leq 0,05$; efeito significativo) com uma regressão significativa ao nível de 95 % de confiança. Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 99,70 % dos dados experimentais são explicados pelo modelo.

5.8. Análise Estatística sobre a Resposta Percentual de Remoção Total (%Rem)

As equações 7, 8 e 9 mostram os modelos obtidos para o Percentual de Remoção da argila Brasgel sem tratamento e as equações 10 e 11 mostram os modelos obtidos para o Percentual de Remoção da argila Brasgel organofílicada com o sal quaternário de amônio Praepagen para o zinco e o chumbo, respectivamente:

BRASGEL SEM TRATAMENTO

ZINCO:

$$\%Rem = 38,3363 + 11,4587xpH \quad (7)$$

CHUMBO:

$$\% \text{ Rem} = 71,7237 + 5,18375 \times \text{pH} + 0,064125 \times C_0 \times \text{pH} \quad (8)$$

INTERAÇÃO Zn/Pb:

$$\% \text{ Rem} = 80,1150 + 3,42 \times \text{pH} \quad (9)$$

BASGEL PRAEPAGEN

ZINCO:

$$\% \text{ Rem} = -91,0625 + 34,1150 \times \text{pH} \quad (10)$$

CHUMBO:

$$\% \text{ Rem} = -88,6388 + 36,6763 \times \text{pH} \quad (11)$$

Onde:

pH: nível do fator potencial hidrogeniônico;

C₀: nível do fator concentração inicial de metal.

A análise estatística comprovou um efeito significativo do pH sobre o percentual de remoção total. Os modelos mostram que a remoção no sistema contendo a argila Brasgel organofílica apresenta uma maior dependência do pH (coeficientes: 34,1150% e 36,6763%) em relação ao sistema contendo a argila Brasgel sem tratamento para zinco chumbo e a interação dos metais (coeficientes: 11,4587%, 5,18375 e 3,42%).

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

As Figuras 16, 17, 18, 19 e 20 mostram os diagramas de Pareto dos efeitos analisados (concentração inicial de metal, pH, e a interação) sobre a resposta Percentual de Remoção total dos sistemas metal/argila Brasgel.

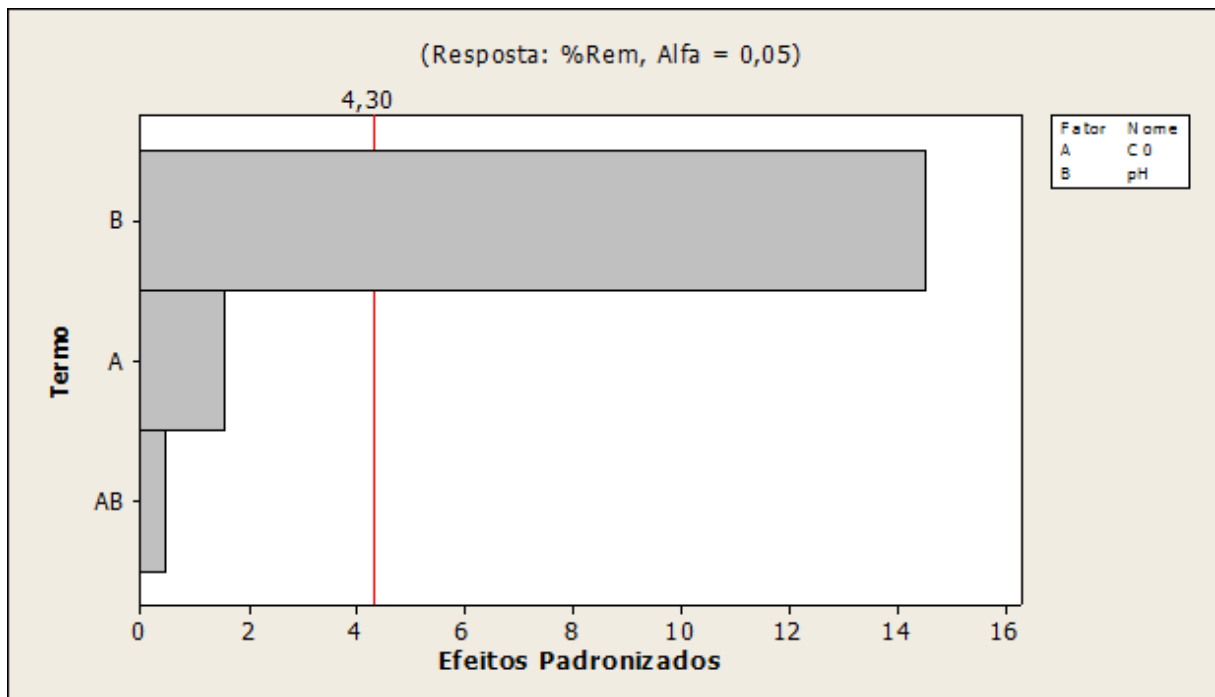


Figura 16 - Brasgel sem tratamento Zinco %Rem

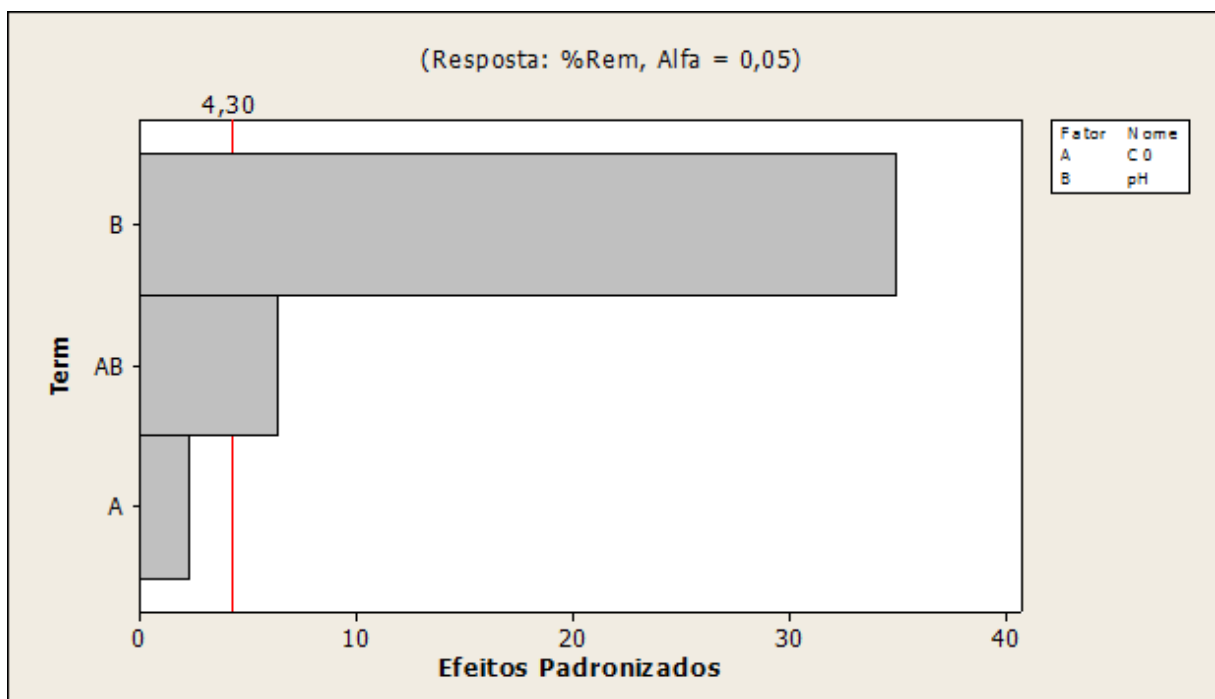


Figura 17 - Brasgel sem tratamento Chumbo %Rem

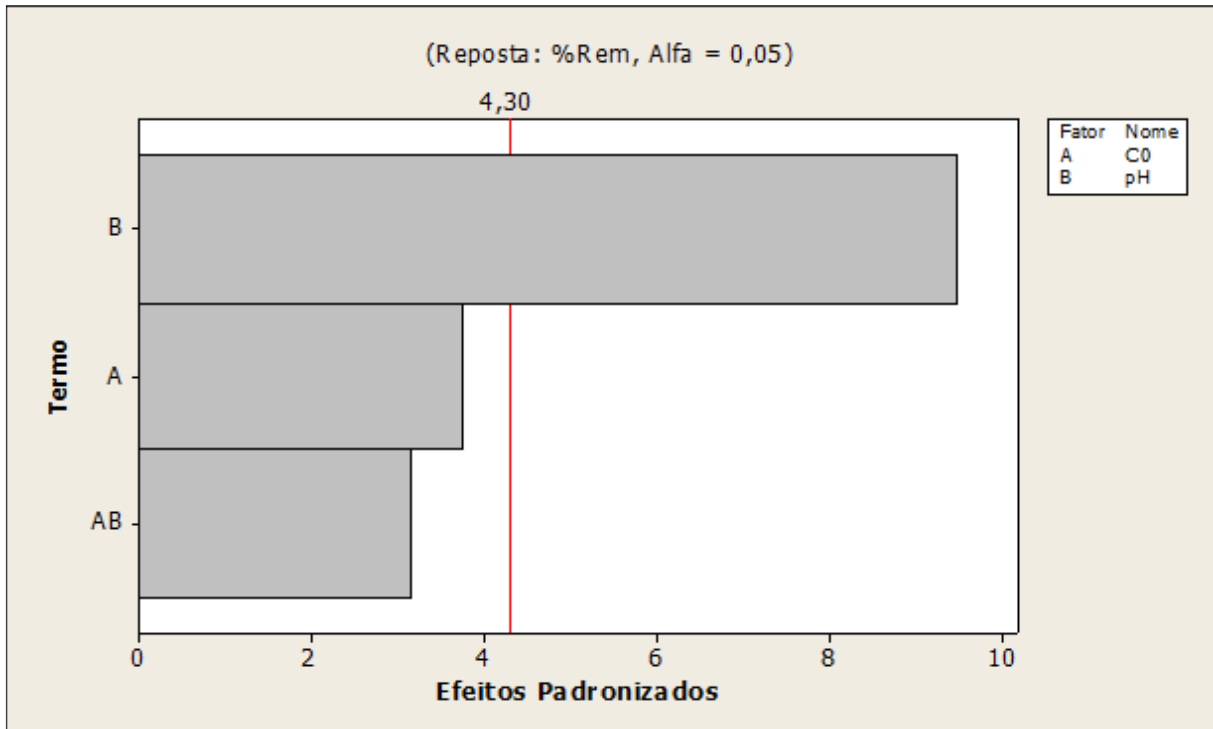


Figura 18 - Brasgel sem tratamento interação Zn/Pb %Rem

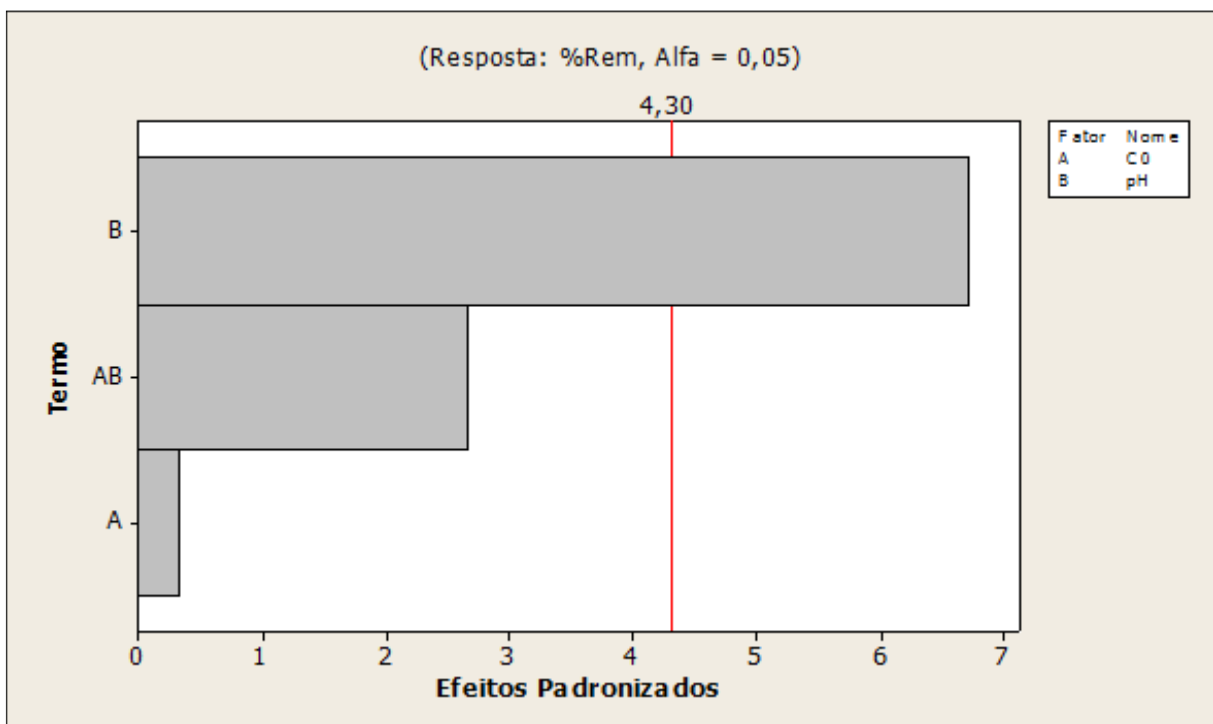


Figura 19 - Brasgel Praepagen Zinco %Rem

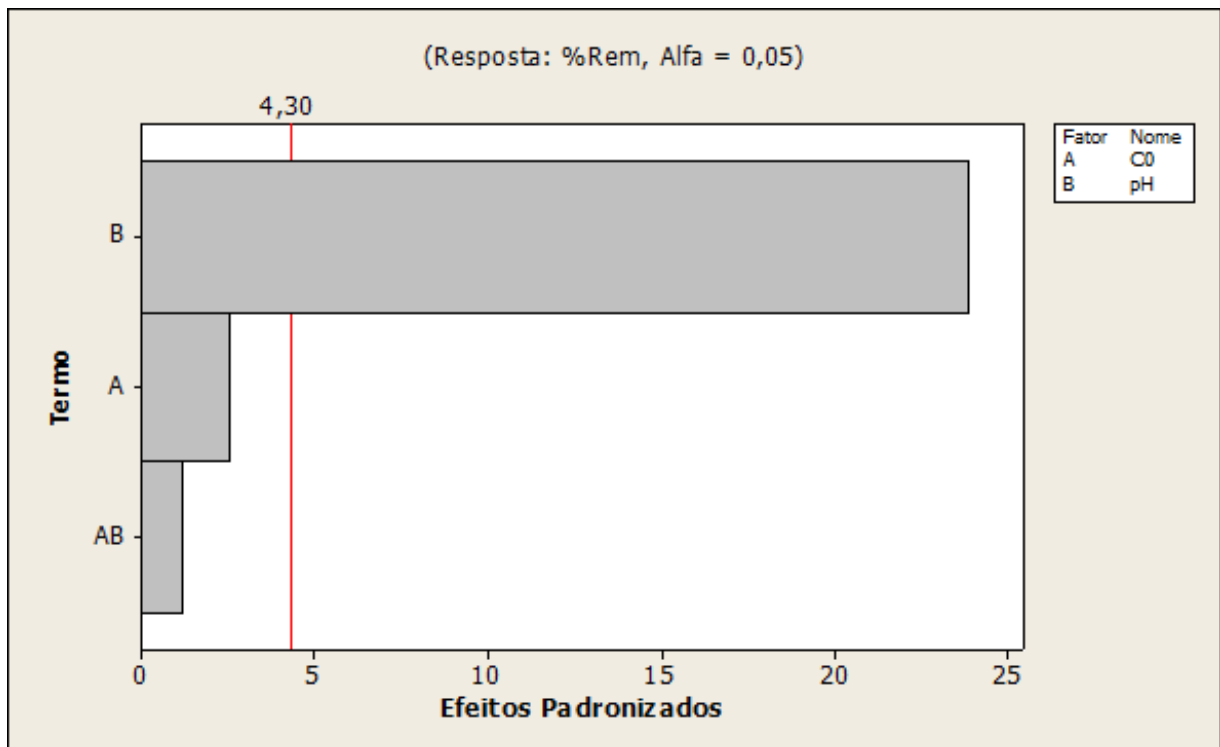


Figura 20 - Brasgel Praepagen Chumbo %Rem

O gráfico de Pareto representa visualmente os valores absolutos dos efeitos dos fatores principais e os efeitos da interação dos fatores. A linha de referência é desenhada para indicar que os fatores que se estendem passando dessa linha são potencialmente significativos à determinado nível de confiança. As Figuras 16, 17, 18, 19 e 20 mostram os diagramas de Pareto dos efeitos concentração inicial de metal e pH da solução, sobre a resposta percentagem de remoção total de metal para o sistema metal/argila, onde os efeitos estatisticamente significativos são mostrados à direita da linha vertical que indica o limite de confiança de 95%. Através da análise estatística dos dados, verifica-se efeito significativo das respectivas variáveis estudadas, corroborando com os valores apresentados nos modelos.

5.9. Análise Estatística sobre a Resposta Capacidade de Remoção em Equilíbrio (qeq)

As equações 12, 13 e 14 mostram os modelos obtidos para a Capacidade de Remoção no equilíbrio da argila Brasgel sem tratamento e as equações 15 e 16 mostram os modelos obtidos para a Capacidade de remoção no equilíbrio da argila

Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen, respectivamente:

BRASGEL SEM TRATAMENTO

$$\text{ZINCO: } q_{eq} = -0,033750 + 0,034875xC_0 - 0,021250xpH + 0,011625xC_0xpH \quad (12)$$

CHUMBO:

$$q_{eq} = -0,093750 + 0,045375xC_0 - 0,041250xpH + 0,007125xC_0xpH \quad (13)$$

INTERAÇÃO:

$$q_{eq} = 0,105 + 0,0395xC_0 - 0,0575xpH + 0,00875C_0xpH \quad (14)$$

BRASGEL PRAEPAGEN

ZINCO:

$$q_{eq} = -0,6675 + 0,00525xC_0 + 0,16xpH \quad (15)$$

CHUMBO:

$$q_{eq} = 0,049875 - 0,0479375xC_0 - 0,0741250xpH + 0,0258625xC_0xpH \quad (16)$$

A análise estatística comprovou que a interação das variáveis concentração inicial e pH, possuem efeito significativo sobre a capacidade de remoção no equilíbrio.

As Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 mostra os diagramas de Pareto sobre a resposta Capacidade de Remoção no equilíbrio dos sistemas metal/argila Brasgel.

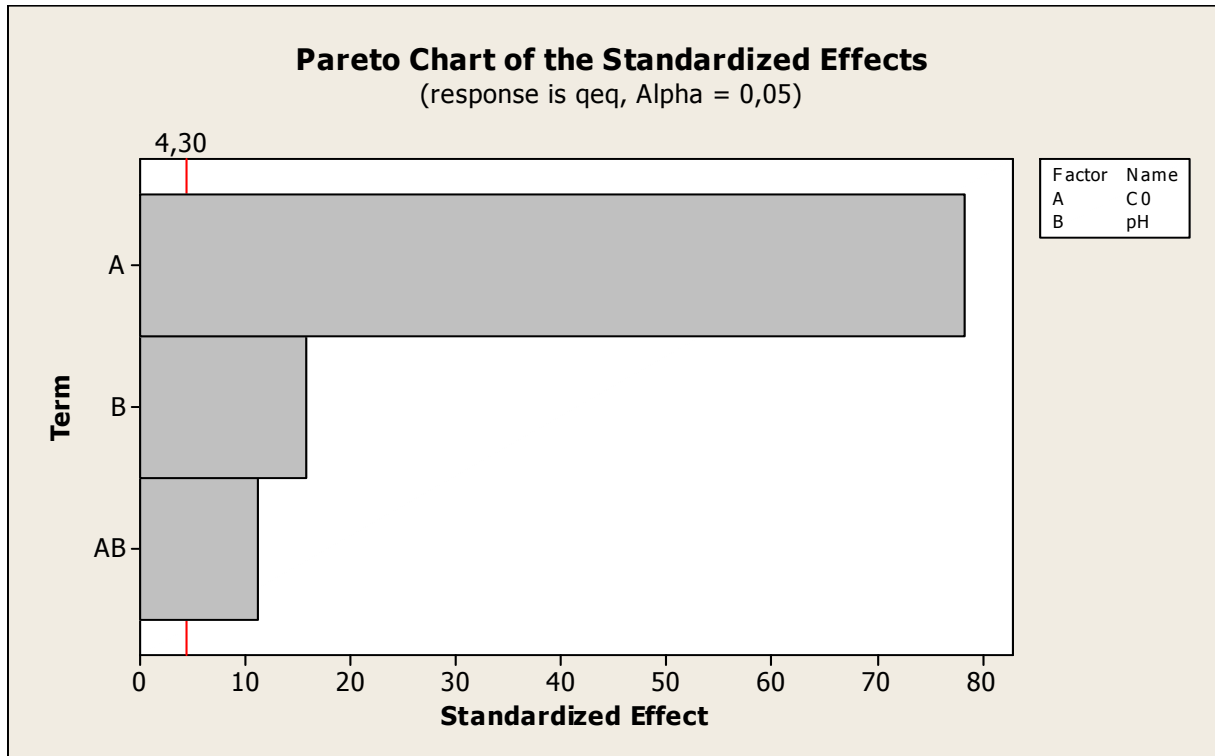


Figura 21 - Brasgel sem tratamento/ Zinco q_{eq}

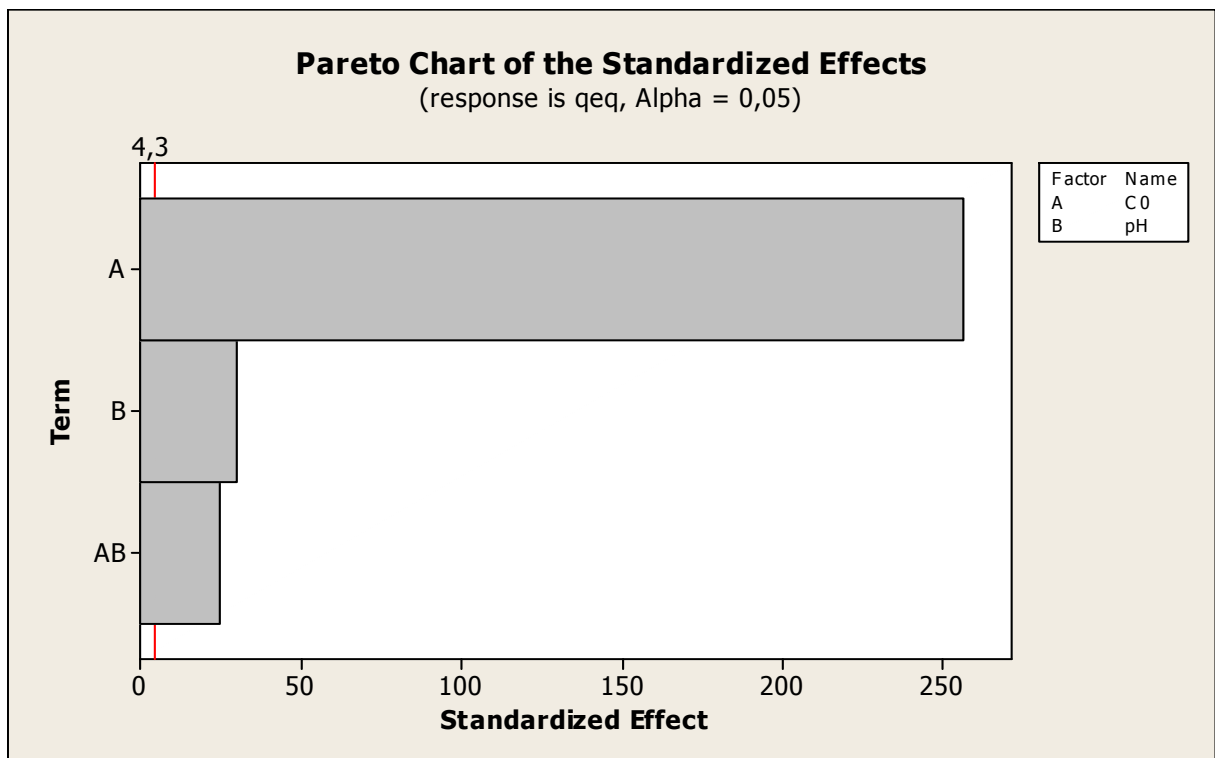


Figura 22 - Brasgel sem tratamento/ Chumbo q_{eq}

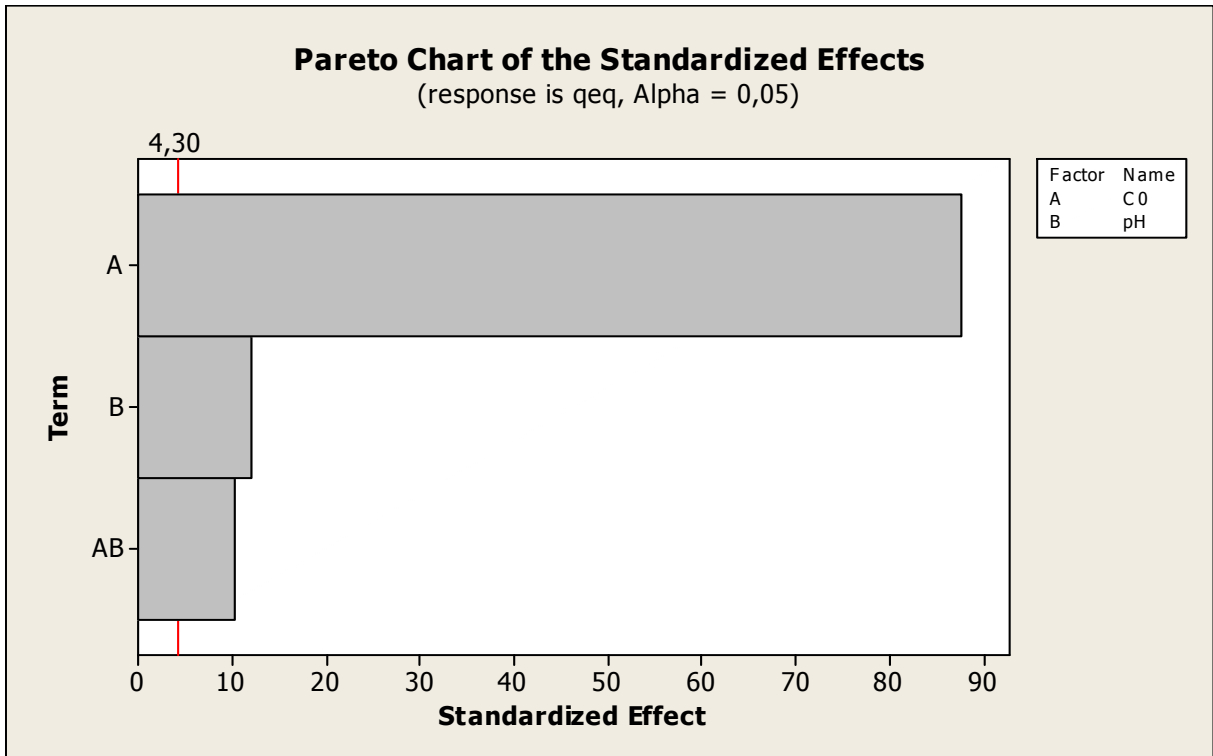


Figura 23 - Brasgel sem tratamento/ interação Zn/Pb q_{eq}

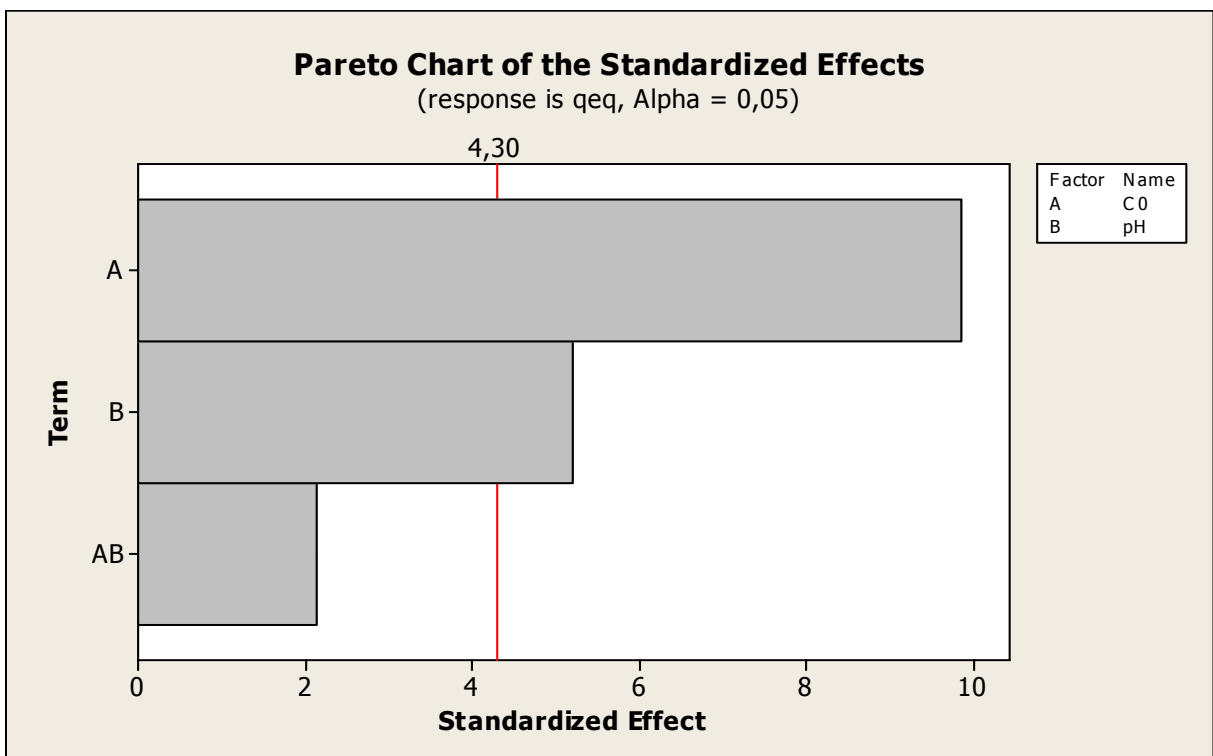


Figura 24 - Brasgel Praepagen Zinco q_{eq}

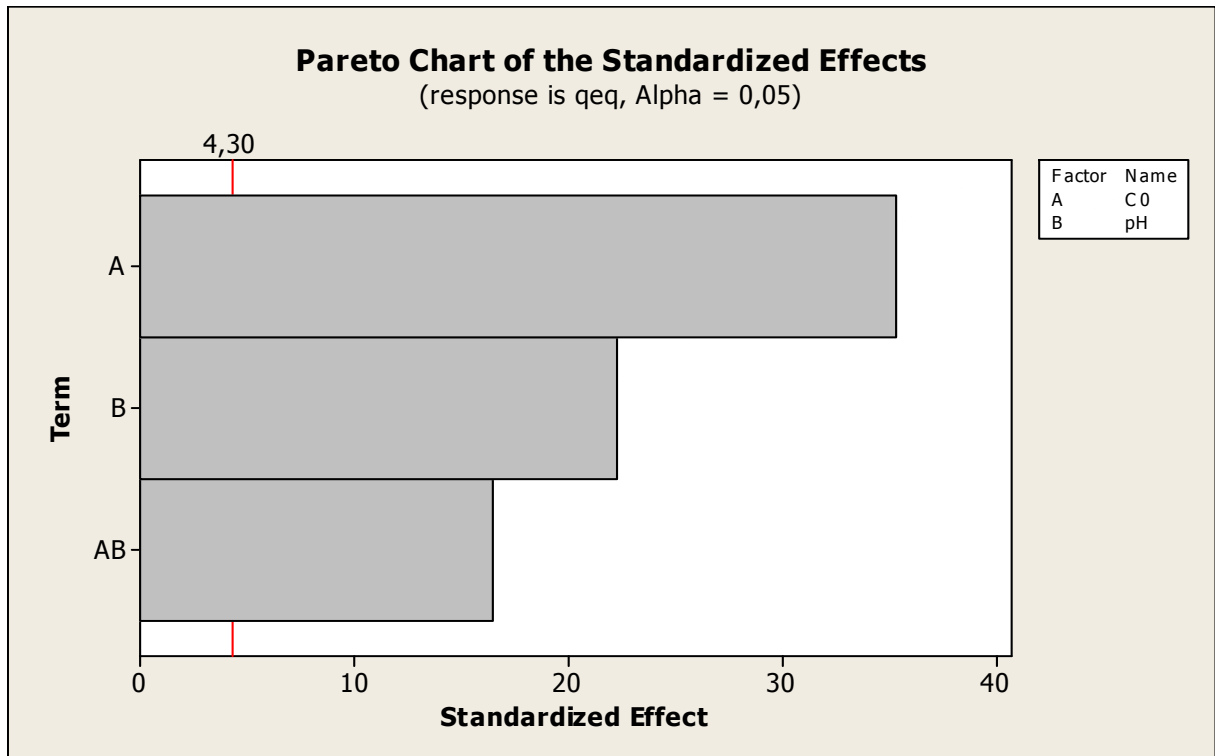


Figura 25 - Brasgel Praepagen Chumbo q_{eq}

O gráfico de Pareto representa visualmente os valores absolutos dos efeitos dos fatores principais e os efeitos da interação dos fatores. A linha de referência é desenhada para indicar que os fatores que se estendem passando dessa linha são potencialmente significativos à determinado nível de confiança. Nas Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 observa-se os efeitos estatisticamente significativos que são mostrados à direita da linha vertical que indica o limite de confiança de 95%. Através da análise estatística dos dados, verifica-se efeito significativo das respectivas variáveis estudadas, corroborando com os valores apresentados nos modelos.

6. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

A análise por difração de Raios X evidenciou que na argila Brasgel sem tratamento há presença do argilomineral esmectítico. Observou-se também o aparecimento de picos característicos do quartzo.

Os DRX's das argilas organofílicas apresentaram mudanças significativas nos valores das distâncias interlamelares da esmectita. O DRX da argila Brasgel sem tratamento apresentou uma distância basal de 1,348 nm, a argila organofílica (Dodigen), o valor da distância aumentou para 2,396 nm, e a argila organofílica (Praepagen), a distância foi 1,966 nm, e 1,892 nm para a argila organofílica (mistura de sais (Praepagen + Dodigen), confirmando assim a eficiência da intercalação do cátion orgânico.

O parâmetro Capacidade de Troca de Cátions é extremamente importante no estudo de argilas sendo encontrado o valor de 92 meq/100g para argila Brasgel sem tratamento, 4 meq/100g para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen, 2 meq/100g para a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Dodigen e 1,33 meq/100g para a argila Brasgel organofilizada com a mistura dos sais.

Os resultados referentes à espectroscopia na região do infravermelho comprovaram a intercalação do sal na estrutura da argila através do aparecimento de bandas características das ligações orgânicas CH_2 e CH_3 dos sais quaternários de amônio, além disso, as curvas mostram a mudança do caráter hidrofílico da argila natural para hidrofóbico nas argilas organofílicas.

A combinação de técnicas (DRX e IV) comprovou que os sais quaternários de amônio (Dodigen, Praepagen, e Dodigen + Praepagen), foram intercalados nas amostras da argila Brasgel.

As análises térmicas (ATD/TG) referentes às amostras das argilas estudadas evidenciaram transformações térmicas características das argilas esmectíticas (sem tratamento e organofílica).

Analisando os resultados obtidos a partir do sistema de banho finito para remoção de chumbo e zinco utilizando as argilas Brasgel sem tratamento e

organofílica foi possível observar que a primeira argila apresentou melhores resultados de percentagem e capacidade de remoção.

Através do tratamento estatístico realizado para o processo de remoção de Zn e Pb/Zn em sistema de banho finito, utilizando a argila Brasgel sem tratamento como adsorvente, ficou comprovado que, o fator potencial hidrogeniônico apresentou influência nos resultados obtidos para a variável de resposta: percentual de remoção total (%Rem).

Para o metal chumbo, ficou comprovado que o fator potencial hidrogeniônico bem como a interação entre os dois fatores (pH e C_0) apresentou influência nos resultados obtidos para a variável de resposta: percentual de remoção total (%Rem).

A partir da análise estatística conclui-se que para o processo de remoção de Pb e Zn, utilizando a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen como adsorvente, ficou comprovado que o fator potencial hidrogeniônico apresentou influência nos resultados obtidos para a variável de resposta: percentual de remoção total (%Rem).

Analizando os resultados do tratamento estatístico realizado para o processo de remoção de Pb, Zn e Pb/Zn em sistema de banho finito, utilizando a argila Brasgel sem tratamento, bem como o tratamento estatístico para o processo de remoção de Pb e Zn, utilizando a argila Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen como adsorvente, ficou evidente que o fator potencial hidrogeniônico, concentração inicial, bem como a interação entre os dois fatores (pH e C_i) apresentou influência nos resultados obtidos para a variável de resposta: capacidade de remoção em equilíbrio (qe).

De forma geral, o processo de remoção de metais pesados (Zn^{2+} e Pb^{2+}) em sistema de banho finito mostrou melhores resultados em todos os ensaios para a argila Brasgel sem tratamento.

7. SUGESTÕES

- ✓ Estudar o comportamento de outros adsorventes, para comparar com os resultados deste estudo;
- ✓ Desenvolver ensaios com efluentes reais;
- ✓ Estudar a influencia de outros metais pesados no processo de adsorção.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLLINO, O., ACETO, M., MALANDRINO, M., SARZANINI, C., MENTASTI, E. **Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances-** Water Research v.37, n.7, p.1619-1627 2003.

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

AGUADO J., ARSUAGA J.M., ARENCIBIA A., LINDO M., GASCÓN V. **Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica.** J. Hazard. Mater. v.163, p. 213–221 2009.

AGUIAR, M. R. M. P. de, NOVAES, A. C., GUARINO, A. W. S. **Remoção De Metais Pesados De Efluentes Industriais Por Aluminossilicatos** - Química Nova, v.25, nº6, p. 1145-1154 2002.

AHN S.C., OH S.-Y., CHA D.K. **Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures.** J. Hazard. Mater. v.156, p. 17-222008.

AKÇAY M. **Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution.** J. Coll. Interf. Sci. v.280, p. 299- 304, 2004.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soil**, Glasgow: Chapman & Hall, p. 339, 1990.

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

AMIT B., MIKA S. **A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water Engineering.** Journal químico v.168, p.493-504,2011.

ARAUJO, A. L. P., SILVA, M. C. C., GIMENES, M. L., BARROS, M. A. S. D. **Estudo Termodinâmico da adsorção de zinco em argila Bentonita Bofe Calcinada.** Scientia Plena, v. 5, n. 12, 2009.

BAILEY, S. E., OLIN, T. J., BRICKA, M., ADRIAN, D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** Water Research, v. 33, p. 2469-2479 n. 11, 1999.

BAILEY, S. E., OLIN, T. J., BRICKA, R. M., ADRIAN, D. D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** Water Research, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.

BAKER, H. **Characterization for the interaction of nickel(II) and copper(II) from aqueous solutions with natural silicate minerals.** Desalination, v.244, p.48-58, 2009.

BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., OLIVEIRA, A. D., MELO, T. J. A. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional.** Cerâmica v.52, p.264-268, 2006.

BATTACHRYYA, K. G., GUPTA, S. S. **Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation.** Journal of Colloid and Interface Science, v.310, p. 411, 2007.

BEKKUN, H. V., FLANIGEN E. M., JANSEN, J. C. **Studies in surface science and catalysis.** Delmon, B. and &ates, j. t. (eds), v. 58, 1991.

BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G. **Handbook of clay science,** Ed. Elsevier. v. 1, 2006.

BERTAGNOLLI, C., KLEINÜBING, S. J., SILVA, M. G. C. **Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo.** Scientia Plena v.5, n.7 2009.

BHATTACHARYYA K. G., GUPTA S. S. **Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics.** Desalination 2011.

BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S. **Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kolinite and montmorillonite. A review.** Advances Coll. Inter. Sci., v. 140, p. 114-131, 2008.

BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S., **Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation.** Journal of Colloid and interface Science, v.310, p.411, 2007.

BOYD, S. A, SUN, S., LEE, J. F., MORTLAND, M. M. **Pentachlorophenol sorption by organo-clays.** Clays and Clay Minerals, v. 36, p. 125-130, 1988.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - **CONAMA.** Resolução Nº. 430, de 13 de Maio de 2011. Publicação D.O.U. nº 92, de 16/05/2011, p. 89.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente – **CONAMA.** Resolução Nº. 357, de 17 de Março de 2005. Publicação D.O.U. nº053, de 18/03/2005, págs. 58-63.

CABRAL, A. M. V. **Análise da Eficiência da Expansão e Esfoliação da Montmorilonita em Nanocompósitos PVC.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande – PB, 2009.

CABRAL, S. B. **Remoção de Cromo proveniente de efluentes sintéticos utilizando argilas organofílicas.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Campina Grande-PB 2008.

CADENA, F., RIZVI, R., PETERS, R. W. Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University, p. 77, 1990.

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

Cavalcante Jr., C. L., **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial**. Tese submetida ao concurso público para professor titular, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: DEQ, 1998.

CERVANTES-UC, J. M., CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V., VÁZQUEZ-TORRES, H., GARFIAS-MESÍAS, L. F., PAUL, D. R. **Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR**. *Thermochimica*, v. 457, p. 92-102, 2007.

CHAGAS A. P. **Argilas: as essências da terra**, Editora Moderna, S. Paulo 1996.

CHALERMYANONT, T., ARRYKUL, S., CHAROENTHAISON, N. **Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals**. *Waste Management*, v. 29, p.117–127, 2009.

CHEN Y.M., LI C.W., CHEN S.S., **Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal**, *Chemosphere* v.59, p. 753–759, 2005.

CHENG I.F., MUFTIKIAN R., FERNANDO Q., KORTE N. **Reduction of nitrate to ammonia by zero valent iron**. *Chemosphere* v.35, p.2689–2695, 1997.

CHOKSI, P. M., JOSHI, V. Y. **Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents**. *Desalination*, v.208, p. 216, 2007.

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

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

COSTA, R. A. S. **Remoção de Pb²⁺ de efluente sintético utilizando zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Campina Grande – PB p.80, 2002.

DANA, J. D. Manual de mineralogia. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, p.642, 1969.

DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 157, p. 220-229, 2008.

DERMONT G., BERGERON M., MERCIER G., RICHER-LAFLÈCHE M. **Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications**. *J. Hazard. Mater.* v.152, p. 1–31 2008.

DU, Y. J.; HAYACHI, S. **A study on Sorption Properties of Cd²⁺ on Ariake Clay for Evaluating its Potential Use as a Landfill Barrier Material.** Applied Clay Science, v.32, p. 14 – 24, 2006.

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

EREN E. **Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey** Journal of Hazardous Materials. v.159, p. 235–244, 2008.

FENGLIAN F., QI W. **Remoção de íons de metais pesados de efluentes: Uma revisão** Jornal da gerência ambiental v.9, p.2407 e 418 2011.

GARCIA-SANCHEZ A, ALASTUEY A, QUEROL X. **Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils.** Science of the Total Environment v.242, p. 179–188, 1999.

GOMIDE, L., **Princípios das Operações Unitárias**, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1988

GRIFFIN R. A., FROST R. R., AU A. K., ROBINSON G. D., SHRIMP N. F. **Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: Heavy metal adsorption.** Environ. Geol. Notes, v. 79, p.1-47, 1977.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy** (International Series in the Earth and Planetary Sciences). McGraw-Hill, New York, p. 596 1968.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy.** McGraw-Hill Book Co., p. 384, 1953.

GUPTA, S. S., BATTACHRYYA, H. G. **Adsorption of Ni(II) on clays.** Journal of Colloid and Interface Science, v.21, p.295, 2006.

HAJJAJI, M., KACIM, S., ALAMI, A., BOUADILI, A., MOUNTASSIR, M. **Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue.** App. Clay Sci. v. 20, p. 1-12, 2001.

HENDRICKS, S. B., NELSON, R. A., ALEXANDER, L. T., AMER J. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids** Chem. Soc. v.62, p. 1457, 1940.
HUANG Y.H., ZHANG T.C., **Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder**, Water Res. v.38, p. 2631–2642, 2004.

IJAGBEMI, C. O., BAEK, M. H., KIM, D. S. **Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions.** Journal Hazar. Mat., v. 166, p. 538-546, 2009.

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

JACOB, Lilian C. B.; ALVARENGA, K. de Freitas; MORATA, T. C. **Os efeitos da exposição ocupacional ao chumbo sobre o sistema auditivo: uma revisão da literatura.** Rev. Bras. Otorrinolaringol, v.68, n.4, p.564-569. jul.-ago. 2002.

JAYNES, W. F., BOYD, S. A.. **Trimethylphenylammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons.** Journal of the Air Waste Management Association, 40, 12, 1649-1653, 1990

JAYNES, W. F., VANCE, G. F. **BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes.** Soil Science American Journal, 60, 1742- 1749, 1996.

KAKEGAWA, N., OGAWA, M. **The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites.** Applied Clay Science v.22, p.137-144, 2002.

KATSIOTI, M., KATSIOTIS, N., ROUNI, G., BAKIRTZIS, D., LOIZIDOU, M. **The effect of bentonita/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metal, Cement & Concrete Composites.** v.30, p. 1013 – 1019, 2008.

KOZAK, M., DOMKA, L. **Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite.** Journal of Physical and Chemistry Solids, v. 65, p. 441-445, 2004.
LAGALY G. **Clays Clay Minerals** 30, p. 215, 1982.

LAGALY, G., BERGAYA, F., THENG, B.K.G. **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science**, v. 1, Elsevier Science, Amsterdam, 2006.

LESTER, J.N; **Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Process**, Vol. II-*Treatment and Disposal.* C.R.C. Press Inc., Florida, U.S.A., p. 32,1987.

LIU Y-H., LO S.L., LIN C. J., HU C. Y., KUAN W. H., WENG S. C., **Methods for accelerating nitrate reduction using zerovalent iron at near-neutral pH: effects of H₂-reducing pretreatment and copper deposition**, Environ. Sci. Technol. v.39, p.9643–9648, 2005.

LIMA W. S. - **ESTUDO DA APLICAÇÃO DE ARGILAS PARA ATENUAÇÃO DE METAIS PESADOS DESTINADAS À APLICAÇÃO EM ATERRO DE RESÍDUO INDUSTRIAL** - Dissertação de Mestrado em Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande – PB. julho/2011.

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

MALANDRINO, M., ABOLLINO, O., GIACOMINO A., ACETO, M., MENTASTI, E. **Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands** Journal of Colloid and Interface Science. v. 299, p. 537-546, 2006.

MARTINS, A. B., FERREIRA, H. S., FERREIRA, H. C., NEVES, G. A., **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático**. Anais do 4º PDPETRO, Campinas-SP, 2007.

MENEZES, R. R., ÁVILA JÚNIOR, M. M., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. **Comportamento da expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba**. Cerâmica v.54, p.152-159 2008.

METCALF, G., EDDY, H. Wastewater Engineering – **Treatment, Disposal, and Reuse**, 3rd ed., McGraw-Hill: New York, 1991.

MEYENBURG, G., HOLTZ, C., GOETZ, D., International Conference $\frac{3}{4}$ **Heavy Metals** in the Environment, Hamburg, Germany, 1995.

Minitab Inc. Statistical Software, Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C., **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 2ª Ed.; LTC Editora; São Paulo, 2003.

MONTGOMERY, D. C.; **Design and analysis of experiments**; 4ª Ed. John Wiley e Sons, Inc. New York, 1996.

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

MOTA, M. F. **Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.74, 2010.

MURAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy** 1ª Ed., Elsevier, Bloomington, 2007.
OHLWEILER, O. A. **Química inorgânica**. São Paulo, Edgard Blücher, Brasília, INL, p. 373-376, 1973.

OLIVEIRA G. C. de **Utilização De Adsorventes (Carvão Ativado E Argilas Organofílicas) No Processo De Separação De Emulsões Óleo/Água**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – Universidade Federal de Campina Grande - PB 2012.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DIAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Cerâmica, v.54, p. 213-226, 2008.

PANDAY, K. K., PRASAD, G., SINGH, V. N. **Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite**. J. Chem. Tech. Biotechnol. 34A: 367-374, 1984

PARK Y., AYOKO G. A., FROST R.L. **Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media**. Journal of Colloid and Interface Science v.354, p.292-305, 2011.

PATRÍCIO A. C. L., SILVA M. M. DA, LIMA W. S., CARTAXO J. DE M., RODRIGUES M. G. F. **Estudo Da Argila Brasgel Visando Sua Utilização Na Remoção Do Metal Pesado Zinco Em Efluentes Analíticos** 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica 2011.

PAVAN, C. **O Exemplo da Ecologia**. REVISTA BRASILEIRA DE TECNOLOGIA, v. 19, n. 5, p. 40-41, 1988.

PEREIRA K. R. O., HANNA R. A., VIANNA M. M. G. R., PINTO C. A., RODRIGUES M. G. F., VALENZUELA-DIAZ F. R. **Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of Petroleum-Derived Hydrocarbons**. *Materials Research*. v. 8, n.1, p. 77-80, 2005.

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

PINNAVAIA T.J. **Intercalated clay catalysts**. *Science* 220, p.365–371, 1983.

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**. - *J. Chem. Tech. Biotechnol.* v.59, p.289-295 1994.

QUEIROZ M. B., RODRIGUES S. C. G., LABORDE H. M., RODRIGUES M. G. F. **Swelling of Brazilian organoclays in some solvents with application in the petroleum industry**. *Materials Science Forum*, v.660, p.1031-1036, 2010.

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

REED, M.; JOHANSEN, O.; BRANDVIK, P. J.; DALING, P.; LEWIS, A.; FIOCCO, R.; MACKAY, D.; PRENTKI, R.; **Oil Spill Modeling Towards the Close 20th Century: Overview of the State of the Art**; *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol.5 no 1, pp 3-16, 1999

RODRIGUES, S. C. G. **Preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.94, 2009.

RODRIGUES, S. C. G. RODRIGUES, M. G. F., PEREIRA, K. R. O., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process**. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 4 n. 2, p. 49-58, 2010(b).

RODRIGUES, S. C. G., QUEIROZ, M. B., PEREIRA, K. R. O., RODRIGUES, M. G. F., VALENZUELA- DIAZ, F. R. **Comparative study of organophilic clays to be used in the gas & petrol industry**. *Materials Science Forum*. v. 660, p. 1037-1042, 2010(a).

Russel J. D., Fraser A. R. **Infrared methods in Clay mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods**. 1st ed. London: Chapman & Hall 1994.

RUTHVEN, D. M. **Principals of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS C. P. F., MELO D. M. A., MELO M. A. F., SOBRINHO E. V. **Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução** Cerâmica v.48, p.308, 2002.

SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO J., **Sorption of Heavy Metal Ions by the Non Living Biomass of Freshwater Macrophytes**, Environmental Science and Technology, v. 33, n. 13, p. 2213-2217, 1999.

SCHIFER, T. S; JUNIOR. S. B; MONTANO, M. A. E; **Aspectos Toxicológicos do Chumbo**, Infarma, V.17, 2005.

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

SHARMA, D. C., GUPTA, G. S., PRASAD, G., RUPAINWAR, D. C. - Water Air Soil Poll. v.49, p.69, 1990.

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

SHENG, G. Y., BOYD, S. A. **Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammoniumsmectites**. Clays and Clay Minerals, 46, 10-17, 1998.

Silva A. A., Valenzuela-Diaz F. R., Martins G. S. V., Rodrigues M. G. F. **Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio**. Cerâmica, v. 53, p. 417-422, 2007.

SILVA A. R. V., FERREIRA H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos v.3.2, p.26-35, 2008.

SILVA M. M. DA, PATRÍCIO A. C. L., LIMA W. S., MOTA M. F., RODRIGUES M. G. F., LABORDE H.M. **Síntese E Caracterização De Argila Organofílica Analisando Diferentes Concentrações De Sal Quaternário De Amônio**. 4º Congresso Norte-Nordeste de Química 2011b.

SILVA, J. A. **Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.83, 2010.

SILVA, M. L. P. **Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande – PB, p. 83,2005.

SILVA, M. M., PATRÍCIO, A. C. L., LIMA, W. S., LABORDE, H. M., RODRIGUES, M. G. F. **Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água.** Scientia Plena, vol. 7, n. 9. p.171-180, 2011a.

SILVERSTEIN R. M., BASSIER G.C., MORRILL T.C. **Espectrometria no Infravermelho. Em: Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 5ª ed. Editora Guanabara Koogan. p. 86-89, 1994.

SORA I. N., ZAMPORI L., PELOSATO R., BOTTA D., DOTELLI G. and VITELLI, M. **Matrix optimization for hazardous organic waste sorption.** Applied Clay Science, v.28, p.43-54, 2005.

SOUSA, L. J. **Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, p.118, 2009.

SOUZA L. J., VILAR W. C. T., RODRIGUES M. G. F. **Remoção de Chumbo (Pb²⁺) utilizando W. C. T.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos v.4, p. 39-47, 2009.

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

SOUZA SANTOS P. **Ciência e Tecnologia de Argilas.**, 2a Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, v. 1, 1989.

SOUZA SANTOS P. **Tecnologia de Argilas.** Ed. Edgard Blücher Ltda v. 1, 1975.

SRIVASTAVA N. K., MAJUMDER C.B. **Métodos novos da filtração biológica para o tratamento dos metais pesados do wastewater industrial.** J. Perigo. Mater. v.151, p.1e8, 2008.

STATHI P., LITINA K., GOURNIS D., GIANNOPOULOS T. S., DELIGIANNAKIS Y. **Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation.** Coll. Inter. Sci., v. 316, p. 298-309, 2007.

SUBRAMANIAN, B., GUPTA, G. **Adsorption of trace elements from poultry litter by montmorillonite clay.** - Journal of Hazardous Materials v.128, p.80-83, 2006.

SURAJ G., IYER C.S.P., LALITHAMBIKA M. **Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinite.** Applied Clay Science v.13, p.293-306,1998.

TORRES R. M. S. **Mechanochemical effects on physicochemical parameters of homoionic smectite.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 127, p. 135 – 140, 1997.

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

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

VANZ, Argeu; MIRLEAN, Nicolai; BAISCH, Paulo. **Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: Uma abordagem geoquímica.** Química Nova. v.26, n.1, p.25-29. 2003.

VASCONCELOS P. N. M. de, **Estudo da Remoção de metal pesado (zinco) de efluente sintético utilizando argilas nacionais.** - Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Campina Grande-PB 2008a.

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

VENGRIS T., BINKIEN R., SVEIKAUSKAIT A. **Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent.** Applied Clay Science, v.18 p. 183, 2001.

VILAR W. C. T. **Remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila chocolate.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

Vilar W. C. T., Brito A. L. F., Laborde H. M., Rodrigues M. G. F., Ferreira H. S. **Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3, p. 39-47, 2009.

VIRAGHAVAN T., KAPOOR A. **Adsorption of Mercury from wastewater by bentonite-** Applied Clay Science, v.9, p.31-49 1994.

WANG C.C, JUANG L.C., LEE C.K., HSU T.C., LEE J.F., CHAO H.P. **Effects of exchanged surfactant on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite.** J. Colloid Interface Sci. v.280, p.27-35, 2004.

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

XI Y., DING Z., HE H., FROST R. L., **Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide.** Spectrochimica, v. 61, p. 515-525, 2005.

XI Y., DING Z., HE H., FROST R.L. **Structure of organoclays—an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study.** Journal of Colloid and Interface Science, v.277, p. 116 –120, 2004.

XI Y., MALLAVARAPU M., NAIDU R. **Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals and nitrate adsorption.** Applied Clay Science 48, p. 92-96, 2010.

XU Y., ZHAO D. **Removal of copper from contaminated soil by use of poly(amidoamine) dendrimers.** Environ. Sci. Technol. v.39, p.2369–2375, 2005.

XU Y., ZHAO D., **Removal of lead from contaminated soils using poly(amidoamine) dendrimers,** Ind. Eng. Chem. Res. v.45, p. 1758–1765, 2006.

YOUNG-CHUL L., EUN J. K., DONG A. K., JI-WON Y. **Water-soluble organo-building blocks of aminoclay as a soil-flushing agent for heavy metal contaminated soil .** Journal of Hazardous Materials 2011.

ZHANG, Z. Z., SPARKS, D. L., SCRIVNER, N. C. **Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays.** Environmental Science & Technology, v. 27, n. 8, p. 1625 – 1631, 1993.