



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EDGAR DE SOUZA MIRANDA

**ARGILA CAULINITA DA REGIÃO NORTE DO BRASIL:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS (BTX) E OXIÂNIONS DE CROMO
HEXAVALENTE.**

Belém -Pará

2014

EDGAR DE SOUZA MIRANDA

**ARGILA CAULINITA DA REGIÃO NORTE DO BRASIL:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS (BTX) E OXIÂNIONS DE CROMO
HEXAVALENTE.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Belém – PA

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Miranda, Edgar de Souza, 1988-

Argila caulinita da região norte do Brasil: caracterização e aplicação como adsorvente de compostos orgânicos (btX) e oxianions de cromo hexavalente / Edgar de Souza Miranda. - 2014.

Orientadora: Samira Maria Leão de Carvalho;
Coorientadora: Melissa Gurgel Adeodato

Vieira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2014.

1. Argila- análise. 2. Adsorção. 3. Compostos orgânicos. 4. Argila- Icoaraci (PA). I. Título.

CDD 22. ed. 666.42

EDGAR DE SOUZA MIRANDA

**ARGILA CAULINITA DA REGIÃO NORTE DO BRASIL:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS (BTX) E OXIÂNIONS DE CROMO
HEXAVALENTE.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará,
como parte dos requisitos necessários para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

DATA DA AVALIAÇÃO: 26/06/2014

CONCEITO: APROVADO

BANCA EXAMINADORA

Samira Maria Leão de Carvalho

Prof.^a Dra. Samira Maria Leão de Carvalho
(FEQ/PPGEQ/UFPA – Orientadora)

Marlice Cruz Martelli

Prof.^a Dra. Marlice Cruz Martelli
(FEQ/PPGEQ/UFPA – Membro)

Lúcia Beckmann de Castro Menezes

Prof.^a Dra. Lúcia Beckmann de Castro Menezes
(Faculdade Integrada Ipiranga/Professora da
UFPA/ITEC/FEQ (aposentada) – Membro)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado, iluminando e guiando minha jornada, com fé, paz, sabedoria e amor.

Agradeço aos meus pais, Ana Siqueira e Luís Marivaldo, ao apoio durante todos os anos da minha vida, onde nunca mediram esforços para favorecer-me um bom desenvolvimento intelectual, agradeço também a minha irmã.

A minha família em geral, a minha namorada e sua família pelo companheirismo e ajuda em momentos que precisei.

A minha Orientadora Samira Maria Leão de Carvalho pela sua dedicação e valiosa orientação ao longo deste trajeto, que foram imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho, demonstrando ser mais que uma professora, uma grande amiga e companheira.

Aos professores Melissa Vieira e Lênio Faria, pelo apoio e contribuição no trabalho. Em especial para os professores Davi Brasil e Marlice Martelli, que tiveram importância crucial na execução do mesmo, bem como a ajuda na discussão de alguns pontos deste trabalho.

Aos meus amigos do Mestrado e amigos formados durante a passagem pela UNICAMP que favoreceram a troca de experiências no decorrer do curso.

Aos técnicos de laboratório e aos serventes da Faculdade de Engenharia Química que colaboraram para meus experimentos, ao Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP), Ao Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da UFPA e Seção de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

A Bibliotecária Maria Ivone Maia da Costa da Biblioteca Setorial do PPEQ, pela ajuda na normalização desta dissertação e ao Sr. Ribamar, secretário do PPEQ, pela preocupação em sempre nos atender de forma bastante profissional.

A todos que sempre acreditaram e apoiaram minhas decisões e me ajudaram a trilhar de maneira correta e responsável um caminho na vida.

“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós!”

Chico Xavier

RESUMO

As argilas têm alta viabilidade técnico-econômica para diversas aplicações industriais. Em certas regiões do estado do Pará as argilas são abundantes e sua extração ocorre de forma intensiva, sendo geralmente empregadas na fabricação de artefatos cerâmicos. A utilização de argilas modificadas como adsorventes na remediação de água contaminada tem sido objeto de diversas pesquisas. Neste trabalho foi estudada uma argila caulinitica sua caracterização e sua aplicação como adsorvente na forma “in natura” tratada termicamente na adsorção de BTX e após a modificação de sua superfície por surfactante catônico (HDTMA_Br), como adsorvente de oxianions de cromo hexavalente. A argila proveniente do Distrito de Icoarací (PA) foi classificada por peneiramento, conforme a (NBR 7181). As frações “in natura” (FR-NAT) e modificadas (FR-ORG) e (FR-TR), partículas menores do que 44 μm foram submetidas às análises: difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X, ATG/ATD, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), determinação da área superficial (S_{BET}), porosimetria de mercúrio, CTC e pH_{PCZ} . Na composição do material argiloso identificaram-se: quartzo, caulinita e illita / muscovita; SiO_2 (59,6%) e Al_2O_3 (17,5%). Os valores das propriedades: S_{BET} de 21,8 m^2/g ; distribuição de tamanho de poros na região de mesoporos e macroporos; CTC de 17 (meq/100g) e valor do pH_{PCZ} igual a 4,3. As análises de ATG/ATD das amostras de argilas organofilizadas mostraram que houve o carregamento da superfície da argila pelo surfactante (HDTMA-Br). Amostras de argila natural e modificada termicamente não apresentaram afinidade pelos compostos orgânicos (BTX). No estudo de adsorção de cromo hexavalente foi utilizado um planejamento fatorial (DCCR) utilizando como variáveis pH e concentrações de surfactante. A adsorção de cromo hexavalente pela argila natural não foi satisfatória, porém a argila modificada quimicamente atingiu valores satisfatórios. A partir da análise estatística dos dados de adsorção, somente a concentração de surfactante catônico produziu efeitos estatisticamente significativos na remoção do adsorbato.

ABSTRACT

Clays have a high technical-economic viability for diverse industrial applications. In certain regions of State of Pará, clays are abundant and their extraction occurs intensively, usually used in manufactures of ceramic artifacts. The use of modified clays as adsorbents in the remediation of contaminated water has been the subject of several studies. In this work, a kaolinite characterization and its application as adsorbent in the form "in natura" heat treated in the adsorption of BTX and after modification of its surface by catônico surfactant (HDTMA-Br) was studied, as adsorbent of hexavalent chromium oxyanions. In the study of adsorption of chromium (VI) a factorial design (DCCR) was used, applying variables such as pH and concentrations of surfactant. The clay from Icoaraci District (PA) was classified by sieving, as (NBR 7181). Fractions "in natura" (FR-NAT) and modified (FR-ORG) and (FR-TR), with particles smaller than 44 μm and the modified materials were submitted to analysis: x-ray diffraction (XRD), x-ray fluorescence, ATG/DTA, electron microscopy (SEM), determination of surface area (S_{BET}), mercury porosimetry, CTC and pH (pcz). The composition of the clay material were identified: quartz, kaolinite and illite/muscovite (I/M); SiO_2 (59.6%) and Al_2O_3 (17.5%). The property values of: 21.8 S_{BET} m^2/g ; pore size distribution in the mesopore and macropore region; CTC 17 (meq/100 g) and pH_{PCZ} value equal to 4.3. The analyzes of ATG/DTA samples of organoclays showed that there was loading the clay surface by surfactant (HDTMA-Br). Samples thermally modified natural clay and showed no affinity for organic compounds (BTX). In the study of the adsorption of hexavalent chromium, a factorial design (CCRD) based on pH and concentration of surfactant was used. The adsorption of hexavalent chromium by natural clay was not satisfactory, but the chemically modified clay reached satisfactory values. From the statistical analysis of the adsorption data, only the concentration of cationic surfactant produced statistically significant effects in removing the adsorbate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 3.1 – Padrões de Lançamentos de Efuentes	20
Quadro 3.2 - Principais grupos de argilominerais.....	22
Desenho 3.1 - Estrutura da caulinita.....	23
Desenho 3.2 - Estrutura da Esmectita.....	24
Desenho 3.3 - Estrutura da Illita.....	25
Desenho 3.4 - Partícula com íons que constituem a dupla camada iônica.....	27
Quadro 3.3 - Classificação Garnulométrica ABNT.....	28
Desenho 3.5 - Camada Micelar na superfície do argilomineral.....	34
Desenho 3.6 - Modelo para o carregamento de superfície.....	34
Foto 4.1 – Localização da Argila.....	38
Esquema 4.1 - Tratamentos nas diferentes frações do material argiloso.....	40
Gráfico 5.1 – Percentagem retida de material da amostra de argila.....	51
Gráfico 5.2 - Classificação granulométrica por tamanho de partícula.....	51
Gráfico 5.3 - Difratograma da amostra (FR-NAT).....	52
Gráfico 5.4 - Comparação entre Difratogramas da amostra (FR-TR) e (FR-NAT).....	54
Gráfico 5.5 - Difratograma da amostra <i>Tratada quimicamente</i> (FR-ORG).....	54
Imagem 5.1 – Micrografia1 (aumentado 500X) para a amostra (FR-NAT).....	57
Imagem 5.2 – Micrografia2 (aumentado 5000X) para a amostra (FR-NAT).....	57
Imagem 5.3 – Micrografia3 (aumentado 500X) para a amostra (FR-TR).....	58
Imagem 5.4 – Micrografia4 (aumentado 5000X) para a amostra (FR-TR).....	58
Gráfico 5.6 - Análise térmica da amostra de argila (FR-NAT).....	59
Gráfico 5.7 - Análise térmica da amostra de argila tratada termicamente (FR-TR).....	60
Gráfico 5.8 - Análise térmica (ATG) da amostra de argila tratada quimicamente (FRORG).....	61
Gráfico 5.9 - Análise térmica (ATD) da amostra de argila tratada quimicamente (FR-ORG).....	61
Gráfico 5.10 - Incremento de intrusão vs diâmetro de poros.....	65
Gráfico 5.11 - Ponto de carga zero (pH_{ZPC}) para a argila (FR-NAT) por Titulação potenciométrica	65
Gráfico 5.12 - Ponto de carga zero (pH_{ZPC}) para a amostra de referência (caulim puro)....	66
Gráfico 5.13 - Ponto de carga zero (pH_{ZPC}) para a argila (FR-NAT) por técnica de Imersão.....	67

Gráfico 5.14 - Ponto de Carga Zero (pH_{ZPC}) para argila (FR-ORG) por titulação potenciométrica	68
Gráfico 5.15 - Diagrama de Pareto para ($R\%$).....	74
Gráfico 5.16 – Distribuição de resíduos.....	75
Gráfico 5.17 – Superfície de resposta.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Determinações analíticas utilizadas na caracterização de amostras de argila.....	40
Tabela 4.2 - Metodologias analíticas utilizadas na caracterização de amostras de argila.....	41
Tabela 4.3 - Concentração do surfactante calculada pela CTC e a equivalência em CMC.....	47
Tabela 4.4 - Matriz do (DCCR), variáveis codificadas.....	49
Tabela 4.5 - Valores das variáveis independentes e níveis empregados no planejamento estatístico (DCCR).....	49
Tabela 5.1 – Análises Químicas Quantitativas Obtidas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X em percentagem (%) de Óxidos.....	55
Tabela 5.2 – Propriedades Físicas da Argila.....	64
Tabela 5.3 - Capacidade de Troca Catiônica das argilas.....	69
Tabela 5.4 – Adsorção de BTX por FR-NAT em Ambiente Fechado.....	70
Tabela 5.5 – Adsorção de BTX por FR-TR em Ambiente Fechado.....	70
Tabela 5.6 – Matriz de experimentos do DCCR.....	71
Tabela 5.7 - Efeitos principais e de interações para a resposta (% R).....	72
Tab 5.8 - Análise de Variância (ANOVA) para a remoção de cromo.....	73
Tabela 5.9 – Coeficientes de regressão para o modelo proposto.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Analysis of variance
ATD	Análise Térmica Diferencial
BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CMC	Capacidade Micelar Critica
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DCCR	Delineamento Estatístico Composto Central Rotacional
dDMS	Diâmetro médio de Sauter
DRX	Difração de Raios-X
EPA	Environmental Protection Agency
GC-DIC	Cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama
HDTMA-Br	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
ATG	Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

(CS)LxpH(L)	Combinação binaria
B	Constante de Langmuir (L/mg)
C_0	Concentração inicial na fase líquida (mg/L)
C_a	Concentrações de ácido (mol/L)
C_b	Concentrações de base (mol/L)
C_e	Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L)
CS	Concentração do Surfactante
CS (L)	Concentração do Surfactante associado ao modelo Linear
CS (Q)	Concentração do Surfactante associado ao modelo Quadrático
D	Distância basal (nm)
f	Fator de conversão do ácido
F	Distribuição F de Fisher
FR	Fração da amostra utilizada
FR-NAT	Fração “in natura”
FR-TR	Fração Tratada termicamente
FR-ORG	Fração Tratada quimicamente (organofilizada)
GC-DIC	Cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama
GL	Grau de Liberdade
k_F	Constantes de Freundlich
M	Massa da amostra (g)
meq/100 g	Miliequivalente/100g de argila
n	Constantes de Freundlich
N	Normalidade do ácido clorídrico (0,1 N)
p	Probabilidade de significância
pH(L)	pH associado ao modelo Linear
pH(Q)	pH associado ao modelo Quadrático
pH_{PZC}	pH de ponto de carga zero
Q	Carga superficial do sólido (mol/g)
q	Diferença entre os níveis sucessivos das variáveis do DCCR
q_e	Quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg/g)
q_m	Quantidade máxima adsorvida na monocamada (mg/g)
R	Constante dos gases
R (%)	Remoção percentual
R^2	Coefficiente de determinação
R_L	Fator de separação
S_{BET}	Área superficial pelo método BET (mol/g.m ²)
T	Temperatura
V_{HCl}	Volume de HCl gasto na titulação (ml)
x_i	Numero codificado do DCCR
X_i	Valor real dos níveis do DCCR
X	Média dos níveis do DCCR
β	Constante associada a energia livre de adsorção (mol ² /J ²)
E	Potencial de Polanyi
Θ	Ângulo de difração (graus)
$\epsilon_{particula}$	Porosidade da partícula
λ	Comprimento de onda do raio-X (nm)
$\rho_{Aparente}$	Massa especifica aparente
ρ_{Real}	Massa especifica real

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. REVISÃO	19
3.1 CONTAMINANTES AMBIENTAIS	19
3.3.1 Compostos Orgânicos (BTX)	19
3.3.2 Metais pesados	20
3.2 ARGILAS	21
3.2.1 Caulinita	22
3.2.2 Esmectitas	23
3.2.3 Illita	24
3.2.4 Propriedades Gerais das Argilas	25
3.2.4.1 Granulometria	25
3.2.4.2 Plasticidade	25
3.2.4.3 Capacidade de Troca Catiônica.....	26
3.2.4.4 Carga Superficial.....	26
3.2.4.5 Superfície Especifica	28
3.2.5 Técnicas de Análise e Caracterização de Argilas	28
3.2.5.1 Análise Granulométrica	28
3.2.5.2 Difração de Raios-X (DRX)	29
3.2.5.3 Análises Térmicas: ATG/ATD	29
3.2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.2.5.5 Fluorescência de Raios-X.....	29
3.2.5.6 Fisissorção de Nitrogênio (método de BET)	30
3.2.5.7 Porosimetria de Mercúrio	30
3.2.5.8 Picnometria a gás Hélio	30
3.2.5.9 Densidade de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	30
3.2.5.10 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	31
3.3 ADSORÇÃO E A UTILIZAÇÃO DE ARGILA E ARGILOMINERAIS COMO ADSORVENTES	31
3.3.1 Modificação Química de Argilas (Organofilização)	33
3.3.2 Tratamentos Térmicos	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	38
4.1.1 Localização da região de lavra da argila	38
4.1.2 Equipamentos	39

4.2 TRATAMENTO PRELIMINAR DA ARGILA NO LABORATÓRIO	39
4.3 DISTRIBUIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	39
4.4 CARACTERIZAÇÃO.....	40
4.4.1 Composição Mineralógica, Análise Química Quantitativa e Estrutura	
Morfológica	42
4.4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	42
4.4.1.2 Fluorescência de Raios-X	42
4.4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.4.2 Análises Térmicas	42
4.4.2.1 ATG/ATD	42
4.4.3 Propriedades Físicas	43
4.4.3.1 Fisissorção de Nitrogênio (método de BET)	43
4.4.3.2 Porosimetria de Mercúrio	43
4.4.3.3 Picnometria a gás Hélio	43
4.4.3 Propriedades Químicas	43
4.4.3.1 Ponto de Carga Zero (pH _{ZPC}) pelo Método de Titulação Potenciométrica	44
4.4.3.2 Ponto de Carga Zero (pHZPC) pelo Método de Imersão.	44
4.4.3.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	45
4.5 TRATAMENTO TÉRMICO E ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA	46
4.5.1 Tratamento Térmico	46
4.5.1 Organofilização	46
4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	47
4.6.1 Adsorção de Compostos Orgânicos por Argila “in natura” e Tratada	
Termicamente (teste de afinidade)	47
4.6.1 Adsorção de Oxiânion (Cromo hexavalente) Argila “in natura” e Tratada	
Quimicamente (teste de afinidade)	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	51
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA	52
5.2.1 Composição Mineralógica, Análise Química Quantitativa e Estrutura	
Morfológica	52
5.2.1.1 Composição Mineralógica por Difração de Raios-X (DRX).....	52
5.2.1.2 Análise Química Quantitativa por Fluorescência de Raios-X.....	55
5.2.1.3 Estrutura Morfológica e Composição Química por MEV	56
5.2.2 Análises Térmicas	59
5.2.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)	59
5.2.3 Propriedades Físicas	63
5.2.3.1 Fisissorção de Nitrogênio (método de BET)	63

5.2.3.2 Densidade e Porosimetria de Mercúrio	64
5.2.4 Propriedades Químicas	65
5.2.4.1 Ponto de Carga Zero (pHZPC).....	65
5.2.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	69
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	70
5.3.1 Ensaios de Adsorção de Compostos Orgânicos BTX (afinidade) para a Amostra de Argila (FR-NAT) e (FR-TR).....	70
5.3.2 Ensaios de Adsorção de Cromo hexavalente para a Amostra de Argila (FR- NAT) e (FR-ORG).....	71
6 CONCLUSÃO	77
REFERENCIAS.....	78

1. INTRODUÇÃO

No estado do Pará ocorre extração intensiva de argila utilizada, principalmente na produção de cerâmica vermelha, um dos segmentos econômicos mais importantes. Em Icoaraci (PA) a argila é a matéria-prima de um dos principais polos de produção de cerâmica artesanal do Pará (Oliveira 2009). Contudo, em função do tradicionalismo local, a argila continua sendo explorada de forma desordenada para abastecer parte dos artesãos, que ainda utilizam a matéria-prima dessa região e uma grande parte tem sido utilizada para outras finalidades, comercializada por um custo baixíssimo.

As argilas têm uso crescente em inumeráveis aplicações, como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, entre outros. A adsorção de substâncias tóxicas por argilominerais tem sido estudada por alguns pesquisadores (GALINDO *et al.*, 2013; SANTOS, 2011; AMARAL *et al.*, 2010 e JIANG *et al.*, 2010). A aplicação industrial depende da composição e das propriedades do argilomineral. O interesse tecnológico com relação à utilização de argilas deve-se à disponibilidade desse material e ao seu baixo custo (AMARAL *et al.*, 2010; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009; PAIVA *et al.*, 2008).

Segundo Gupta (2012), o potencial de utilização de argila como adsorvente na área ambiental (adsorção de contaminantes prioritários) é influenciado por fatores como área superficial, capacidade de troca catiônica, composição química e interações de superfície. A caracterização das propriedades de superfície desses materiais é um tema importante na tecnologia de adsorção, pois, pode prever a sua eficiência como adsorvente. As análises podem sugerir se o material vai apresentar efeitos positivos ou negativos sobre o processo de adsorção, além de estabelecer a afinidade com o tipo de adsorbato (MAHMOUD *et al.*, 2012).

Cada tipo de aplicação industrial demanda materiais com características específicas, que só podem ser atendidas pela seleção criteriosa das matérias-primas extraídas pelas indústrias mineradoras e pela sua purificação e beneficiamento adequado e diversos processos físicos e químicos podem ser utilizados no beneficiamento de argilas, como troca iônica, adsorção ou interações íon-dipolo, carregamento da superfície por surfactantes catiônicos, ativação ácida, pilarização, desidroxilação, calcinação, entre outros (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

Geralmente, as argilas utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as do tipo esmectitas, principalmente devido à sua alta capacidade de troca catiônica e elevada área superficial (PAIVA *et al.*, 2008). Usualmente, a literatura não se refere à argila caulinitica como matéria-prima para a obtenção de argila organofílica, pois estas não reúnem as mesmas características que tornam as argilas esmectitas apropriadas à organofilização. Na região norte do Brasil há uma grande disponibilidade de argilas naturais cauliniticas e por isso a proposta de utilização desses materiais como adsorvente na forma “in natura” ou após beneficiamento (processos de purificação, e tratamentos de superfície), para a aplicação em remediação ambiental, particularmente a adsorção de contaminantes tóxicos (inorgânicos e orgânicos) é uma forma de agregar valor ao recurso natural e desenvolver novas aplicações para esses materiais. As argilas organofílicas são matérias-primas, que têm elevado valor agregado e são utilizadas em inúmeras aplicações industriais. A maior parte da argila organofílica adquirida no mercado nacional é importada. Sua produção industrial é pequena no Brasil, contando com a atuação de poucas empresas, que atualmente fornecem argilas organofílicas para os mercados de tintas, graxas e resinas de poliéster. Assim, o desenvolvimento tecnológico da fabricação de argilas organofílicas em escala industrial é economicamente interessante para o Brasil. Processos e tensoativos alternativos para a produção de argilas organofílicas estão protegidos por patentes no Brasil (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

Desta forma, este trabalho tem a proposta de estudar a argila caulinitica do Distrito de Icoaraci, Estado do Pará a sua composição mineralógica e química, as suas propriedades estruturais e de superfície e a sua aplicação como material adsorvente.

Na caracterização da argila, foram empregadas metodologias padronizadas na determinação da classificação granulométrica, composição mineralógica e química, propriedades estruturais e de superfície. Nos estudos de adsorção, a argila “in natura” e tratada termicamente foi utilizada na adsorção de compostos orgânicos (BTX), contaminantes ambientais de águas superficiais e subterrâneas, cuja ocorrência é atribuída ao lançamento de águas residuárias industriais e, principalmente a partir de vazamentos de gasolina dos postos de combustíveis. A argila “in natura” foi submetida à organofilização por metodologia similar àquela empregada na obtenção de argilas esmectitas organofílicas. A argila tratada foi empregada em ensaios de adsorção de oxianions de cromo hexavalente, que são introduzidos no meio aquoso a partir do lançamento de águas residuárias de processos industriais, como produção de papel,

galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro-cromo, produção de tintas, pigmentos e vernizes, entre outros.

Os adsorbatos, orgânicos e inorgânicos empregados nos estudos de adsorção, são considerados prioritários e suas concentrações em águas naturais são controladas por legislação vigente no país. Portanto, tornou-se importante o desenvolvimento de estudos de novas alternativas de processo para redução do impacto ambiental associado aos compostos orgânicos lançados no lençol freático, principalmente a partir de vazamentos de gasolina dos postos de combustíveis e aos metais pesados usados na indústria, como apresentado neste trabalho, cujo foco envolve a caracterização do argilomineral em estudo e a avaliação da remoção de (BTX) e de oxianions de cobre (VI) em argila caulinita “in natura” e após tratamento químico por organofilização, usando um sistema de adsorção monocomponente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar e estudar a aplicação de argila caulinitica, “in natura” e tratada, como material adsorvente de contaminantes de águas naturais, orgânicos e inorgânicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a distribuição granulométrica e a classificação da argila *in natura*, segundo as normas NBR 7181 e NBR 6502;
- Determinar a composição mineralógica, análise química quantitativa e estrutura morfológica das argilas (*in natura* e tratada);
- Determinar as propriedades físicas (estruturais) e químicas (superfície) das argilas (*in natura* e tratada);
- Estudar a adsorção de compostos orgânicos (BTX) por argilas (*in natura* e tratada termicamente) a partir de correntes líquidas;
- Estudar a organofilização da argila caulinitica;
- Estudar a adsorção de oxiânions de cromo hexavalente por argilas organofilizadas a partir de correntes líquidas.

3. REVISÃO

3.1 CONTAMINANTES AMBIENTAIS

3.3.1 Compostos Orgânicos (BTX)

Acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos de gasolina nos postos de combustíveis é significativo, principalmente pelo surgimento de falhas na estrutura, corrosão ou transbordamentos dos tanques de armazenamentos. Os constituintes da gasolina, de maior importância do ponto de vista ambiental, são os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno e xileno (BTX), pois além da sua toxicidade, estes compostos têm maior solubilidade em água, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático (CORSEUIL, 1996). Segundo a classificação do IARC (*Internation Agency for Researchon Cancer*), dentre os compostos BTX, o benzeno é o mais tóxico, pois se trata de uma substância carcinogênica.

Considerando a elevada toxicidade desses compostos, a legislação mundial tem se tornado cada vez mais restritiva, a agência de proteção ambiental norte-americana (EPA), por exemplo, estabelece os limites máximos para a concentração de benzeno em água potável de 5 µg/L, enquanto no Brasil, a resolução nº 1469/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011) estabelece os valores máximos permitidos para que a água seja considerada potável de: 5, 170, 300 µg/L para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente.

No Brasil, apesar de não existir legislação nacional específica para contaminação de solos e águas subterrâneas, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), do estado de São Paulo na Resolução 396/2008 (CETESB, 2005), estabelece valores orientadores para a proteção da qualidade de solos e das águas subterrâneas, a qual recomenda o limite de 5 µg/L de benzeno, 170 µg/L para tolueno, 300 µg/L para xileno. Além disso, recentemente o mesmo órgão publicou a resolução 430/2011 (BRASIL, 2011), que estabelece padrões de lançamento de efluentes industriais, cujos valores limites dos BTX são de 1,2 mg/L (benzeno e tolueno) e 1,6 mg/L (xileno).

Diversas tecnologias de tratamento são utilizadas para remediação de águas subterrâneas impactadas com hidrocarbonetos do petróleo, podendo ser classificadas em ativas e passivas, esta última, é a que não apresenta intervenção do homem, como a atenuação natural monitorada (NUNES e CORSEUIL, 2007).

As principais técnicas de remediação ativas são: barreira hidráulica, *pump-and-treat*, extração multifásica, oxidação química, extração de vapores do solo, *airsparging*,

airstripping, biorremediação, *soil flushing*, bioaeração ou *bioventing*, oxidação, adsorção e fitorremediação (LIN e HUANG, 1999; COUTINHO e GOMES 2007).

No entanto, a escolha da melhor técnica depende de características como o local contaminado, a legislação vigente, custos, interações dos contaminantes com o meio e tempo para a remediação (KHAN e HUSAIN, 2004). Uma alternativa viável para remover os BTX de soluções aquosas é pelo processo de adsorção, pois além de remover esses compostos da água, se torna possível recupera-los (DAIFULLAH e GIRGIS, 2003).

Devido, possuírem elevado potencial de adsorção, as argilas apresentam alta viabilidade técnico-econômica, que, associado à sua disponibilidade abundante na natureza, as tornam adsorventes de baixo custo (AMARAL, *et al.*, 2010).

3.3.2 Metais pesados

A poluição ambiental por metais pesados é atualmente uma importante preocupação, especialmente em águas residuais, tornando-se um problema de saúde pública, devido à sua natureza não biodegradável e persistente (JIANG *et al.*, 2010). Os maiores geradores de resíduos contendo metais pesados são a indústria de mineração, os curtumes, o processamento de baterias, as fábricas de pesticidas, de tintas e pigmentos (OUBAGARANADIN *et al.*, 2010).

Segundo Lima *et al.*, (2012), a presença destes metais nos efluentes industriais tem fácil assimilação na cadeia alimentar, acumulando-se no ecossistema e apresentando riscos à saúde humana. A ingestão de metais pesados leva a vários riscos à saúde de seres humanos. Alguns dos sinais gerais, que são associados à toxicidade causada por metais como o cádmio, chumbo, arsênico, mercúrio, zinco, cobre e alumínio são os envenenamentos, as desordens gastrointestinais, a diarreia, a estomatite, o tremor, a hemoglobinúria, a ataxia, a paralisia, os vômitos, as convulsões e a depressão (LIMA *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2010). No Brasil o CONAMA estabelece padrões de lançamento de efluentes industriais (Quadro 3.1), segundo a resolução 430/2011 (BRASIL, 2011).

Quadro 3.1 - Padrões de Lançamento de Efluentes

Contaminante	Valor Máximo Permitido VMP (mg/L)
Chumbo total	0,5

Cádmio total	0,2
Cobre dissolvido	1
Cromo hexavalente	0,1
Mercúrio total	0,01
Zinco total	5

Fonte: BRASIL, 2011.

A remoção de metais pesados de efluentes industriais pode ser realizada por diversos processos, tais como: precipitação por via química, ultrafiltração, osmose reversa, troca iônica, adsorção, dentre outros. O processo de adsorção tem se tornado o método preferido para remoção de metais pesados (Lima *et al.*, 2012).

A adsorção é considerada bastante atraente em termos de eficiência de remoção a partir de soluções aquosas. Embora os produtos disponíveis como carvão ativado e as zeólitas sejam amplamente utilizadas no mercado, a utilização desses materiais adsorventes no processo, ainda é muito oneroso. Assim, existe uma procura crescente por novos adsorventes: eficientes, de baixo custo e disponibilidade (AZOUAOU *et al.*, 2010). As argilas naturais têm sido intensivamente estudadas como materiais adsorventes no tratamento de águas contaminadas por metais pesados, por reunirem tais características.

3.2 ARGILAS

Segundo Titan e Neves (2007), o estado do Pará, localizado no norte do Brasil, possui pequenas indústrias de fabricação de cerâmica vermelha e artesanal que movimentam uma relevante fatia da economia regional. Um dos fatores para a grande quantidade destas indústrias é a abundância de material argiloso às margens do Rio Paracuri no distrito de Icoaraci, além da herança cultural indígena. Os setores do comércio turístico e da construção civil são os principais receptores desses produtos. As argilas dessa região são caracterizadas por possuírem elevadas quantidades de areia e silte comparadas com a do argilomineral. Sua composição é constituída de uma mistura de argilominerais caulinita, illita e esmectita.

Está crescendo o uso de argilas em inúmeras aplicações, como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes decorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. A aplicação industrial depende da composição e propriedades do argilomineral (PAIVA *et al.*, 2008). Segundo

Carvalho *et al.* (2012), estudos são atualmente desenvolvidos pela ciência de novos materiais com o objetivo de criar materiais capazes de atuar com grande eficácia em processos adsorptivos e catalíticos, a partir de materiais naturais como é o caso dos argilominerais (CARVALHO *et al.*, 2012; LI e GALLUS, 2007).

O conceito de argila é bastante amplo, devido aos diversos empregos para os inúmeros casos recorrentes, especialistas da área têm diversas definições para o termo argila. Argilas são materiais naturais refinadas que podem ser encontradas em sedimentos, solos ou rochas (MEIRA, 2001). Segundo Cabral *et al.*, (2009), argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, geralmente inferior a 2 μm e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos.

Os argilominerais são os minerais característicos dos solos argilosos, constituem-se de alumino-silicatos microcristalinos, suas estruturas mineralógicas são camadas formadas por folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina alternadas, das quais podem se reajustar de varias maneiras, dando origem à maioria das estruturas dos argilominerais conhecidos, sendo esta a principal classificação dos argilominerais (SANTOS, 1992), na qual os principais grupos estão listados no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 - Principais grupos de argilominerais

Grupo	Arranjo das camadas	Distância basal (Å)	CTC (meq/100 g)
Caulinita	1:1	7,15	3-15
Esmectita	2:1	11-15	80-150
Ilita	2:1	10	10-40

Fonte: GOMES, 1988; SANTOS, 1989.

3.2.1 Caulinita

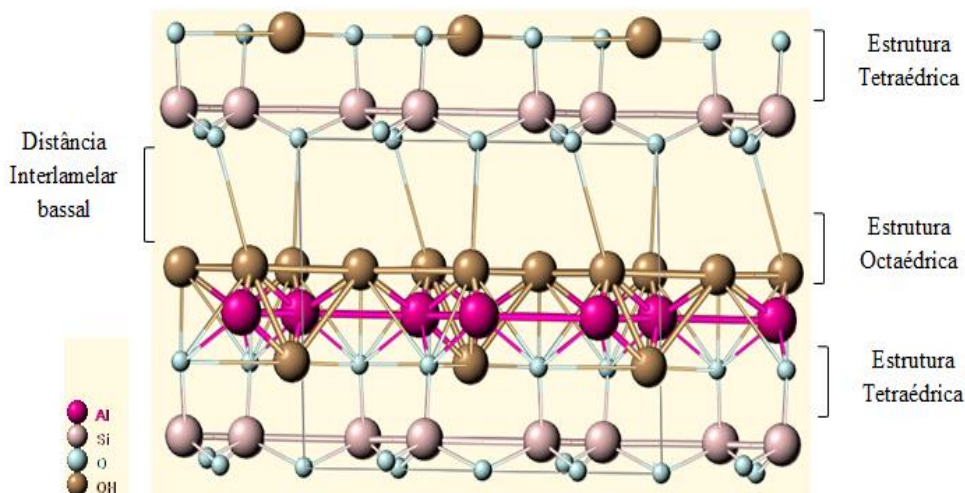
O grupo da caulinita, argilominerais, segundo Gomes (1988), são constituídos por camadas do tipo 1:1 que resultam da combinação de uma folha tetraédrica de SiO_4 com uma folha octaédrica de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, ligadas entre si por átomos de oxigênio e grupos hidroxilas de planos atômicos justapostos (Desenho 3.1).

As caulinitas são usadas intensamente na indústria, suas principais aplicações são como agentes de enchimento e como agente de cobertura no preparo de papel (SILVA, 2001). Além disso, podem ser usadas na produção de cerâmicas e porcelanas e

como material de carga para pinturas, borracha e plásticos. As amplas aplicações industriais da caulinita dependem da habilidade em modificar suas propriedades para outros usos (CARMODY *et al.*, 2005).

De acordo com Santos (1989), a fórmula estrutural da caulinita é representada por $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Desenho 3.1 - Estrutura da caulinita



Fonte: BARTHELMY, 2010.

Para Santos (1989), a distância interplanar ou espaçamento basal da caulinita, indicado por $d(001)$ apresenta o valor de $7,15 \text{ \AA}$ e o segundo espaçamento basal $d(002)$, tem valor de $3,57 \text{ \AA}$ (SANTOS, 1992). Sua estrutura cristalina é eletricamente neutra, não apresentando praticamente substituições estruturais por outros átomos metálicos.

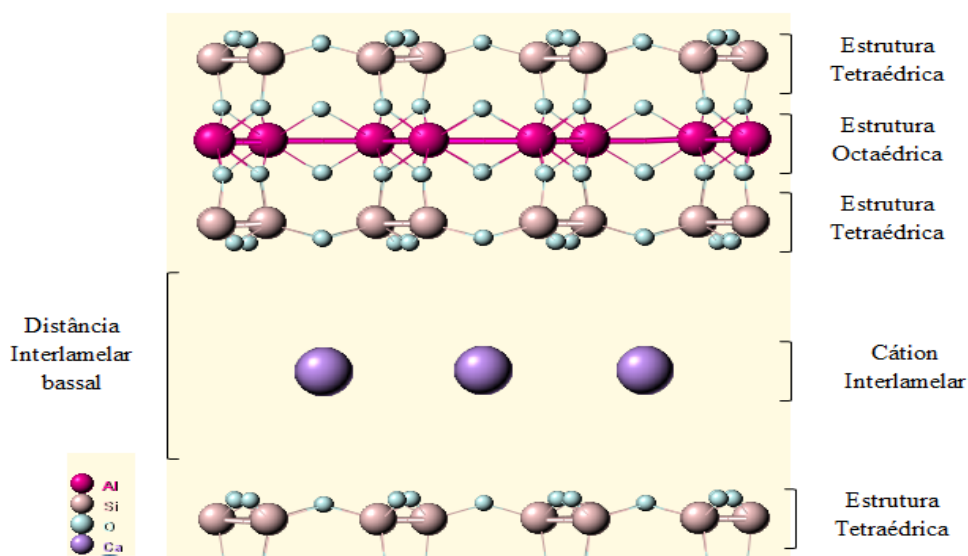
3.2.2 Esmectitas

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ (PAIVA *et al.*, 2008). São constituídos por duas folhas de silicato de tetraedros, com uma folha central de octaedros, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, apresentando camadas do tipo 2:1, como mostra o Desenho 3.2 (SANTOS, 1989).

As esmectitas possuem mais usos industriais que todos os outros tipos de argilas industriais reunidas, sendo um material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos de elevado valor agregado, suas principais aplicações se concentram como: agente catalítico, decorantes, beneficiamento de minerais,

clarificação de águas e bebidas alcoólicas, detergentes, indústrias de cosméticos, farmacêuticas, entre outras (SILVA e FERREIRA, 2008).

Desenho 3.2 - Estrutura da Esmectita



Fonte: BARTHELMY, 2010.

No espaço interlamelar das esmectitas existem moléculas de água coordenando cátions trocáveis (K^+ , Na^+ , Ca^+) e moléculas orgânicas. O espaçamento entre camadas estruturais (camada + material interlamelar) pode variar, sendo 12,5 Å quando o cátion interlamelar é o Na^+ e de 15,5 Å quando é Ca^+ . A estrutura da argila pode ainda expandir quando a água interlamelar é substituída por compostos orgânicos, chegando até 17,5 Å (GOMES, 1988). Assim, segundo Santos (1992), o argilomineral natural não tem distancia interlamelar basal $d(001)$ fixa como tem a caulinita.

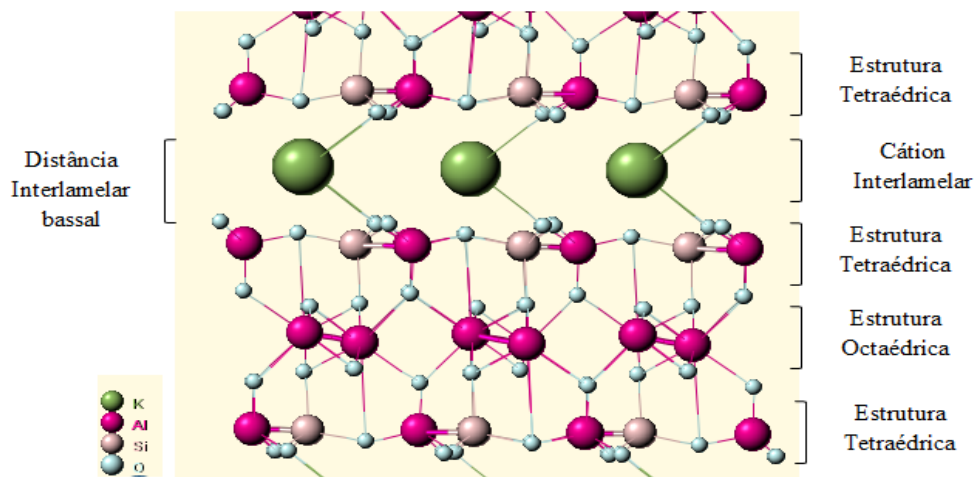
3.2.3 Illita

A illita tem uma estrutura cristalina 2:1, apresenta em sua folha tetraédrica uma substituição maior de alumínio por silício, o que dá uma maior carga à estrutura cristalina, as camadas estão ligadas umas às outras, por ions K^+ (Desenho 3.3). Desta forma, as camadas estruturais são rigidamente ligadas e não expandem, possuindo uma distância interplanar basal fixa de 10,1 Å (SANTOS, 1989; GOMES, 1988).

Os argilominerais do grupo illita são frequentes e possuem estruturas semelhantes as das micas-muscovitas, o que as difere, é a característica de ter uma menor substituição de alumínio no lugar do silício, uma menor carga estrutural e menor

regularidade no empilhamento das camadas. Comumente, a illita ocorre em partículas muito pequenas, de dimensões coloidais e por estar de mistura íntima com outros argilominerais.

Desenho 3.3 - Estrutura da Illita



Fonte: BARTHELMY, 2010.

3.2.4 Propriedades Gerais das Argilas

3.2.4.1 Granulometria

Segundo Meira (2001), os constituintes dos minerais argilosos têm cristais de pequeníssimas dimensões, em regra com diâmetro esférico equivalente inferior a 2 μm . Devido à dimensão dos argilominerais ser muito pequena, em água as argilas produzem suspensões estáveis ou instáveis (desfloculadas ou floculadas). A estabilidade destas suspensões está vinculada a grandeza da carga elétrica negativa intrínseca dos cristais, hábitos cristalinos e a natureza dos cátions trocáveis. A granulometria é uma das características mais importantes dos argilominerais e que governa muitas das suas propriedades (GOMES, 1988).

3.2.4.2 Plasticidade

A plasticidade é a propriedade que se manifesta na deformação das argilas, quando molhadas. Por meio da aplicação de uma tensão externa, mantendo as estruturas que lhe são dadas (GOMES, 1988). Os principais fatores que afetam a plasticidade são a mineralogia, granulometria, forma dos cristais, carga elétrica dos cristais e o estado de defloculação da argila (MEIRA, 2001). Segundo Gomes (1988) esta propriedade

umenta com a diminuição do tamanho das partículas da argila e com a presença de matéria húmica.

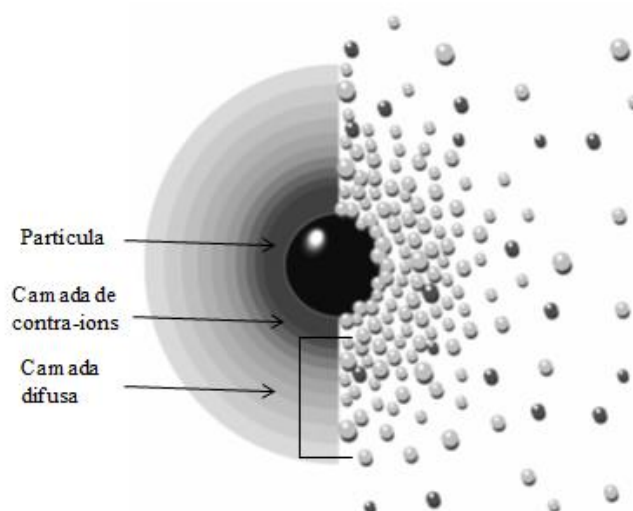
3.2.4.3 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade que as argilas possuem em trocar cátions é devido à presença de íons fixados na superfície externa de suas partículas ou nos espaços interlamelares, que podem ser trocados por outros íons através de reações químicas estequiométricas, sem que haja modificação em sua estrutura cristalina (MEIRA, 2001). Segundo Santos (1992), a CTC é uma importante propriedade dos argilominerais, pois, os íons permutáveis influenciam diretamente nas suas propriedades físico-químicas e aplicações tecnológicas. A capacidade de troca catiônica nos argilominerais varia de 80 a 150 meq/100g na montmorilonita, de 3 a 15 meq/100 g na caulinita, de 10 a 40 meq/100g na illita e de 100 a 150 meq/100 g na vermiculita. Também a matéria orgânica contida nas argilas pode ter uma capacidade de troca catiônica elevada da ordem de até 300 meq por 100 g (GOMES, 1988).

3.2.4.4 Carga Superficial

Em uma suspensão argila-água, as partículas sólidas desenvolvem cargas na interface sólido-líquido, devido à dissociação ou a adsorção de íons da solução (AVENA e DE PAULI, 1998; AMMANN, 2003). Então, forma-se um potencial elétrico na superfície das partículas, que atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária (contra-íons) presentes na solução. Devido às suas dimensões finitas, uma dupla camada iônica de sinais opostos é formada, uma na superfície da partícula e outra difusa no solvente (Desenho 3.4). A diferença de potencial entre essas duas camadas é denominado *potencia zeta* (REED, 1995; SANTOS, 1989). O *ponto de carga zero* (PZC) é o valor de pH, no qual as cargas da superfície de uma argila ou de um sólido se encontram equilibradas (GUPTA, 2012).

Desenho 3.4 - Partícula com íons que constituem a dupla camada iônica



Fonte: REED, 1995.

A estimativa do ponto de carga zero (pH_{PZC}) determina propriedades importantes do sólido para a sua aplicação como adsorvente (GUPTA, 2012; FIOL, 2008). O valor do pH_{PCZ} determina a afinidade da superfície do sólido por espécies iônicas, especialmente surfactantes e polieletrólitos, que são amplamente utilizados para modificar as propriedades de superfície de argilas. Este possibilita prever o efeito do pH sobre os fenômenos e processos envolvendo a adsorção (KOSMULSKI, 2002).

Segundo Gupta (2012), a maioria das interações superficiais, que ocorrem na superfície da argila envolvem reações de transferência de carga; desta forma, as argilas podem apresentar carga líquida positiva, negativa ou neutra; cada mineral de argila tem propriedades específicas que determinam como, quando e a quantidade de carga que vai ser transferida. Ribeiro *et al.*, (2011) cita, que a carga de superficial e o pH_{PZC} da argila variam diretamente com a proporção dos constituintes minerais e orgânicos do solo. Os óxidos de ferro e de alumínio contribuem para o aumento das cargas positivas e do pH_{PZC} , enquanto a matéria orgânica e argilominerais silicatados, como a caulinita, aumentam as cargas negativas e reduzem o pH_{PZC} . Além disso, tais grandezas, também podem ser influenciadas pela introdução de cátions, ânions e moléculas do meio aquoso.

Delavi (2011) estudou a superfície de argilas e sua caracterização química e relacionou com suas propriedades em suspensões aquosas, observou que os argilominerais de caulinita e ilita apresentaram valores de pH_{PCZ} entre (5 e 6).

3.2.4.5 Superfície Específica

A superfície específica de uma argila é definida como a área da superfície externa mais a área da superfície interna das partículas constituintes, por unidade de massa, expressa em m^2/g . As argilas do tipo esmectita apresentam elevada área específica com relação à massa de argila (em torno de $800m^2/g$), devido a sua forma cristalográfica em camadas e o pequeno diâmetro de poros (SANTOS, 1992).

A área superficial específica de uma argila pode ser influenciada pela presença de matéria orgânica. Podendo variar também com a estrutura cristalina. Para argila caulinita que apresenta elevada cristalinidade, os valores são em torno de $15 m^2/g$ e para argilas cuja caulinita apresenta baixa cristalinidade atinge valores de $50 m^2/g$ (GOMES, 1988).

3.2.5 Técnicas de Análise e Caracterização de Argilas

Para a caracterização da argila são empregadas técnicas que fornecem informações, que possibilitam conhecer a viabilidade de suas propriedades para obtenção do material como adsorvente. A seguir são citados os métodos analíticos, que são utilizados na caracterização de materiais argilosos.

3.2.5.1 Análise Granulométrica

O ensaio de análise granulométrica do solo está normalizado pela NBR 7181 (ABNT, 1984). A separação dos sólidos, de um solo, em diversas frações é o objetivo do peneiramento, para tal, utiliza-se uma série de peneiras de abertura de malhas conhecidas, determinando-se a percentagem em peso retida ou passante em cada peneira. A classificação granulométrica das partículas e segundo seus diâmetros equivalentes, é normatizada pela NBR 6502 (ABNT, 1995), de acordo com o tamanho de suas partículas em (mm): areia grossa, areia média, areia fina, silte e argila (Quadro 3.3).

Quadro 3.3 - Classificação Granulométrica ABNT

ABNT Diâmetro (mm)

Areia			Silte	Argila
G	M	F		
2,0	0,6	0,2	0,06	0,0002

0

Fonte: SANTOS, 1989.

3.2.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X é a técnica mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais argilosos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERS *et al.*, 2002). As distâncias basais, calculadas pela Equação (3.1) referente a lei de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.1)$$

Onde: n = número inteiro positivo (geralmente igual a 1); λ = comprimento de onda do raio-X (nm); d = distância basal (nm); θ = ângulo de difração (graus).

3.2.5.3 Análises Térmicas: (ATG/ATD)

A análise termogravimétrica permite determinar a perda ou ganho de massa durante o aquecimento com programação de temperatura. Coloca-se a amostra (em poucas μg) em um cadinho, passando um fluxo de gás inerte (nitrogênio é o padrão) e acompanhando a perda de massa em μg com uma microbalança sensível. Permite determinar variações térmicas durante o aquecimento, indicando mudanças de fases que ocorrem em diferentes temperaturas (SCHMAL, 2011).

3.2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para fornecer imagens detalhadas com aumentos de até 300.000 vezes, sendo possível caracterizar materiais de acordo com sua morfologia e sua organização microestrutural. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no sólido, sob condições de vácuo. Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos (DUARTE, 2003).

3.2.5.5 Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia por Fluorescência de Raios X é uma técnica quali-quantitativa da composição química das amostras, baseada nas medidas das intensidades dos raios X

característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando são excitados pelos feixes de raios X (BRISOLA e FERNANDES, 2008).

3.2.5.6 Fisissorção de Nitrogênio (método de BET)

A medida da área específica é importante porque permite avaliar transformações estruturais ocorridas em processos de modificação dos materiais porosos, é geralmente obtida a partir do método BET (*Brunauer, Emmett e Teller*), na qual, a obtenção da medida da área específica é baseada na análise de isotermas de adsorção-dessorção na temperatura de nitrogênio líquido, o que permite o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho dos poros com a área específica (PAIVA *et al.*, 2008).

3.2.5.7 Porosimetria de Mercúrio

A técnica se baseia no fato de que o mercúrio não molha a superfície dos sólidos quando mantidos em contato. Onde o mercúrio é intrudido nos poros do sólido, através da aplicação contínua de pressão sobre o líquido, até o total preenchimento do volume de poros (MASCARENHA *et al.*, 2008). É possível obter dados de distribuição de tamanhos de poros, diâmetro médio e densidade aparente da amostra. Dependendo da distribuição do diâmetro de poros, os sólidos podem ser classificados segundo a IUPAC (1994) como microporos: ($d < 2\text{nm}$), mesoporos: ($20 < d < 50\text{ nm}$) e macroporos: ($d > 50\text{ nm}$).

3.2.5.8 Picnometria a gás Hélio

O picnômetro a gás determina o volume verdadeiro de sólidos, por variação da pressão de um gás, numa câmara de volume conhecido. Geralmente o gás utilizado é o hélio, por ser leve, inerte e monoatômico, seus átomos adquirem maior velocidade média, se comparados aos de um gás mais pesado nas mesmas condições, conferindo-lhes grande poder de difusão e permitindo que acessem poros e microestruturas não acessíveis para outros gases (OLIVEIRA JR., 2010).

3.2.5.9 Densidade de Carga Zero (pH_{PCZ})

O (pH_{zpc}) é determinado de acordo com a complexação superficial segundo o modelo descrito por Stumm (1996) apud Davranche *et al.*, (2003). Este modelo mostra cargas superficiais em sólidos, resultantes de reações entre a superfície e o ácido/base. Estas reações são descritas pelas equações da Lei de Ação das Massas sobre grupos

hidroxilas da superfície e são semelhantes às reações que acontecem em solução com uma simples combinação anfótero. Assim, de acordo com o pH da solução, a superfície dos sólidos é carregada diferentemente e pode se comportar como um trocador aniônico ou catiônico. De acordo com o autor este método pode ser utilizado não somente para sólidos simples, mas também para sólidos naturais de composição heterogênea, como solos e sedimentos.

3.2.5.10 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Esta técnica de caracterização de materiais argilosos corresponde à medida da capacidade que determinados aluminossilicatos tem de adsorver e trocar íons, é geralmente expressa em meq/100 g da argila. A capacidade que as argilas possuem em trocar cátions é devido à presença de íons fixados na superfície externa de suas partículas ou nos espaços interlamelares, que podem ser trocados por outros íons através de reações químicas estequiométricas, sem que haja modificação em sua estrutura cristalina (SANTOS *et al.*, 2011).

3.3 ADSORÇÃO E A UTILIZAÇÃO DE ARGILA E ARGILOMINERAIS COMO ADSORVENTES

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. A operação de adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos (RUTHVEN, 1984).

Adsorção é um processo de transferência de massa, baseada na capacidade que certos sólidos (adsorventes) possuem em concentrar na sua superfície, determinadas substâncias (adsorbatos) existentes em soluções líquida ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções, de acordo com sua seletividade (GOMIDE, 1988).

Segundo Ciola (1981), a adsorção é um fenômeno espontâneo, no qual ocorre uma diminuição na entropia do sistema e da energia livre superficial (ΔG°).

Dependendo da força de interação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas, o processo pode ser classificado como um processo físico ou químico.

A adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals ocorre por forças de baixa interação entre as moléculas. É um processo rápido e reversível, onde geralmente se observa a formação de várias camadas de moléculas adsorvidas, sobre a superfície do adsorvente (DABROWSKI, 2001; TEIXEIRA *et al.*, 2001). Na adsorção química, de acordo com Fogler (2002), os átomos ou moléculas adsorvidos são presos à superfície por forças de valência do mesmo tipo das ligações moleculares, como resultado, a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida é perturbada significativamente, tornando-a extremamente reativa, além de tornar o processo irreversível.

Os fatores que afetam o processo de adsorção são: a natureza do adsorvente, a natureza do adsorbato que depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade das espécies, acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem: a temperatura, polaridade do solvente (quando aplicável), velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas, concentração inicial, pH (fase líquida) e a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção (CIOLA, 1981).

Nas últimas décadas, o processo de adsorção, tornou-se um dos métodos mais utilizados na remoção de substâncias tóxicas de águas contaminadas e tem sido considerado um método eficiente. Os sistemas de adsorção podem ser descontínuos e contínuos, para baixas concentrações do adsorbato, relativa facilidade de operação, possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente e baixo investimento de capital (GUPTA, 2012).

Para ser utilizado comercialmente, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, custo, entre outros (CLAUDINO, 2003). Existe um grande número de adsorventes comerciais, entre os quais se incluem adsorventes tradicionais como sílica-gel, alumina ativada, carvão ativado e outros, como aluminossilicatos cristalinos (zeólitas), argilas organofílicas e pilarizadas (EVERETT, 2001). No entanto, há diferenças significativas entre estes materiais, levando a importantes diferenças nas propriedades de adsorção e que são de fundamental importância na escolha do adsorvente (COONEY, 1999).

A utilização de argilominerais como adsorventes tem sido bastante estudada e os resultados têm mostrado a importância desses materiais na remoção de substâncias tóxicas presentes em águas (GALINDO *et al.*, 2013; JIANG *et al.*, 2010). Normalmente,

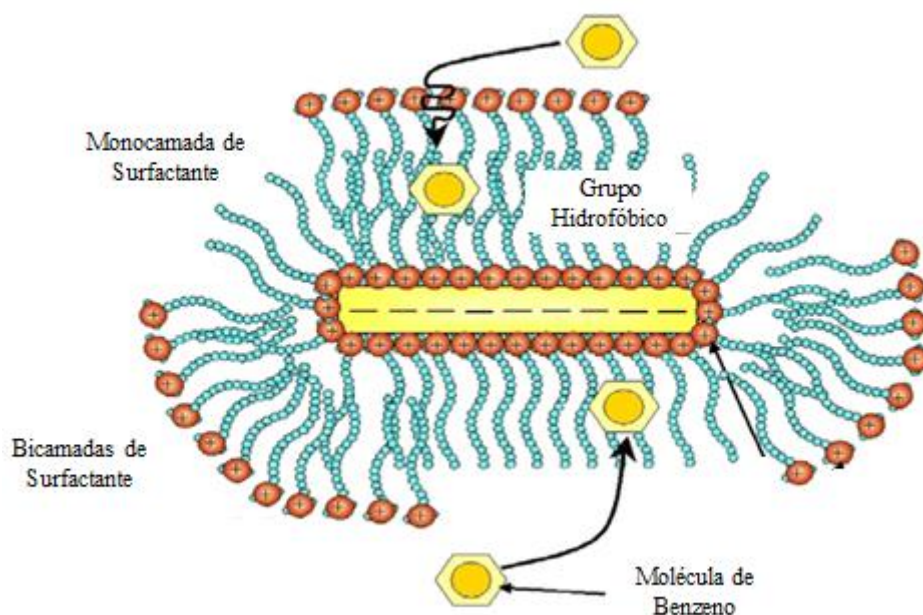
são abundantes e sua utilização como adsorvente tem se mostrado eficaz e econômica (AMARAL *et al.*, 2010). Segundo Gupta (2012), o potencial de utilização das argilas, como adsorventes para a remoção de contaminantes inorgânicos e orgânicos do meio aquoso é influenciado por fatores como, a área superficial, capacidade de troca catiônica, composição química e interações de superfície, onde a afinidade por esses adsorbatos é determinada pela estrutura particular do argilomineral característico da argila, e pode ocorrer por interações de *van der Waals*, adesão hidrofóbica ou ligações de hidrogênio.

A modificação de argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas. Segundo Paiva *et al.* (2008), a modificação de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção, pois permite a pesquisa de novos materiais e novas aplicações. Podem ser empregados diferentes processos na modificação destes minerais, como troca de íons por íons de sais quaternários de amônio (organofilização), desidroxilação e calcinação, adsorção ou interações íon-dipolo, ativação ácida, pilarização, entre outros.

3.3.1 Modificação Química de Argilas (Organofilização)

As propriedades da superfície dos argilominerais podem ser modificadas por reações de troca de íons, exemplo disso, é a troca por cátions orgânicos proveniente de surfactantes, estas modificações em suas superfícies são ideais para serem usados como adsorventes (LI e GALLUS, 2007). As argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas em seu espaço interlamelar, são denominadas argilas organofilicas, que devem possuir pelo menos uma cadeia com doze ou mais átomos de carbono (BERTAGNOLLI *et al.*, 2009). Dois mecanismos de interação ocorrem no carregamento de surfactantes catiônicos por argilas: troca catiônica e ligação hidrofóbica (LI e GALLUS, 2007). O primeiro é indicado pelo desprendimento estequiométrico de cátions inorgânicos que acompanham a adsorção do surfactante, quando a quantidade adsorvida é inferior à CTC do argilomineral. O carregamento do surfactante via interação hidrofóbica, implicam na formação de camadas de micelas ou bicamadas na superfície externa do argilomineral, compostas pelos surfactantes adsorvidos (Desenho 3.5), ocorre quando a quantidade adsorvida de surfactante é maior do que a CTC da argila (LI e GALLUS, 2007).

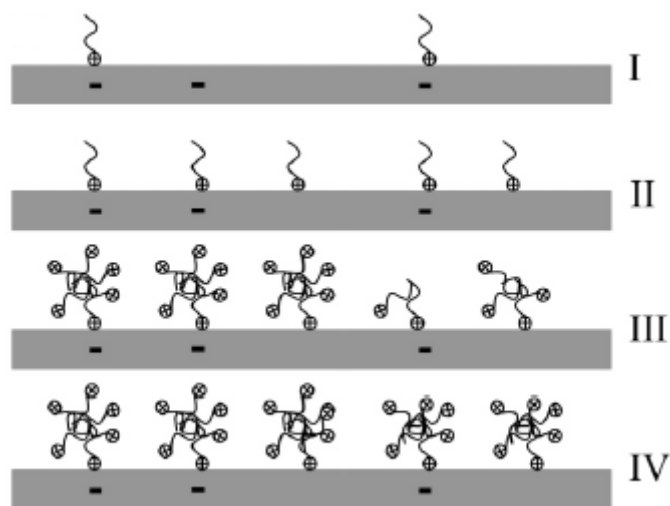
Desenho 3.5 - Camada Micelar na superfície do argilomineral.



Fonte: SIMPSON e BOWMAN, 2009.

Um modelo de carregamento do surfactante em superfície de adsorvente (Desenho 3.6) é proposto por Atkin *et al.* (2003):

Desenho 3.6 - Modelo para o carregamento de superfície



Fonte: ATKIN *et al.* (2003).

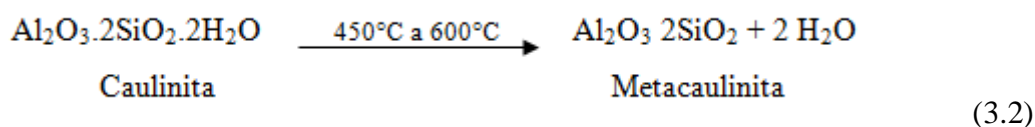
Na região (I) a adsorção do surfactante é devido a interações eletrostática com a superfície do material. Na região (II), a carga de superfície do adsorvente foi neutralizada. No entanto, a concentração da solução de surfactante não é suficiente para

provocar qualquer forma de agregação na interface, assim, os tensoativos são adsorvidos como monómeros ou monocamada. Na região (III), a concentração da solução de surfactante é suficiente para levar a interações hidrofóbicas entre monómeros. Os monómeros eletrostáticos adsorvidos na região (I) são prensados para atuar como locais de nucleação, para o início da formação de micelas. Quando a concentração da solução de surfactantes está acima da CMC, ocorre a total formação de agregados micelar (Região IV) e os níveis de saturação de carregamento da superfície são alcançados.

As argilas organofílicas podem ser utilizadas como materiais adsorventes de contaminantes hidrofóbicos, como compostos fenólicos, hidrocarbonetos, corantes e oxianions. Além disso, são empregadas na produção de nanocompósitos poliméricos, agroquímicos, fluido de perfuração de petróleo, fármacos entre outros (PAIVA *et al.*, 2008).

3.3.2 Tratamentos Térmicos

Segundo Santos (1992), as reações químicas de transformação dos argilominerais podem ser subdivididas em reações em baixas e em altas temperaturas, com uma separação a cerca de 1000 °C. A mais importante das reações em baixas temperaturas são as reações de desidroxilação, que ocorrem no intervalo de 500 – 700 °C e dependem da composição e da estrutura cristalina dos argilominerais envolvidos. Frequentemente, uma ou mais fases de transição metaestáveis são formadas, antes de recristalização em altas temperaturas. As transformações térmicas que a caulinita sofre com o aquecimento podem ser ilustradas pela Equação 3.10.



Fonte: SANTOS, 1992.

Durante o aquecimento até 200°C, toda a água adsorvida à superfície da argila é eliminada. A 450°C, inicia-se a reação de desidroxilação, que é completada a 600°C, ocorrendo um colapso na sua estrutura original convertendo-se em metacaulinita, uma forma com menor cristalinidade (SANTOS, 1992).

No caso da montmorilonita a água se encontra intercalada entre as camadas que definem a estrutura cristalina, causando o inchamento ou expansão basal do plano (001) e pode ser eliminada através da calcinação a temperatura entre 500°C e 550°C. A calcinação da argila provoca modificações em sua estrutura e torna-a adequada ao estudo em meio aquoso, visto que não ocorre expansão em água, minimizando o desfolhamento de suas lâminas, e aumentando com isto a estabilidade da argila, tornando-a favorável ao processo de adsorção em leito fixo (ARAUJO *et al.*, 2012).

Algumas aplicações de argilas modificadas, quimicamente e termicamente, em adsorção foram bem sucedidas, conforme a segue:

O emprego de argilas organofílicas para a prevenção da poluição ambiental deve-se à alta capacidade de remover compostos orgânicos de soluções aquosas. Argilas organofílicas podem funcionar como uma barreira para esses compostos orgânicos, impedindo a dispersão decorrente de tanques de armazenagem e tubulações corroídas de postos de gasolina, sendo uma alternativa mitigadora deste tipo de problema ambiental (BERTAGNOLLI *et al.*, 2009).

Carvalho *et al.* (2012) estudaram a remoção de compostos orgânicos (BTX) e fenol por esmectita organofilizada, o tratamento químico da argila foi feito com hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). Viana *et al.* (2005) investigaram o potencial adsorvente de duas argilas betonitas modificadas quimicamente (organofilização empregando HDTMA), uma brasileira e outra americana, na adsorção de compostos orgânicos (BTX); o desempenho das duas amostras foi comparado com argila esmectita comercial; os resultados obtidos indicaram a viabilidade de utilização das argilas, em processo de tratamento de águas residuais de petróleo por adsorção. Outros trabalhos citados na literatura mostram aplicações de argilas organofilizadas na adsorção de compostos orgânicos obtidos a partir de diferentes tratamentos químicos: Nourmoradi *et al.* (2012) utilizaram tetradecil trimetilamonio (TTAB) em argila esmectita; Moon *et al.* (2007) avaliaram a adsorção de compostos derivados do petróleo; caulim modificado por HDTMA foi empregado como adsorvente; o desempenho do caulim na adsorção foi comparado com betonita organofílica comercial; os resultados mostram que o argilomineral pode ser usado como adsorvente alternativo na contenção de vazamentos de derivados de petróleo. Garoma e Skidmore (2011) investigaram a influência do etanol sobre a capacidade de adsorção de benzeno e tolueno em esmectita e caulinita por modelagem e estudo experimental; os resultados mostraram que o aumento do teor de etanol diminuiu a capacidade de adsorção de ambos nos solos.

Galindo *et al.* (2013), descreveu a adsorção de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando argila do tipo bentonítica sódica, modificada quimicamente e com ativação térmica, obtendo altos resultados de remoção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processos Ambientais da Universidade Federal do Pará; no Laboratório de Difração de Raios-X da Universidade Federal do Pará; no Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual de Campinas e na Seção de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas.

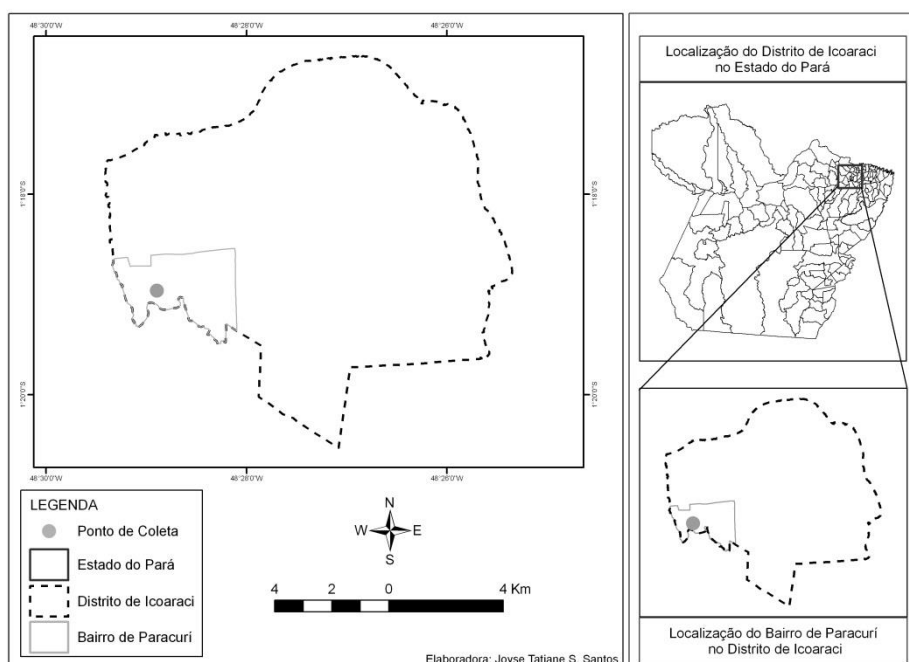
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.1.1 Localização da região de lavra da argila

A área da coleta de argila, utilizada neste estudo, está inserida no Distrito administrativo de Icoaraci, que se localiza na zona Noroeste da região metropolitana de Belém, Estado do Pará, localizada no Distrito de Icoaraci (Figura1). Este distrito é constituído por vários igarapés que cortam o seu interior, no bairro de Paracuri se encontram o igarapé Paracuri e igarapé Livramento, cujas margens se extraem a argila que são pré-beneficiadas em olarias.

A argila utilizada neste trabalho foi adquirida comercialmente em olarias. O acesso ao Distrito se faz por via terrestre distante a 20 km da capital de Belém pela Rodovia Augusto Montenegro. No local de comercialização, a argila proveniente da lavra é colocada em uma maromba para eliminar folhas, raízes, galhos e sementes e em seguida é prensada em blocos de cerca de 10 kg.

Foto 4.1 - Localização do ponto de coleta da argila



4.1.2 Equipamentos

DRX marca Philips, modelo X'PERT; Microscópio eletrônico de varredura marca LEO 4410, acoplado a um EDX Oxford; Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X da Shimizu, modelo Ray ny; BET Gemmi III 2375 surface area Analyser da Micromeritics; AutoPore IV Porosímetro de mercúrio marca Micromeritics; Picnometro a gás Hélio da marca Micromeritics, modelo Accupyc1330; Cromatógrafo líquido de alta eficiência, HPLC, modelo LC-10AD, Shimadzu; TGA modelo PL Thermal Sciences, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da Stanton Redcroft Ltda; Destilador Kjeldahl da marca QUIMIS; pHmetro, OAKTON; Banho agitado, Major Science, Brasil; Peneiras BERTEL de aberturas 28, 60, 200, 270, 325, 400 e 500 Mesh/Tyler; Balança analítica: marca SHIMADZU, (Max \approx 220g; d=0,1g).

4.2 TRATAMENTO PRELIMINAR DA ARGILA NO LABORATÓRIO

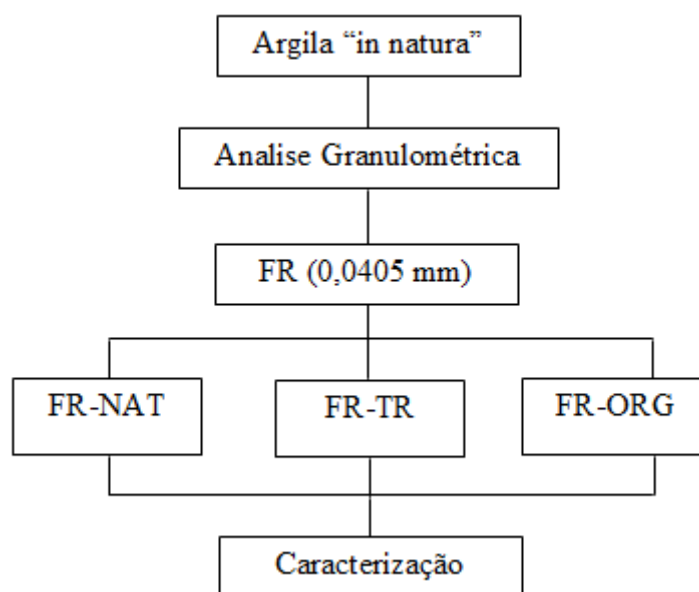
No laboratório, os blocos de argila foram desagregados, colocado em recipientes de vidro e secos em estufa à temperatura de 100 ± 5 °C por 24 horas. O material seco foi pulverizado em graal de ágata e pistilo de porcelana e por quarteamento foi fracionado e armazenado.

4.3 DISTRIBUIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A determinação da distribuição granulométrica foi realizada, segundo a norma NBR 7181 (ABNT, 1984). A norma NBR 6502 (ABNT, 1995) foi utilizada para fazer a classificação por tamanho, que classifica solos de acordo com o tamanho de suas partículas em: areia grossa (areia com grãos de diâmetros compreendidos entre 0,6 mm e 2,0 mm), areia média (diâmetros compreendidos entre 0,2 mm e 0,6 mm), areia fina (partículas compreendidos entre 0,06 mm e 0,2 mm), silte (diâmetros compreendidos entre 0,02 mm e 0,06 mm) e argila (partículas com diâmetros menores que 0,002 mm).

Para a caracterização e ensaios de adsorção foi empregada a fração da argila de tamanho de partículas de 0,0405 mm (FR). Nesta fração, pela análise granulométrica havia a presença de argilomineral e conseqüente redução de impurezas, como a sílica. A amostra (FR) seguiu rotas experimentais diferentes, conforme mostrado no (Esquema 4.1):

Esquema 4.1- Tratamentos na fração da argila



A FR “in natura”, denominada de (FR-NAT) foi tratada termicamente (FR-TR) e tratada quimicamente (FR-ORG). As três amostras foram submetidas à caracterização (conforme mostrado na Tabela 4.2) e utilizadas como adsorventes, nos ensaios de adsorção de compostos orgânicos e oxianions de cromo hexavalente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

Nas Tabelas 4.1 e 4.2, são mostradas, respectivamente as determinações e metodologias analíticas utilizadas na caracterização das amostras de argila.

Tabela 4.1 - Determinações analíticas utilizadas na caracterização de amostras de argila.

Análises	FR (0,0405 mm)		
	<i>in natura</i>	Tratada Termicamente	Tratada Quimicamente
Composição Mineralógica, Análise Química Quantitativa e Estrutura Morfológica			
Difração de raios-X (DRX)	x	x	x
Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	x		
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	x	x	
Análise Térmica			
Análise Termogravimétrica	x	x	x

(ATG/ATD)			
Propriedades Físicas			
Fisissorção de Nitrogênio (método de BET)	x	x	
Porosimetria de Mercúrio	x	x	
Picnometria de Gás Hélio	x	x	
Propriedades Químicas			
Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	x		x
Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	x		x

Tabela 4.2 - Metodologias analíticas utilizadas na caracterização de amostras de argila.

Análise	Equipamento	Laboratório
Termogravimetria (ATG/ATD)	TGA PL Thermal Sciences	Laboratório de Raios X (CG/UFGA).
Difração de Raios-X (DRX)	DRX, Philips	Laboratório de Raios X (CG/UFGA).
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Leo 4410 EDX Oxford	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP).
Fluorescência de Raios-X	Espectrômetro Shimizu	Laboratório da Seção de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas, Belém, PA.
Fisissorção de Nitrogênio (método de BET)	BET Gemmi BET GemmiIII	Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA/FEQ/UNICAMP)
Porosimetria de Mercúrio	AutoPoreIV Mercury PorosimeterMicromeritics	Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA/FEQ/UNICAMP)
Picnometria a gás Hélio	Picnometro a gás Hélio Accupyc	Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos (LCPP/FEQ/UNICAMP).
Capacidade de Troca catiônica	Destilador Kjeldahl Quimis	Laboratório de Processos Ambientais (FEQ/UFGA)
Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	Eletrodo de vidro e pHmetro OAKTON	Laboratório de Processos Ambientais (FEQ/UFGA)

4.4.1 Composição Mineralógica, Análise Química Quantitativa e Estrutura Morfológica

4.4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para a identificação mineralógica da argila em estudo, foi utilizado o equipamento da marca Philips, modelo X'PERT MPD, com radiação $K\alpha$ do cobre, comprimento de onda 1,541 Å, variando de 5° a 70° (2θ), trabalhando com tensão média de 40Kv, corrente de 30 mA e a velocidade de varredura de 0,01° a cada 19 segundos utilizando filtro de níquel. Utilizou-se o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte.

4.4.1.2 Fluorescência de Raios-X

As composições químicas das argilas foram determinadas por um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X da Shimizu, modelo Ray ny, empregando amostras pulverizadas que foram acondicionadas em porta amostra com papel filme de polietileno. Sendo a aquisição dos dados feita com o software Energy Dispersive X-Ray – DXP-700.

4.4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise foi realizada em microscópio eletrônico de varredura, marca LEO 4410, acoplado a um EDX Oxford, modelo 6070. Faixa de trabalho: Aumento: 500 a 5000x, energia do feixe de elétrons: 300 V a 30 KV, corrente do feixe de elétrons: 1pA a 1 mA, para o recobrimento metálico foi usado uma fina camada de ouro.

4.4.2 Análises Térmicas

4.4.2.1 ATG/ATD

O ensaio de ATG/ATD foi realizado em equipamento da marca Shimadzu, modelo ATG-50, seguindo as condições de análise a seguir: a amostra é pesada continuamente, em uma balança analítica sensível, acoplada ao forno, enquanto a temperatura é modificada desde a temperatura ambiente até 1000°C, a razão de aquecimento é de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio, operando com vazão de 50 mL/min.

4.4.3 Propriedades Físicas

4.4.3.1 Fisissorção de Nitrogênio (método de BET)

Para determinação da área superficial das amostras, foi utilizado um equipamento BET Gemini III 2375 SurfaceAreaAnalyser da marca Micromeritics. A área superficial das argilas foi obtida na temperatura do nitrogênio líquido em ebulição e calculada pela equação de BET (Brunauer-Emmett- Teller).

4.4.3.2 Porosimetria de Mercúrio

A análise foi realizada em porosímetro da marca Micromeritics, Auto pore IV Mercury Porosimeter. Adotou-se nas faixas de baixa e alta pressão, pressão de evacuação de 50 μmHg , tempo de evacuação de 5 min e tempo de equilíbrio de 10 segundos. A porosidade da partícula foi calculada a partir da Equação (4.1):

$$\varepsilon_{particula} = \left(1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}}\right) \quad (4.1)$$

4.4.3.3 Picnometria a gás Hélio

Para a determinação da massa específica da amostra foi utilizado um picnometro a gás Hélio da marca Micromeritics, modelo Accupyc 1330. A análise foi desenvolvida a temperatura de 28,7°C e taxa de equilíbrio 0,001 psig/min.

4.4.3 Propriedades Químicas

Como o material estudado possui inúmeras impurezas devido a sua origem foram empregadas duas metodologias para a obtenção do ponto de carga zero (pH_{ZPC}), os métodos de Titulação Potenciométrica e Imersão. As referidas técnicas analíticas promovem ataques químicos de intensidades diferentes às substâncias presentes na composição da amostra (como a matéria orgânica, entre outros) e à superfície do sólido (estruturas dos argilominerais), por isso as duas foram empregadas para verificar a convergência dos resultados obtidos. Na determinação do (pH_{ZPC}), pelo método de titulação foi empregada uma amostra de referência, uma argila caulinítica (caulim puro) significativamente resistente ao ataque químico. O caulim utilizado foi o produto chamado de Caulim Tube Press, originado no processo de beneficiamento do caulim produzido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC.

Na determinação da propriedade, capacidade de troca catiônica (CTC) empregou-se uma argila do tipo esmectita, como amostra de referência, por possuir sua CTC amplamente divulgada na literatura corrente. A argila esmectita utilizada foi a Betonita União (BUN) beneficiada pela Betonit União Nordeste Ind. e com. Ltda.

4.4.3.1 Ponto de Carga Zero (pH_{ZPC}) pelo Método de Titulação Potenciométrica

O pH_{PCZ} foi determinado utilizando-se a metodologia de titulação potenciométrica, segundo a metodologia de Davranche *et al.* (2003). A determinação do pH_{PCZ} foi realizada em duplicata. Utilizaram-se 1 g de argila/ 50 ml de solução de $NaNO_3$ 0,1N. A suspensão foi agitada por 24 h (agitador orbital) até o pH de equilíbrio. Suspensão foi centrifugada 3.600 rpm/15 min. Ao sobrenadante adicionaram-se incrementos da solução titulante e anotando-se a respectiva variação de pH da solução. Empregaram-se soluções de NaOH (0,1N) e HNO_3 como titulante e intervalo de pH de 3 a 10.

A carga superficial do sólido, Q em unidades (mol/g), segundo a adição de soluções de HNO_3 (0,01N) e NaOH (0,1N) foi calculada, respectivamente pelas Equações (4.2) e (4.3).

Onde: C_a e C_b são as concentrações (mol/L) de ácido e base adicionados respectivamente, definindo a concentração de prótons e hidroxilas adicionadas à superfície do material; m é a concentração de sólidos em suspensão (g/L).

A densidade de carga superficial foi calculada a partir da relação entre: Q (mol/g) e S_{BET} (mol/g.m²).

$$Q = \frac{C_a - [H^+]}{m} \quad (4.2)$$

$$Q = \frac{[OH^-] - C_b}{m} \quad (4.3)$$

4.4.3.2 Ponto de Carga Zero (pH_{ZPC}) pelo Método de Imersão.

Para a confirmação do valor do pH_{ZPC} , a análise foi realizada pela técnica de imersão realizada, conforme a metodologia de Fiol (2008). Foram preparadas seis amostras com valor de pH inicial (pH_0) das suspensões de $pH=3,0$. O valor do pH de cada uma das suspensões foi ajustado no intervalo de 3,0 a 9,0. As suspensões foram

preparadas empregando-se 2,00 g de argila/50,0 mL de solução de NaNO_3 0,1N. Os valores de pH das soluções foram ajustados por solução de NaOH 0,01N ou HNO_3 0,01N. As suspensões foram submetidas à agitação por 24 h/120 rpm, em mesa agitadora até o valor de pH de equilíbrio (pH_f). O valor do pH_{PZC} foi obtido a partir do gráfico (ΔpH) vs (pH_0), identificado como sendo o ponto de interseção ao eixo de pH_0 . As determinações foram realizadas em duplicata e em temperatura ambiente.

4.4.3.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica da argila (CTC) foi determinada com o auxílio de um destilador Kjeldahl. A metodologia utilizada neste trabalho foi adaptada a partir da metodologia descrita por Rodrigues, *et al.* (2010). A determinação da CTC foi realizada em duplicata. Foram utilizadas 5,0 g da argila/200 mL de solução de acetato de amônio 3,0 M. A suspensão foi submetida à agitação, em agitador magnético por 6 horas. A suspensão foi centrifugada, lavada por 5 porções de álcool etílico e posteriormente foi submetida à secagem, em estufa de secagem e esterilização a temperatura de 60 ± 5 °C por 24 h. Em um balão de kjeldahl (700 mL) adicionaram-se: 1,5 g da argila seca, 200 mL de água destilada, 3 gotas de fenolftaleína. Em seguida adicionou-se à suspensão contida no balão uma solução de NaOH a 50% até que fosse atingido a coloração rósea permanente. A suspensão foi destilada (destilador Kjeldahl), o condensado foi recolhido em 50 mL de solução de ácido bórico a 4% adicionada de indicador misto. Após 1 h e 30 minutos de processo a destilação foi cessada. A solução obtida foi titulada por solução de HCl 0,1 N até a mudança de coloração do indicador.

Para a validação desta metodologia foi realizada, em paralelo, a determinação da CTC de uma argila do tipo esmectita, que têm valores muito bem estabelecidos e amplamente publicados na literatura corrente. O cálculo da CTC foi realizado pela Equação (4.4):

$$CTC = \frac{NfV_{\text{HCl}}100}{m} \quad (4.4)$$

Onde:

CTC – Capacidade de Troca de Cátions (meq/ g de argila);

N – Normalidade do ácido clorídrico (0,1 N);

V_{HCl} – volume de HCl gasto na titulação (ml);

m – massa da amostra (g);

f – fator de conversão do ácido;

4.5 TRATAMENTO TÉRMICO E ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA

4.5.1 Tratamento Térmico

A temperatura de calcinação foi definida a partir da revisão bibliográfica, segundo Santos (1992) argilas cauliníticas, apresentam modificação estrutural entre 500°C a 600°C. Desta forma, a amostra (FR-NAT) foi submetida à temperatura de calcinação de 550°C/24h em forno mufla, visando a eliminação da matéria orgânica, eliminação de água de superfície da argila, além da transformação da forma cristalina do argilomineral para a forma não cristalina (metacaulinita).

4.5.1 Organofilização

Nesta etapa do trabalho foi realizada a organofilização da argila e a verificação da viabilidade da aplicação deste tipo de modificação química de superfície, considerando a composição mineralógica do material.

O tratamento químico (organofilização) foi realizado, conforme o procedimento descrito por Li e Gallus (2007) e empregado o surfactante catiônico Brometo de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br), concentração micelar crítica (CMC) de 0,92 mM. Empregaram-se soluções do surfactante, em valores de concentrações calculadas de acordo com o valor da capacidade de troca catiônica (CTC) da argila iguais a: 1 CTC (meq/100g de argila), 3 CTC (meq/100g de argila), 5 CTC (meq/100g de argila) e 15 CTC (meq/100g de argila).

É importante enfatizar as transformações químicas que ocorrem com o surfactante em meio aquoso, que variam de acordo com a sua concentração em relação a sua CMC, desta forma utilizou-se soluções com valores de surfactante abaixo e acima do valor da CMC. Em concentrações de surfactante até a CMC as espécies químicas são iônicas, em concentrações de surfactante superiores à CMC ocorre à formação de micelas.

A Tabela 4.3 mostra a relação entre as concentrações do surfactante, calculadas pela CTC e a equivalência em CMC, tendo como valor de referencia a CMC do surfactante de 0,92 mM.

Tabela 4.3 - Concentração do surfactante calculada pela CTC e a equivalência em CMC.

Massa HDTMA-Br (g)	Concentração do HDTMA-Br CMC (mM)	Concentração do HDTMA-Br CTC (meq/g)
0,031	0,85	1
0,093	2,55	3
0,155	4,25	5
0,465	12,75	15

Para o recobrimento utilizaram-se 5 g da argila seca (estufa 105 °C/24 h) e 100 mL de solução aquosa do surfactante, nas concentrações pré-estabelecidas. As suspensões foram agitadas (*shaker*/150 rpm/ 40 °C/ 12 horas). Após o equilíbrio, a suspensão (surfactante/argila) foi centrifugada (3.600 rpm/15min). O material sólido obtido foi lavado por 500 mL de água destilada, seco em estufa à vácuo a 60°C/24h e armazenado para a sua utilização nos ensaios de adsorção.

A verificação do carregamento da superfície por surfactante catiônico foi realizada empregando-se os resultados das análises térmicas (ATG/ATD), realizadas em Analisador Térmico (modelo TGA-50, Shimadzu).

Segundo Guan *et al.* (2010), as curvas da ATG e ATD mostram a intensidade da energia necessária para remover as moléculas de surfactante carregadas na superfície da argila. Esta energia depende do modo como o surfactante está ligado à superficial do sólido, se é na forma de mono ou bicamada. Em geral o carregamento (a formação de camadas) sobre a superfície do sólido aumenta com o aumento da concentração inicial da solução de surfactantes, até atingir o equilíbrio (LIN *et al.*, 2013).

4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.6.1 Adsorção de Compostos Orgânicos por Argila “in natura” e Tratada Termicamente (teste de afinidade)

O ensaio consistiu em criar um sistema de ambiente fechado, constituído de um frasco hermeticamente vedado, onde a suspensão (argila + solução) foi acondicionada, para minimizar as perdas do adsorbato por volatilização. Inicialmente, as amostras de argila (FR-NAT e FR-TR) foram submetidas à secagem (estufa a 105°C/24 h). Utilizaram-se 2,0 g da amostra/200 mL de solução monocomponente de BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno). Então, a suspensão foi submetida à agitação, em agitador magnético

por 4 horas. As concentrações iniciais e finais das suspensões foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, modelo LC-10AD, Shimadzu). Determinações, em branco foram realizadas, em paralelo à adsorção, para quantificar as perdas dos compostos orgânicos por volatilização. A quantidade de adsorbato adsorvido (q_e) nos adsorventes foram determinados a partir da concentração inicial na fase líquida e a concentração no equilíbrio, utilizando a Equação 4.5. A remoção percentual de adsorbato foi calculada, conforme Equação 4.6.

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (4.5)$$

$$R (\%) = 100 \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \quad (4.6)$$

Onde: q_e , quantidade de adsorvida no equilíbrio (mg/g), V , volume da solução (L); m , massa do adsorvente (g), R , remoção percentual dos compostos contaminados (%), C_i e C_e , concentrações de adsorbato inicial e no equilíbrio (mg/L), respectivamente.

4.6.1 Adsorção de Oxiânion (Cromo hexavalente) Argila “in natura” e Tratada Quimicamente (teste de afinidade)

A adsorção foi realizada em duas etapas: 1) organofilização da amostra de argila (FR-NAT) e 2) adsorção do oxiânion por argila (FR-ORG).

Para estudar a adsorção de oxiânion utilizou-se um Delineamento Estatístico Composto Central Rotacional (DCCR), com base na metodologia de superfície de resposta (MSR) (RODRIGUES; IEMMA, 2009). As variáveis independentes estudadas foram: concentração do surfactante (CS) em (CTC, meq/100g) e potencial hidrogeniônico, (pH); a variável dependente: remoção percentual do oxiânion (R , %).

O número de ensaios experimentais foi realizado mediante o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), que para o adsorbato, foram estudadas 2 variáveis independentes, um total de 10 ensaios experimentais (Equação 4.7): 2^2 (4 fatoriais), 2.2 (4 axiais) e 2 replicações no ponto central (RODRIGUES; IEMMA, 2009).. Para o ensaio experimental do DCCR foi realizado um ensaio em branco, constituído da solução sem a adição do adsorvente.

A Tabela 4.4 mostra a matriz dos ensaios experimentais, variáveis codificadas do (DCCR) e a Tabela 4.5 mostra os valores dos níveis das variáveis independentes do (DCCR). Os níveis das variáveis foram codificados conforme a equação (4.8).

$$n = 2^2 + 2.2 + 2 \quad (4.7)$$

$$x_i = \frac{X_i - X}{q} \quad (4.8)$$

Onde: x_i é o número codificado; X_i é o valor real dos níveis; X é a média dos níveis e q é a diferença entre os níveis sucessivos das variáveis.

O valor real dos níveis foi arredondado para valores não fracionários, devido a precisão na preparação das soluções de carregamento com surfactante (*CS*).

Tabela 4.4 - Matriz do (DCCR), variáveis codificadas.

Ensaio	<i>CS</i> (<i>CTC</i>, meq/100g)	<i>pH</i>
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	- α	0
6	+ α	0
7	0	- α
8	0	+ α
9	0	0
10	0	0

Tabela 4.5 - Valores das variáveis independentes e níveis empregados no planejamento estatístico (DCCR).

Variáveis	Valores dos níveis das variáveis independentes				
	- α	-1	0	+1	+ α
<i>CS</i> (<i>CTC</i> meq/100g)	3	5,0	9,0	13,0	15

<i>pH</i>	3	4,0	6,5	9,0	10
-----------	---	-----	-----	-----	----

Organofilização da amostra de argila (FR-NAT), para cada ensaio experimental, mostrado na Tabela 4.5 empregaram-se: 100 mL de solução e 5,0 g de amostra. O pH das suspensões foram ajustadas por solução de HCl (0,1 N) e solução de NaOH (0,1 N); o valor de pH foi medido empregando-se pH-metro digital (HANNA) devidamente calibrado com soluções tampão (Hanna). As suspensões foram submetidas à agitação em *shaker* orbital, marca Ethit Technology, a (140 rpm/ 12 h/ 40°C). Para cada ensaio (Tabela 4.5) foi realizado um ensaio em branco. Após o equilíbrio as suspensões foram submetidas à centrifugação (3.600 rpm/15min.) e lavado com 500 mL de água destilada. O material obtido (FR-ORG) passou por secagem em estufa à vácuo a 60°C/24h.

Adsorção do oxianion por argila (FR-ORG), para cada ensaio, mostrado na Tabela 4.5 empregou-se: 100 mL de solução de dicromato de potássio (concentração inicial de 25,0 mg/L, em cromo VI) e 2,0 g da argila (FR-ORG); pH da solução de metal igual a (3,0), ajustada por solução de HCl (0,1 N). As suspensões foram submetidas à agitação em *shaker* orbital, marca Ethit Technology, a (140 rpm/ 24 h/ 28°C). Após o equilíbrio as suspensões foram submetidas à centrifugação (3.600 rpm/15min.). As concentrações iniciais e finais de Cr (VI) foram determinadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da VARIAN. O Percentual de remoção foi calculado, conforme a Equação 4.6.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O Gráfico (5.1) mostra os resultados de percentagens retidas, obtidos a partir da análise granulométrica da argila. O Gráfico 5.2 mostra a classificação granulométrica de solos por dimensões das partículas e suas diferentes percentagens de ocorrência, conforme a norma NBR 6502 (ABNT, 1995).

Gráfico 5.1 - Percentagem retida de material da amostra de argila

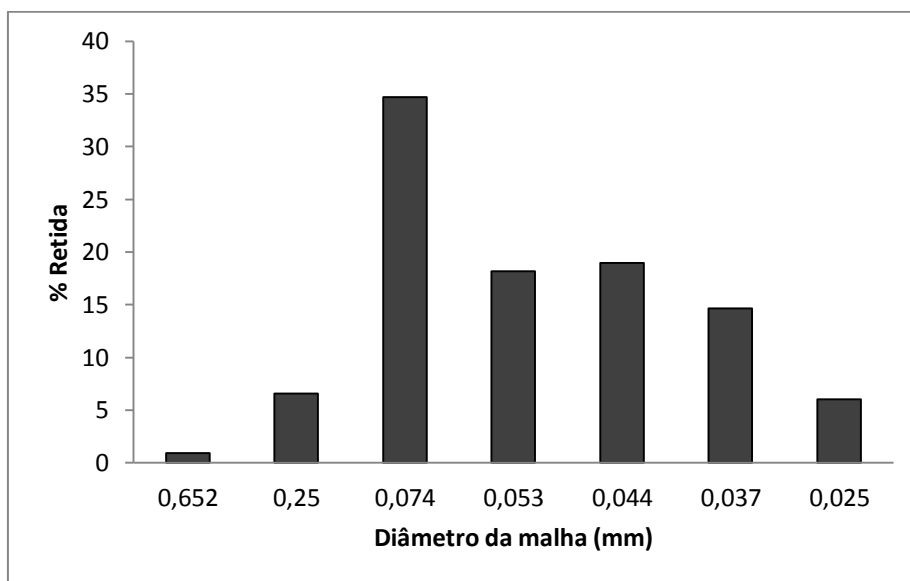
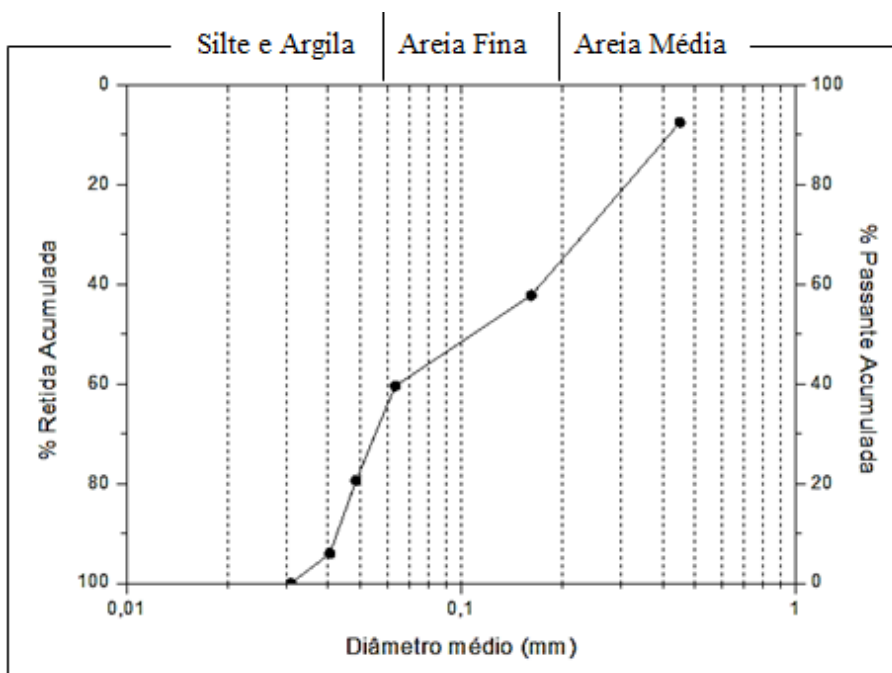


Gráfico 5.2 - Classificação granulométrica por tamanho de partícula



A argila apresentou distribuição granulométrica no intervalo de 60 a 500 *mesh* e diâmetro médio de Sauter (dDMS) de 0,068 mm.

Observando o Gráfico 5.2 e de acordo com a classificação dos solos, segundo a norma NBR 6502 (ABNT, 1995) cerca de 40% das partículas da argila natural se encontra na região de areia média (diâmetros compreendidos entre 0,5 mm a 0,2 mm), 20% das partículas estão compreendidos na faixa de areia fina (0,2 mm a 0,06 mm), e os 40% restantes estão distribuídos entre as faixas de silte (diâmetros compreendidos entre 0,06 mm a 0,02 mm) e argila (partículas com diâmetros menores que 0,002 mm) respectivamente.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA

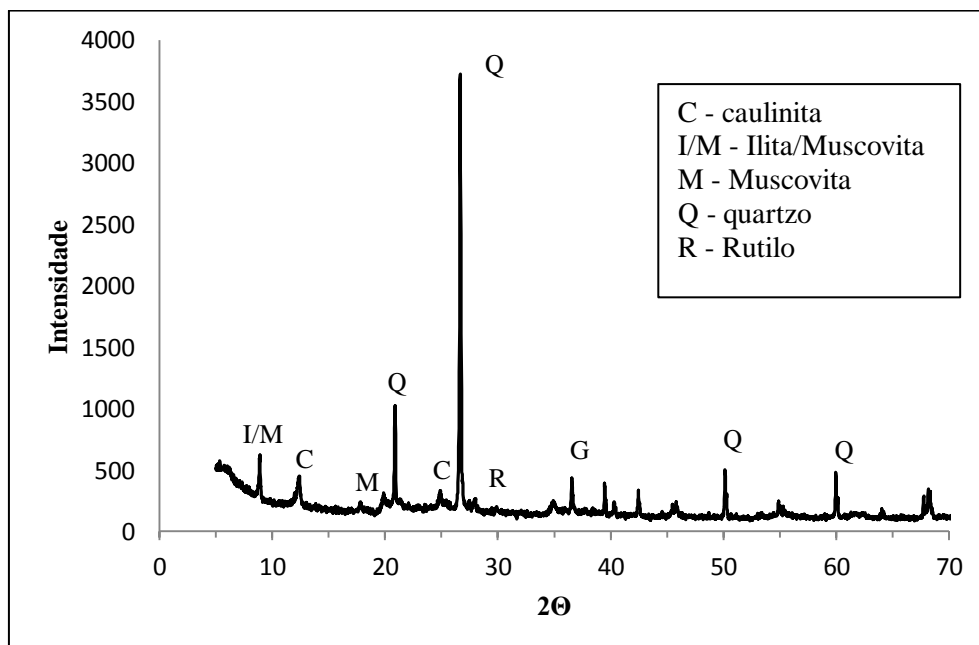
5.2.1 Composição Mineralógica, Análise Química Quantitativa e Estrutura Morfológica

5.2.1.1 Composição Mineralógica por Difração de Raios-X (DRX)

Os picos característicos de argilominerais presentes na amostra “in natura” (FR-NAT) e amostras tratadas: termicamente (FR-TR) e quimicamente (FR-ORG), foram identificados, empregando-se o software *X'Pert HighScore*.

No Gráfico (5.3) é mostrado o difratograma da amostra *in natura* (FR-NAT).

Gráfico 5.3 – Difratograma da amostra (FR-NAT)



A partir do Gráfico 5.3 observa-se que o mineral em maior quantidade é o quartzo (Qz), caracterizado pelos principais picos de 0,425 nm; 0,333nm e 0,182 nm. Estão presentes caulinita (C), com distâncias basais típicas em 0,715 nm (d_{001}), e 0,357 nm (d_{002}), no entanto, a caulinita presente na amostra, apresenta característica de desordem estrutural. O aumento da desordem estrutural em caulinitas tem uma importante relação sobre as propriedades físico-químicas da argila, Melo *et al.*, (2002) e Zanelo *et al.*, (2009) observaram que quanto maior a superfície específica e a desordem estrutural das partículas da argila, maior é a quantidade de grupos hidroxilas da camada octaédrica do mineral, responsáveis pela formação das cargas negativas e positivas (variáveis ou dependentes de pH), o que favorece a adsorção de íons. Identificaram-se ainda os minerais: muscovita (M), Rutilo (R) em 0,318 nm, Goethita (G) em 0,497 nm e illita / muscovita (I/M), havendo sobreposição de seus picos correspondentes à 0,999 nm (d_{001}).

Amostras com características mineralógicas semelhantes foram estudadas por Delavi (2011) e Souto (2009). Delavi (2011), também reportou a presença de sobreposição entre os grupos de argilominerais em sua amostra estudada. Este comportamento é característico de alguns solos e depende de sua origem.

Materiais argilosos com estrutura caulinitica têm sido aplicados como adsorventes na remoção de contaminantes de águas. Jiang *et al.* (2010), investigaram a adsorção de metais pesados como Pb (II), Cd (II), Ni (II) e Cu (II) de soluções aquosas empregando argila natural contendo os argilominerais caulinita/ilita. Nos Gráficos (5.4) e (5.5) são mostrados os difratogramas das amostras tratadas (FR-TR) e (FR-ORG).

Gráfico 5.4 – Comparação entre Difratomogramas da amostra (FR-TR) e (FR-NAT)

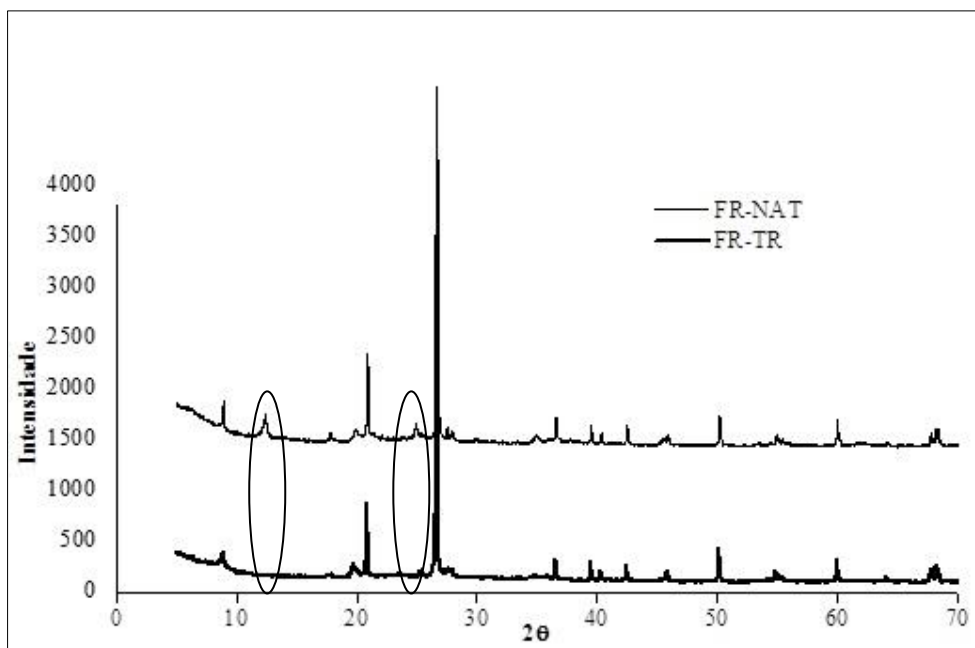
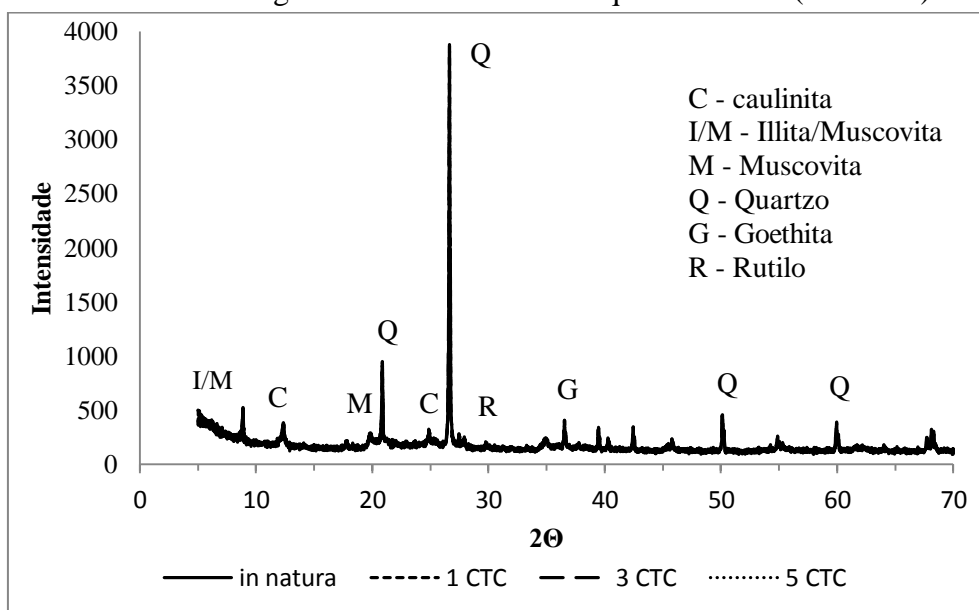


Gráfico 5.5 - Difrátograma da amostra tratada quimicamente (FR-ORG).



Pelo difratograma da argila calcinada (Gráfico 5.4) os picos referentes à caulinita desaparecem, devido à formação da metacaulinita, espécie não cristalina, formada pela desidroxilação do mineral, quando calcinado entre 500°C a 600°C (SANTOS, 1989). A illita apresenta uma intensificação da reflexão d_{001} fixa em 0,999 nm, não sofrendo deslocamento.

Para a amostra de argila tratada quimicamente (FR-ORG) obtiveram-se três difratogramas, nas concentrações de surfactante: 1 CTC, 3 CTC e 5 CTC. Os resultados

são mostrados no Gráfico 5.5. Os resultados mostram que não há variação na estrutura cristalina da argila modificada, com relação aos resultados obtidos para amostra *in natura* (FR-NAT), Gráfico 5.3, pois a distância interplanar basal $d_{(001)}$ do argilomineral predominante, a caulinita, permaneceu fixo.

Segundo Paiva *et al.* (2008), a técnica de difração de raios-X permite avaliar a obtenção de uma argila esmectita organofílica por comparação da medida dos espaçamentos basais $d_{(001)}$, significativo apresentado pela argila *in natura* em comparação com a argila tratada quimicamente. Quando uma molécula orgânica é intercalada entre as galerias das camadas de argila esmectita, para formar uma argila organofílica a medida do espaçamento basal aumenta. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com a concentração e orientação do surfactante empregado e metodologia de preparação.

Na argila investigada o argilomineral predominante é caulinita, logo esta técnica analítica não forneceu resultados satisfatórios, que possam ser relacionados às modificações obtidas no material a partir do tratamento químico aplicado.

5.2.1.2 Análise Química Quantitativa por Fluorescência de Raios-X

Os resultados das análises químicas quantitativas obtidas por espectrometria de fluorescência de raios-X, em percentagem (%) de óxidos são mostrados na Tabela 5.1. Estes resultados são somente para a amostra *in natura*, pois a análise mostra apenas a composição centesimal, não verificando a modificação na estrutura do material, com tratamento térmico e modificação química.

Tabela 5.1 - Análises químicas quantitativas obtidas por espectrometria de fluorescência de raios-X, em percentagem (%) de óxidos.

Constituintes (%)	FR - NAT(%)
SiO ₂	59,58
Al ₂ O ₃	17,55
Fe ₂ O ₃	14,37
K ₂ O	3,55
SO ₃	2,48
TiO ₂	1,99
Tm ₂ O ₃	0,28
ZrO ₂	0,11
V ₂ O ₅	0,06
ZnO	0,03

Os compostos: SiO_2 (59,6%) e Al_2O_3 (17,5%) são predominantes. As concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 são devido à presença de silicatos, micas, feldspatos, sílica livre proveniente do quartzo e dos argilominerais identificados na amostra (caulinita, esmectita, muscovita e illita / muscovita). Os demais óxidos podem ser considerados impurezas.

Foram obtidas concentrações significativas de Fe_2O_3 (14,30 %), principal fator que determina a coloração das argilas, quanto mais ferro presente na composição, mais avermelhado é o material, provavelmente referente a composição da goethita. Segundo Santos (1989), o óxido de Titânio (1,99%), ocorre em quase todas as argilas, sendo rutilo e anastásio os minerais mais comuns. O álcali encontrado na argila, K_2O (3,55%), é quase que totalmente devido a feldspatos, micas ou cátions trocáveis.

Os resultados de composição química do material analisado são similares àqueles obtidos por Delavi (2011) e Lima Junior *et al.* (2011). Trevino (2003) cita que as impurezas presentes em materiais argilosos vão depender da origem do material.

Segundo Gupta (2012), a natureza dos átomos na estrutura da argila, os tipos de cátions trocáveis e a origem do material são fatores que influenciam a química de superfície de materiais argilosos e, conseqüentemente os seus sítios ativos para a adsorção.

5.2.1.3 Estrutura Morfológica e Composição Química por MEV

As micrografias mostradas nas Imagens (5.1) e (5.2) foram obtidas a partir da análise da amostra de argila *in natura* (FR-NAT) e as (5.3) e (5.4) após tratamento térmico (FR-TR).

Imagem 5.1 – Micrografia1 (aumentado 500X) para a amostra (FR-NAT).

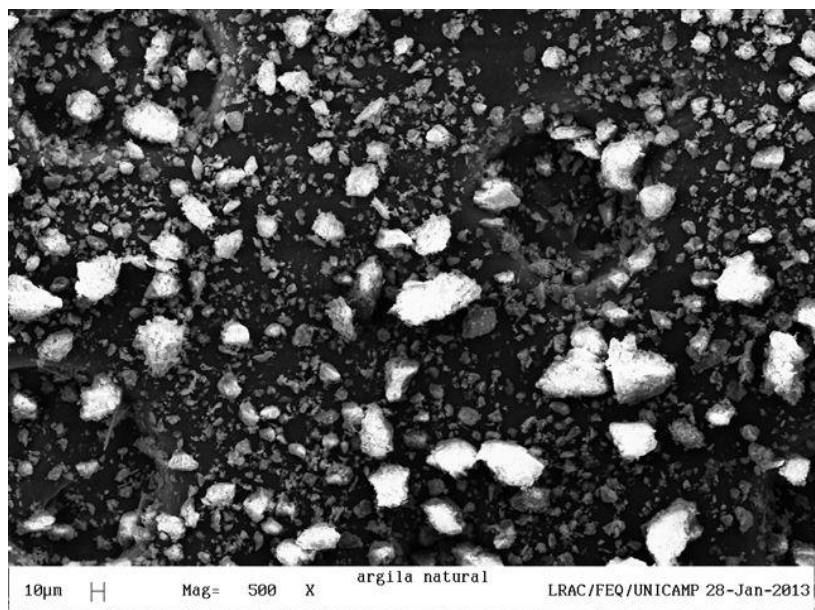


Imagem 5.2 – Micrografia2 (aumentado 5000X) para a amostra (FR-NAT).

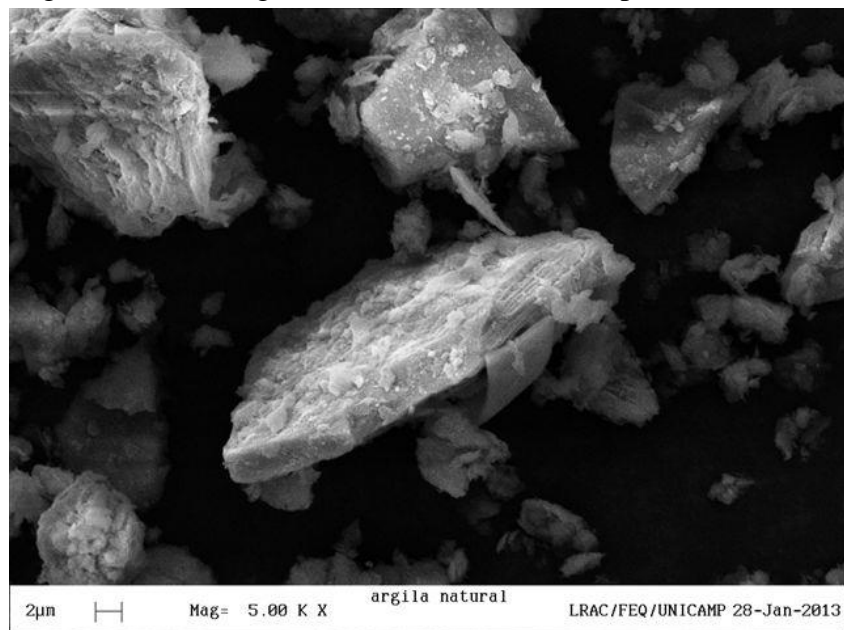


Imagem 5.3 – Micrografia3 (aumentado 500X) para a amostra (FR-TR).

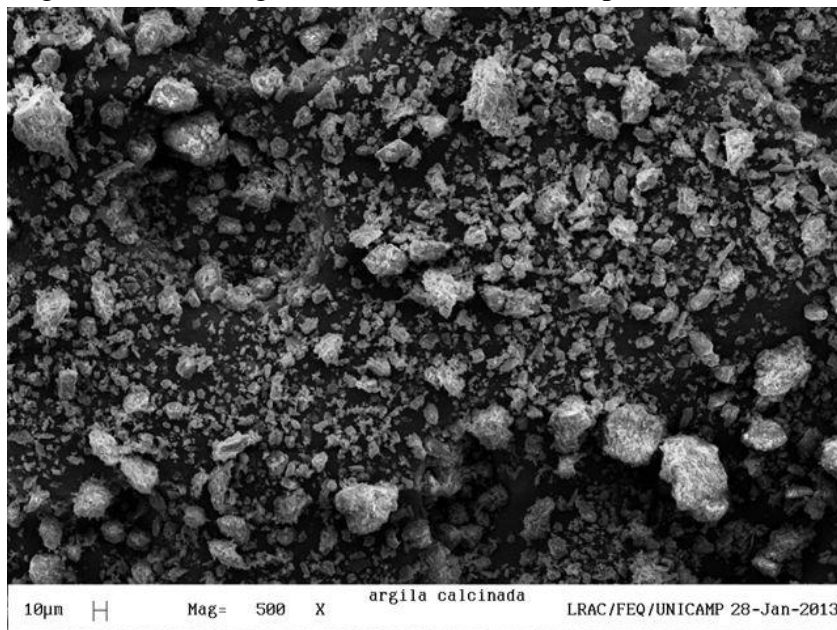
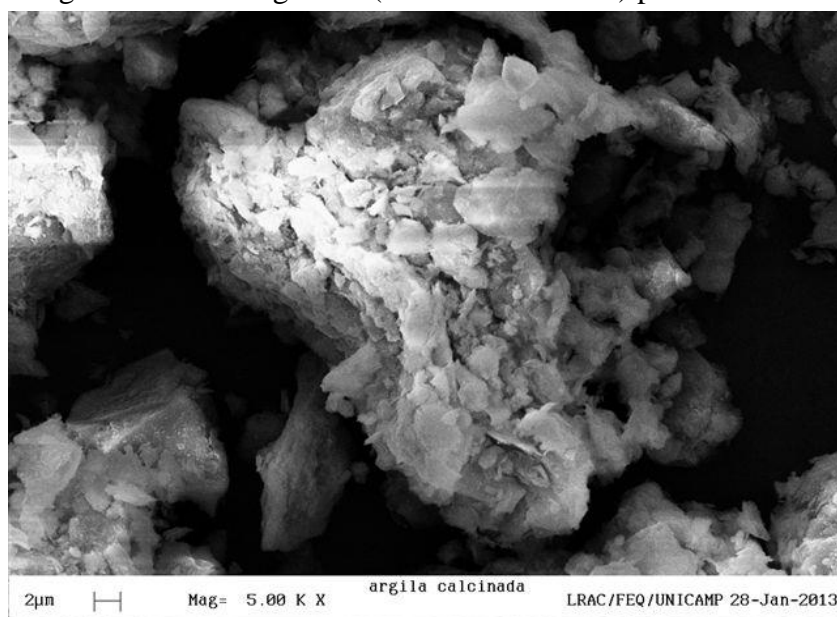


Imagem 5.4 – Micrografia4 (aumentado 5000X) para a amostra (FR-TR).



Nas micrografias observa-se a presença de macroporos e em menor proporção de mesoporos. Segundo Santos (1992), a caulinita bem cristalinizada tem cristais pseudo-hexagonais na forma de placas e cristais na forma de lamelas, tendo seus arranjos bem definidos. Entretanto, na maioria das argilas naturais encontra-se um tipo de caulinita que apresenta uma distorção típica em sua estrutura. São chamadas de caulinita com elevado grau de desordem estrutural. As partículas desse tipo de argila, o perfil hexagonal é menos nítido, as placas são menores, irregulares e em certos casos são tão

finas que apresentam tendência a enrolar nas bordas, similar à imagem mostrada na micrografia2 (Imagem 5.2).

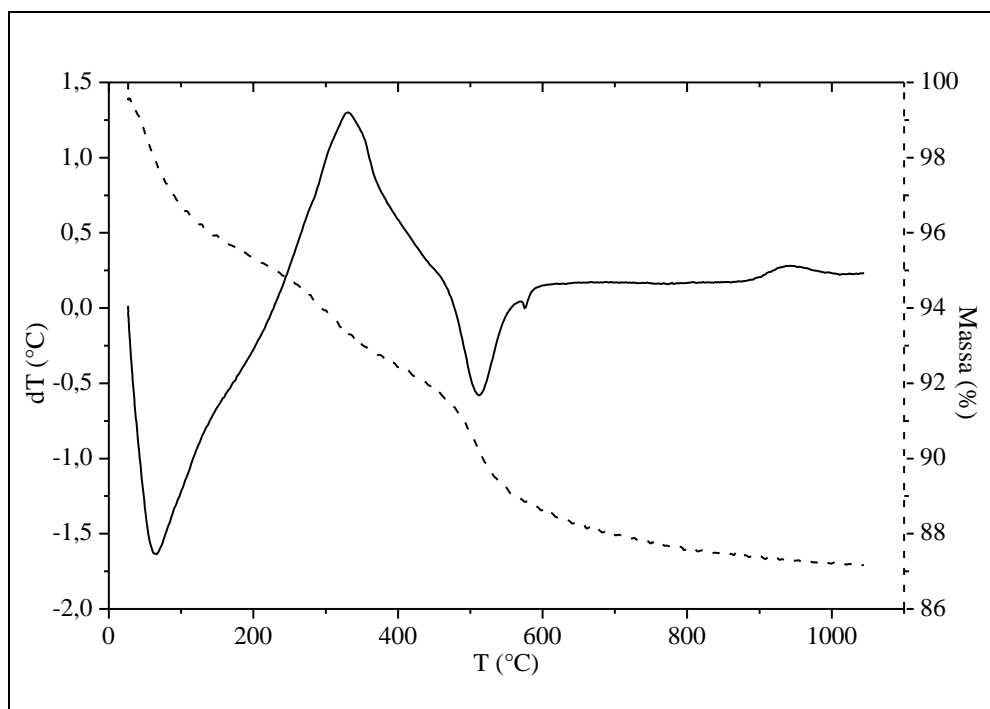
Nas micrografias (3) e (4) da amostra calcinada, respectivamente Imagens (5.3) e (5.4) é possível observar que as partículas formam aglomerados de morfologia irregular, perdendo seu formato pseudo-hexagonal, característico de caulinitas, apresentando dimensões variáveis, concordando com o comportamento apresentado por Gomes (1988) para argilas deste grupo.

5.2.2 Análises Térmicas

5.2.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)

Os resultados das análises térmicas de ATG e ATD da amostra de argila *in natura* (FR-NAT) podem ser observados no Gráfico 5.6. A partir da análise térmica (ATG) avaliaram-se as etapas de desidratação e decomposição da argila.

Gráfico 5.6 - Análise térmica da amostra de argila (FR-NAT)



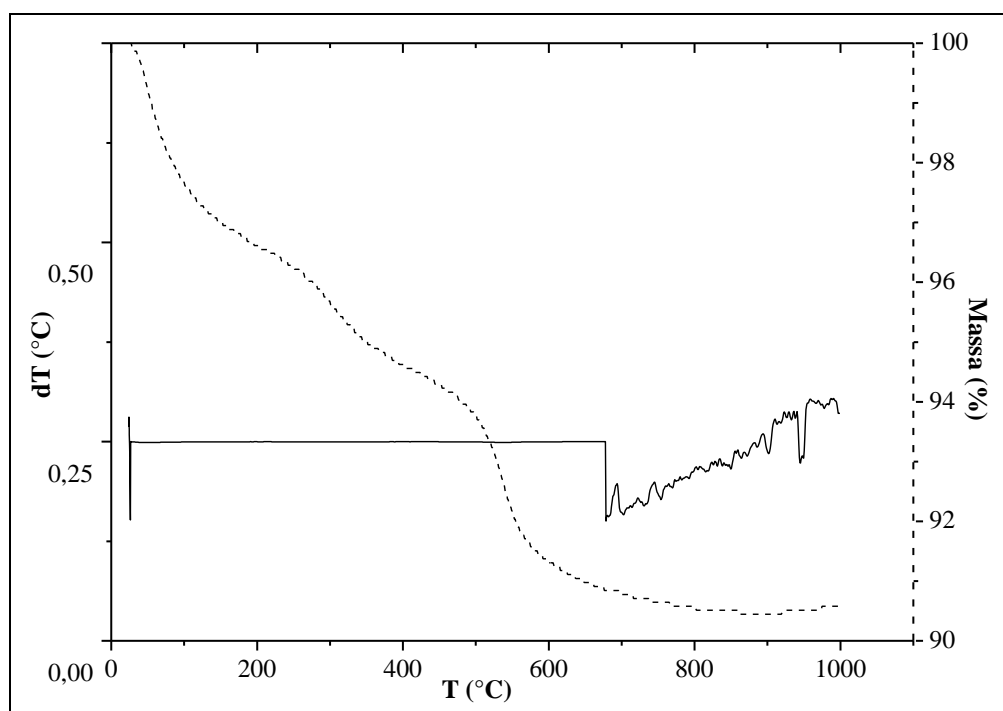
A análise térmica para a argila *in natura* exibe um pico endotérmico entre 30°C e 150°C referente à perda de água de umidade e de água adsorvida na superfície externa do material, resultado este que está de acordo com Santos (1989). Segundo Silva e Santana (2013), a perda de massa de água que ocorre $\leq 400^\circ\text{C}$ é atribuída à eliminação de moléculas de água adsorvida sobre a superfície externa das partículas da caulinita, pois é descartada a possibilidade da existência de outro tipo de água, já que a caulinita

não apresenta cátions entre as camadas ou água intercalada naturalmente. O pico exotérmico que aparece na faixa de 200°C a 420°C é referente à combustão e volatilização de compostos orgânicos. Vale ressaltar ainda, que a perda de massa neste intervalo a partir da curva de ATG, indica a quantidade de matéria orgânica que o composto argiloso possui. A reação que ocorre no intervalo entre 450°C a 550°C é referente à formação da metacaulinita (que é amorfa, porém com alguma estrutura residual), onde ocorre a eliminação de duas moléculas de água por desidroxilação dos grupos OH ligados às folhas octaédricas do Al. Na curva representação da determinação da ATD (Análise Térmica Diferencial) a desidroxilação para caulinita é caracterizada por um pico intenso endotérmico entre 400 e 650°C (SANTOS, 1989; SILVA E SANTANA, 2013).

Os resultados das análises térmicas de ATG e ATD da amostra de argila tratada termicamente (FR-TR) são mostrados no Gráfico 5.7 e para a amostra tratada quimicamente (FR-ORG) são mostrados nos Gráficos 5.8 e 5.9.

Os resultados das análises térmicas (ATG/ATD), neste trabalho foram empregados para interpretar as modificações da superfície da argila devido à adsorção do surfactante (organofilização). Nos Gráficos (5.8) e (5.9), são mostradas as curvas representativas da ATG e ATD para a amostra de argila (FR-ORG), concentrações surfactante: 1 CTC, 5 CTC e 15 CTC da argila.

Gráfico 5.7 - Análise térmica da amostra de argila tratada termicamente (FR-TR).



O Gráfico 5.7 exibe o comportamento térmico da amostra (FR-TR) e como o material foi calcinado a 550°C, não são observados picos de energia até a esta temperatura. No entanto a partir de 600°C, o material sofre as transformações em outras fases características da sua estrutura.

Gráfico 5.8 - Análise térmica (ATG) da amostra de argila tratada quimicamente (FR-ORG).

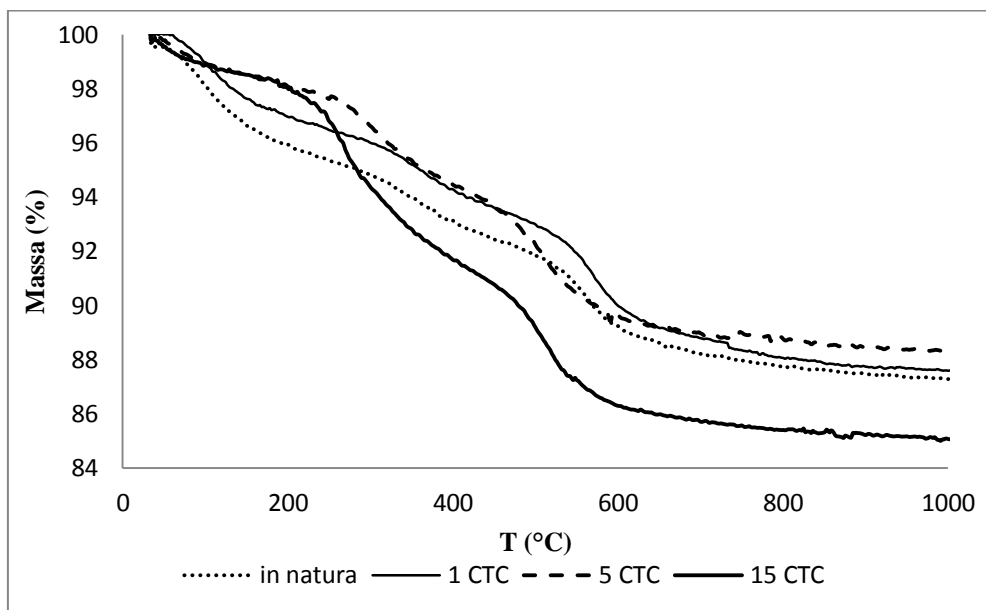
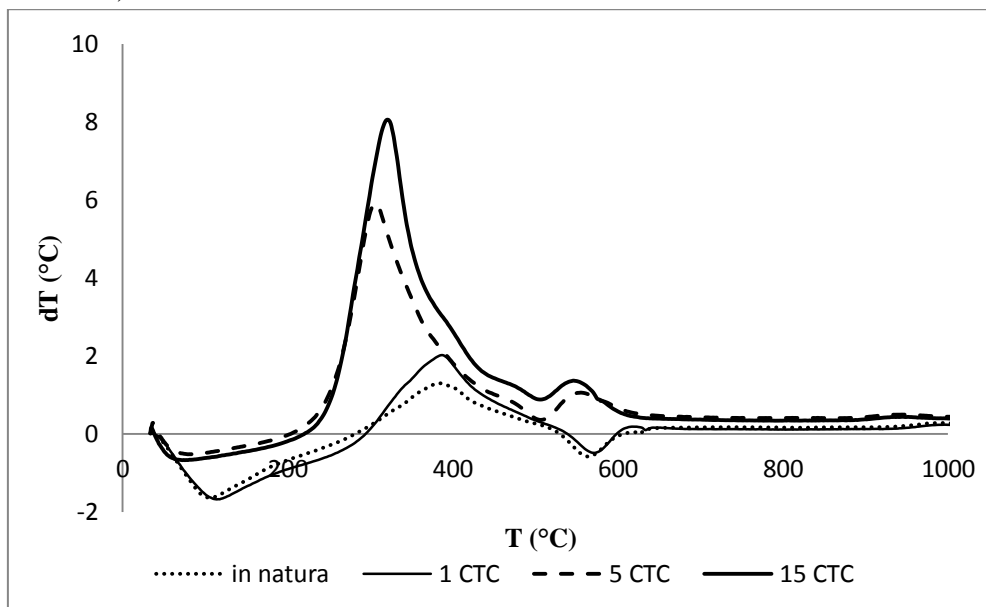


Gráfico 5.9 - Análise térmica (ATD) da amostra de argila tratada quimicamente (FR-ORG).



A partir da análise termogravimétrica (Gráfico 5.8), o teor de água livre perdida é bem maior para a argila sem tratamento. Pode-se observar claramente, que com o tratamento químico da argila, a perda de massa mostra que o caráter hidrofílico do material foi reduzido, pois a percentagem (%) de perda de massa aumenta com o aumento da concentração do surfactante e consequente carregamento da superfície do sólido.

As curvas obtidas a partir da ATD para as concentrações de surfactante de 5CTC e 15 CTC da argila, mostra um pico exotérmico na faixa de 230°C a 400°C atribuídos à decomposição inicial do sal quaternário de amônio HDTMA, sendo observado que quanto maior a concentração do surfactante, maior o pico exotérmico, a partir do qual se infere que o carregamento ainda não atingiu o seu equilíbrio. Segundo Guan *et al.* (2010), este pico está associado a energia necessária para quebrar as ligações menos estabilizadas do surfactante à superfície do adsorvente, quando o carregamento de HDTMA excede 50% da CTC do material. Esta menor intensidade de energia de ligação é, provavelmente devido às interações hidrofóbicas do HDTMA e a superfície do sólido (mais especificamente com os sítios reativos presentes na superfície) e indica a possibilidade da formação de uma bicamada micelar de surfactante sobre a superfície da argila.

Nas curvas de ATD, referentes às concentrações de 5 CTC e 15 CTC da argila, há uma sobreposição de picos, devido à combustão da matéria orgânica presente no material e a decomposição do surfactante, que pode ser observada na faixa de 350°C a 400°C e comprovada pelo pico exotérmico no mesmo intervalo de temperatura observado na curva do material *in natura* (Gráfico 5.6). Picos exotérmicos abaixo de 100°C são referentes à perda de água livre da superfície da argila. Resultados semelhantes de ATD, no estudo de organofilização de materiais adsorventes foram observados por Guan *et al.* (2010) e Silva *et al.* (2007).

Na curva de ATD, referente à concentração de 1CTC de argila, não foi observado pico na faixa de temperatura de 230°C a 350°C, interpretado como a ausência da formação de bicamada do surfactante sobre o sólido devido à concentração do surfactante, utilizada no carregamento ser insuficiente para a formação da bicamada.

Nas três curvas de ATD (1CTC, 5 CTC e 15 CTC) pode ser observada a tendência de um comportamento exotérmico na faixa de 450° a 500°C, este comportamento de temperatura mais elevado possivelmente indica uma ligação mais forte do surfactante à superfície da argila, e é provavelmente devido a uma ligação

eletrostática do amônio com a superfície negativa da argila, possivelmente indicando a primeira camada de HDTMA. Esta primeira camada atua como um suporte para a interligação hidrofóbica com a segunda camada. A temperatura necessária para quebrar este tipo de ligação é mais fraca do que uma interação eletrostática, e dá origem à perda de massa descrita anteriormente entre 230 e 400°C (GUAN *et al.* 2010).

Segundo Li e Gallus (2005), quando a concentração de surfactante está abaixo de sua concentração micelar crítica (CMC), as moléculas do surfactante existem, principalmente como uma monocamada (picos entre 450°C a 500°C), não sendo observada na curva de 1CTC (0,85 CMC), e um pico pouco pronunciado em 5CTC (4,25 CMC) e 15CTC (12,75 CMC). Quando a concentração de HDTMA se aproxima e ultrapassa a CMC, há a formação de micelas, dando origem à agregação dos grupos e formação da segunda camada de surfactante sobre a superfície do material (picos entre 230°C e 400°C).

5.2.3 Propriedades Físicas

5.2.3.1 Fisissorção de Nitrogênio (método de BET)

Por meio dos dados de adsorção de N₂, o resultado obtido da determinação de área superficial específica (S_{BET}) da argila FR-NAT foi de 21,8 m²/g e 0,18 cm³/g para o volume total de poros (VP). Valor de (S_{BET}), está dentro da faixa determinada para argilas, do grupo da caulinita, conforme Gomes (1988), cujos valores estão entre 10 a 15 m²/g, podendo alcançar até 50 m²/g dependendo da ordem estrutural do argilomineral. Segundo Leal *et al.* (2009), esse fato pode ser explicado devido às diferentes regiões de procedência dos materiais, que influencia na composição química e textural das argilas.

A área superficial específica de uma argila pode ser influenciada pela presença de matéria orgânica. Em argila, cuja caulinita apresenta elevado grau de ordem estrutural os valores são, em torno de 15 m²/g e para argilas cuja caulinita apresenta desordem estrutural atinge valores de 50 m²/g (GOMES, 1988). Neste estudo a argila apresenta desordem estrutural, conforme resultados mostrados na (Figura 5.3). Resultados similares foram determinados por Delavi (2011), valor de S_{BET} de 38 m²/g e por Leal *et al.* (2009), valor de 34 m²/g. Trevino (2003) obteve S_{BET} de 16,4 m²/g para um solo caulinitico, que foi utilizado como adsorvente de metais pesados.

A distribuição do diâmetro de poros da argila obtida pelo método de BET mostrou uma classificação na região de mesoporos ($20 < d < 50$ nm) e macroporos (> 50 nm), segundo a classificação da IUPAC (1994).

5.2.3.2 Densidade e Porosimetria de Mercúrio

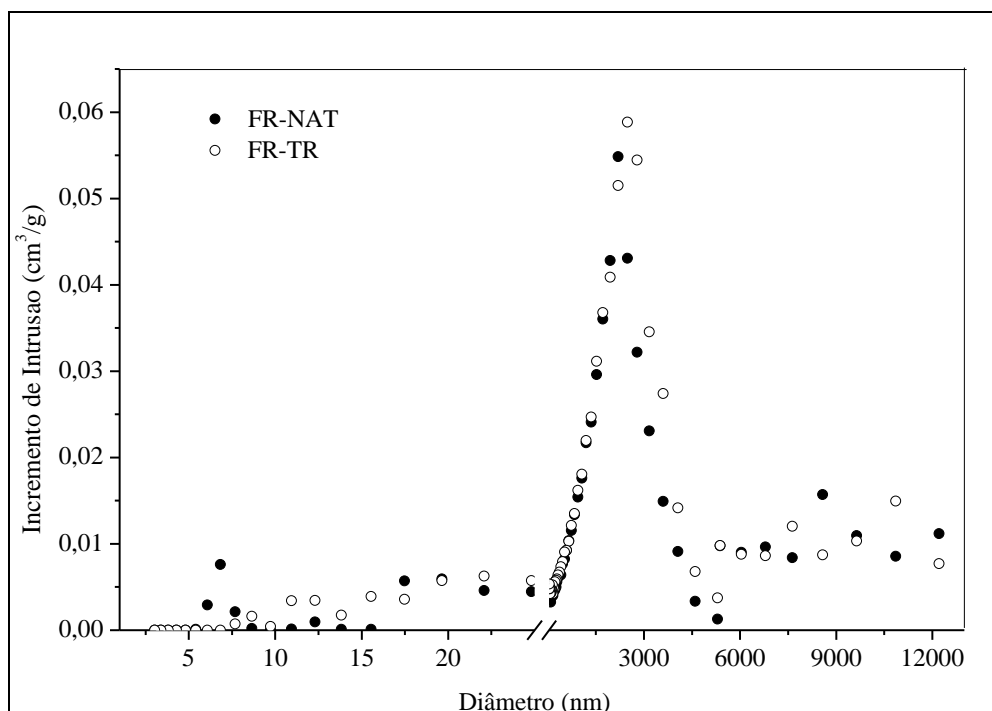
Por meio das análises de picnometria a gás Hélio e porosimetria de mercúrio, os valores obtidos de massa específica real, densidade aparente e porosidade das partículas de argila são mostradas na Tabela (5.2). A massa de amostra utilizada na análise foi de 0,503 g, valor necessário para o cálculo da porosidade, através da equação (4.1). O valor obtido da massa específica real está de acordo com o trabalho de Lucas *et al.* (2007) e também converge com o valor esperado de densidade de caulinitas e quartzo de acordo com os dados de MineralogyDatabase do webmineral.

Tabela 5.2 - Propriedades físicas da argila

	Massa específica real (g/cm ³)	Massa específica aparente (g/cm ³)	Porosidade (%)
FR-NAT	2,6448 ± 0,0028	0,931	64,79
FR-TR	2,7416 ± 0,0033	0,8456	69,15

As análises de porosidade de mercúrio e adsorção de N₂ pelo método de BET utilizam dois princípios diferentes que podem ser usados para estimar parâmetros de porosidade de um sólido. As distribuições do diâmetro de poros das amostras FR-NAT e FR-TR são mostradas no Gráfico (5.10), para sua interpretação, considera-se que a classe predominante de poros em um sólido é aquela onde se despendeu maior quantidade de mercúrio para se preencher o volume de poros com determinado diâmetro. Observa-se a presença de duas regiões de diâmetros de poros: uma pequena faixa de mesoporos entre 5 e 50 nm e outra faixa predominante na região de macroporos entre 50 a 200.000 nm.

Gráfico 5.10 - Incremento de intrusão vs diâmetro de poros



5.2.4 Propriedades Químicas

5.2.4.1 Ponto de Carga Zero (pHZPC)

O método de titulação potenciométrica foi utilizado para a determinação do $pH_{(PCZ)}$. Os resultados obtidos para as amostras (FR-NAT) e de referência (caulim puro) são mostrados, respectivamente nos Gráficos (5.11) e (5.12).

Gráfico 5.11 - Ponto de carga zero (pHZPC) para a argila (FR-NAT) por titulação potenciométrica

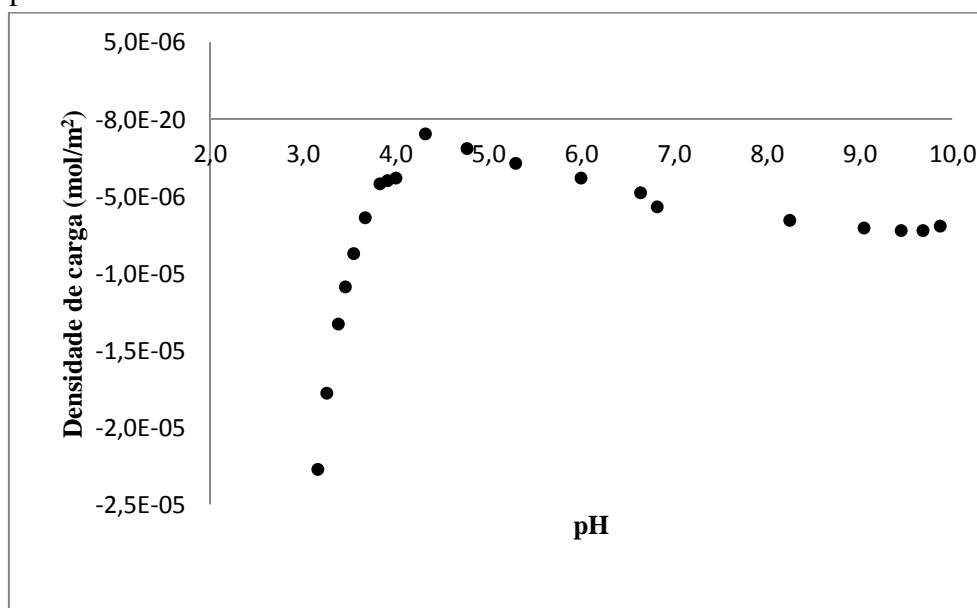
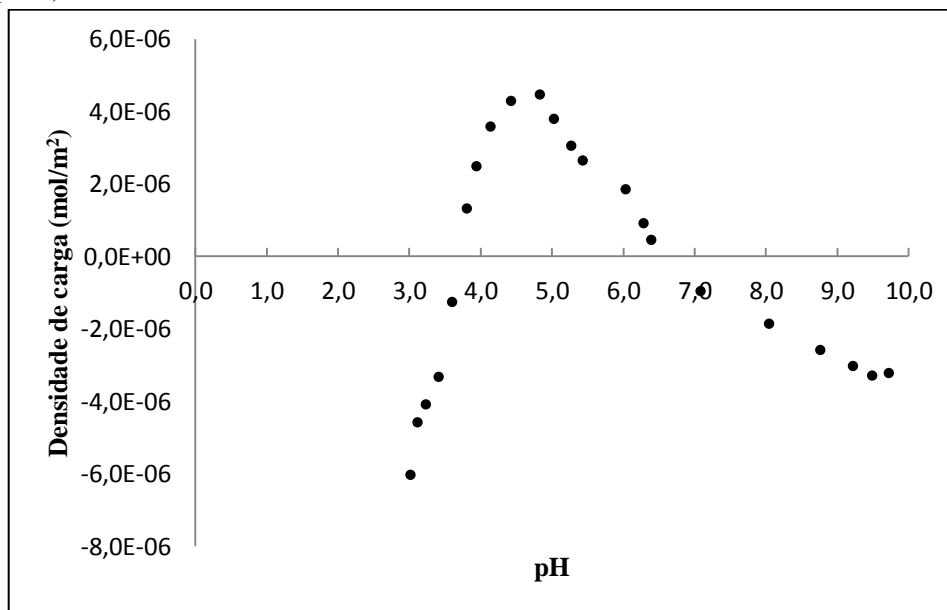


Gráfico 5.12 - Ponto de carga zero (pHZPC) para a amostra de referência (caulim puro)



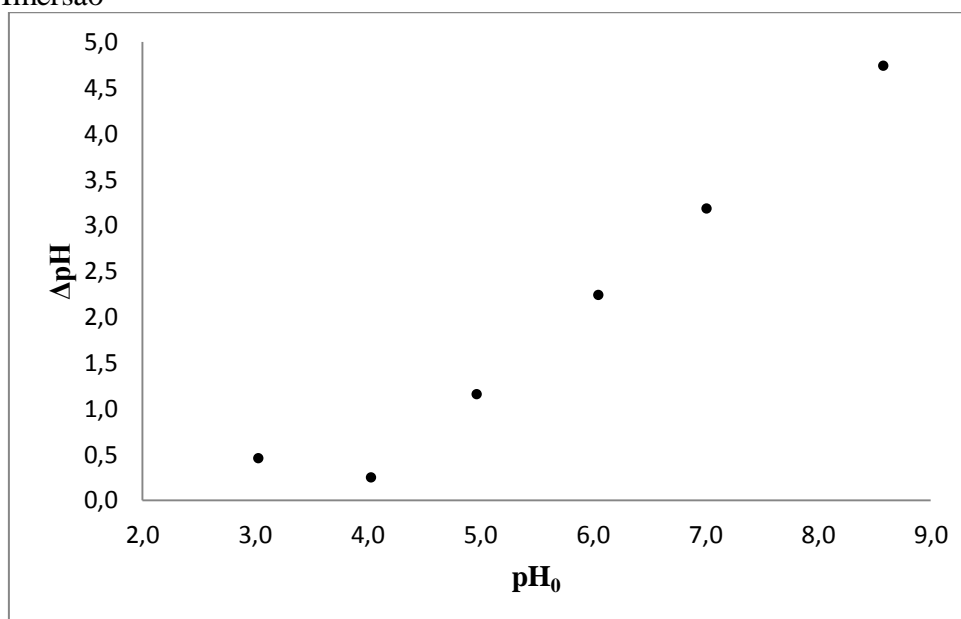
Segundo Davranche (2003), o valor do pH_{pcz} é aquele, onde os pontos experimentais cortam o eixo da abscissa em ($Q = 0$). No (Gráfico 5.11) os pontos experimentais não ultrapassaram o eixo da abscissa em ($Q = 0$), logo não há a determinação exata dos valores de pH_{pcz} para a amostra analisada. Porém, este fato indica que a carga da superfície do sólido é independente do valor de pH da solução. A carga total negativa da amostra (FR-NAT) é negativa. Para valores de pH da solução menores do que 4,3 a densidade de carga aumenta, assim a argila se torna mais negativa. Para valores de pH da solução maiores do que 4,3 o sólido é menos negativo (diminui a densidade de carga). Em valores de pH da solução a carga da superfície das amostras se aproximando do eixo das abscissas ($Q = 0$). De acordo com Santos (1992), esse é um comportamento característico de argilas cauliniticas.

O valor obtido para pH_{PCZ} do caulim (Gráfico 5.12) foi de $pH_{PCZ} = 3,8$. Um valor, ligeiramente inferior aos valores citados na literatura, entre 4,5 e 6,5 (LUZ e CHAVES, 2000). Entretanto resultados similares, aos obtidos neste trabalho são citados por Dohnalová *et al.* (2008). Para a confirmação do valor do pH_{PCZ} , a análise foi realizada pelo método de imersão (Gráfico 5.13), cujo valor obtido de ($pH_{PCZ} = 4,0$) foi igual àquele obtido pelo método de titulação potenciométrica, confirmando o resultado obtido.

Geralmente, a superfície da caulinita é carregada positivamente para valores de $\text{pH} < 3,2$ e carregada negativamente para $\text{pH} > 3,2$. Entretanto, quando as suas partículas são trituradas, inúmeras ligações O-H são rompidas, resultando na presença de oxigênio na superfície, proporcionando carga permanente negativa (SILVA e SANTANA, 2013), o que pode ter ocorrido com a argila estudada, que foi pulverizada manualmente, exposta ao oxigênio.

Os resultados obtidos indicam que a argila estudada, pode desempenhar um papel importante na adsorção de adsorbatos catiônicos, como metais pesados. Trevino (2003), investigou a adsorção de Pb, Cd e Zn por solos cauliniticos, com pH_{PCZ} de 4,7; valor comparável ao valor obtido neste trabalho, a partir do qual obteve resultados satisfatórios.

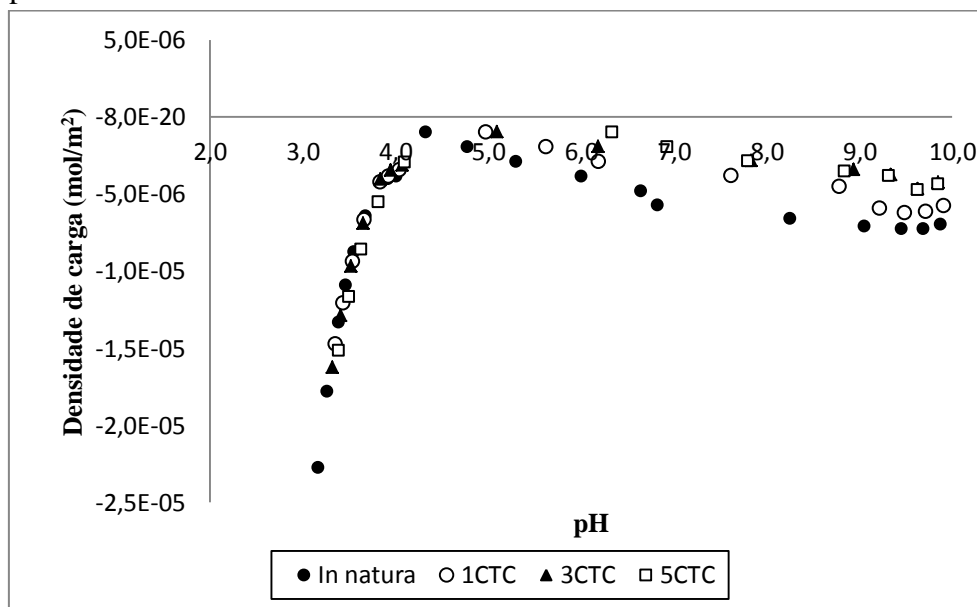
Gráfico 5.13 - Ponto de carga zero (pH_{ZPC}) para a argila (FR-NAT) por técnica de Imersão



Segundo Gupta (2012), a maioria das interações superficiais que ocorrem na superfície da argila envolvem reações de transferência de carga, cuja carga líquida pode ser positiva, negativa ou neutra. Cada argilomineral tem propriedades específicas que determinam como, quando e a quantidade de carga que vai ser transferida. O pH_{PCZ} determina a carga da superfície do adsorvente, em um determinado valor de pH de solução e informa sobre as possíveis interações eletrostáticas entre suas espécies químicas e as espécies químicas presentes na solução (FIOL, 2008).

No Gráfico (5.14) são mostrados os resultados obtidos para o pH_{PCZ} , amostra de argila (FR-ORG) modificada quimicamente por surfactante, nas concentrações de 1CTC, 3CTC e 5CTC da argila.

Gráfico 5.14 - Ponto de Carga Zero (pH_{ZPC}) para a argila (FR-ORG) por titulação potenciométrica



A literatura pesquisada, cita inúmeras determinações de pH_{PCZ} de amostras de sólidos organofilizadas pelo método de titulação potenciométrica. Li e Gallus (2005), realizaram o estudo do carregamento de HDTMA em caulinita, bem cristalinizada e com desordem estrutural, observaram valor de pH_{PCZ} em torno de $pH=4,0$ para ambas. Lin *et al.* (2013), utilizou vários surfactantes, inclusive HDTMA, para o carregamento de carvão ativado, e observou que o pH_{PCZ} aumentou de $pH=7,2$ do carvão virgem para $pH=9,8$ do carvão carregado, sendo óbvia a mudança de carga na superfície do material. No entanto para as amostras estudadas, de argila tratadas quimicamente, não foi possível obter um resultado satisfatório a partir desta técnica analítica, pois, provavelmente ocorre uma competitividade entre as espécies iônicas em solução, ocasionando a remoção do surfactante da estrutura da argila, ao qual são ligados por interação hidrofóbica, como pode ser visualizada nos resultados de ATD. Os resultados obtidos mostram o deslocamento das curvas com surfactante acima da curva da argila *in natura*, que aumenta com a concentração do surfactante. Em geral, o pH_{PCZ} aumenta com o aumento da concentração de surfactante carregado no material, este aumento do

pH_{PCZ} , significa que o carregamento do surfactante torna as cargas de superfície mais positiva (LIN *et al.*, 2013).

5.2.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

O resultado da CTC da argila “in natura” FR-NAT e da argila esmectita (amostra de referência) são mostrados na Tabela (5.3).

Tabela 5.3 - Capacidade de Troca Catiônica das argilas

Argila	CTC (meq/100g)
FR-NAT	16,94
Esmectita	110,97

Os resultados obtidos estão de acordo com dados publicados na literatura consultada. As argilas caulinitas apresentam valores de CTC, entre 3 – 15 meq/100g, enquanto que as esmectitas, entre 80 a 150 meq/100g. Segundo Santos (1992), as argilas do grupo caulinita apresentam CTC menor que as do grupo da esmectita, porque estas apresentam baixo nível de substituições isomórficas, devido ao seu pequeno desbalanço de cargas, o que gera poucas cargas negativas, características opostas ocorrem para as argilas esmectitas.

A caulinita é o grupo das argilas com menor CTC, cujos valores variam com o grau de ordem-desordem estrutural do argilomineral e impurezas de outros minerais. A presença de matéria orgânica contidas nas argilas e solos é outro fator que altera o valor da CTC em argilas, podendo aumentar consideravelmente seu valor (GOMES, 1988 e SANTOS, 1992). Os tipos de argilas e conseqüentemente, a CTC está relacionada com as características dos solos e clima de cada região. Em solos tropicais muito intemperizados, como os Latossolos do Cerrado e da Amazônia, predominam argilas caulinitas (SCIENCEBLOGS, 2009).

Quando a quantidade adsorvida pelo argilomineral é inferior a sua CTC, o mecanismo de adsorção é dominado por troca iônica, isto ocorre para argilas que possuem altos valores de CTC. Entretanto se a quantidade adsorvida é maior que a CTC do argilomineral, a adsorção ocorre por forças de interações que são determinadas pela estrutura e características da argila. Estas interações entre a superfície e os adsorbatos podem ser interações de *van der Waals* ou interação hidrofóbica (GUPTA, 2012).

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Ensaios de Adsorção de Compostos Orgânicos BTX (afinidade) para a Amostra de Argila (FR-NAT) e (FR-TR).

Os resultados dos testes preliminares de adsorção dos compostos BTX com a argila, realizados para a fração FR-NAT e FR-TR são mostrados nas Tabelas (5.4) e (5.5), respectivamente.

Os dados obtidos a partir dos ensaios em branco das soluções, em ambiente fechado mostram que ocorre perda de reagente por volatilização, que certamente interferiu na adsorção dos compostos orgânicos.

Tabela 5.4 - Adsorção de BTX por FR-NAT em ambiente fechado

Composto	Concentração inicial (mmol/L)	Concentração final (mmol/L)	(%) Perda Volatilização	(%) Remoção
Benzeno	0,9586	0,6453	21,73	10,95
Tolueno	1,0220	0,6236	28,87	10,11
Xileno	0,5595	0,2264	56,81	2,70

Tabela 5.5 - Adsorção de BTX por FR-TR em ambiente fechado

Composto	Concentração inicial (mmol/L)	Concentração final (mmol/L)	%Perda Volatilização	(%) Remoção
Benzeno	0,7995	0,5437	21,73	10,25
Tolueno	0,9023	0,3830	28,86	28,69
Xileno	0,5594	0,1892	56,81	9,36

A solução de Benzeno foi a que apresentou maior percentagem de remoção, seguida da solução de Tolueno para a amostra FR-NAT. E a solução de Tolueno foi a que apresentou maior percentagem de remoção para a amostra FR-TR. No entanto, tais valores estão abaixo dos encontrados em literatura para carvão ativado (LUZ *et al.*, 2013; LU *et al.*, 2008). Este comportamento mostra a fraca interação entre os compostos orgânicos e as argilas naturais, devido à sua natureza ser hidrofílica, incompatível com os solventes orgânicos, este comportamento é também observadas por Silva *et al.* (2007) em argila natural do tipo esmectita.

Após o material ter recebido o tratamento térmico, ocorre a desidroxilação da sua estrutura, o material fica mais reativo e pode ser usado como matéria-prima na síntese de zeólitas (SANTOS, 1992). No entanto, o seu caráter hidrofílico permanece

inalterado, fato observado pela baixa capacidade de remoção dos compostos BTX, visto que a baixa interação com compostos orgânicos continua.

5.3.2 Ensaio de Adsorção de Cromo hexavalente para a Amostra de Argila (FR-NAT) e (FR-ORG).

A adsorção de oxianions de cromo hexavalente por (FR-NAT) resultou em um valor de percentual de remoção ($R\%$) de 26,56 %, pouco significativo e que pode ser atribuído à carga de superfície da argila ser totalmente negativa e a natureza aniônica do adsorbato.

A Tabela (5.6) mostra o percentual de remoção ($R\%$) de cromo hexavalente após adsorção com a amostra FR-ORG, sendo apresentada a matriz de experimentos obtida após o planejamento fatorial.

Tabela 5.6 – Matriz de experimentos do DCCR.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis originais		Resposta ($R\%$)
	X ₁	X ₂	CS	pH	
1	-	-	5,0	4,0	57,98
2	-	+	5,0	9,0	54,60
3	+	-	13,0	4,0	94,90
4	+	+	13,0	9,0	94,71
5	0	-1,41	9,0	3,0	90,52
6	0	+1,41	9,0	10,0	90,36
7	-1,41	0	3,0	6,5	32,76
8	+1,41	0	15,0	6,5	95,04
9	0	0	9,0	6,5	90,34
10	0	0	9,0	6,5	90,51

Observa-se que a adsorção do metal oxianion pela argila modificada com HDTMA-Br (FR-ORG) obteve êxito para todas as concentrações de carregamento do surfactante na amostra. Possuindo um mínimo de remoção de 32,76% para CS de 3,0 (meq/100g) e pH= 6,5 e o máximo de 95,04% de remoção para CS de 15,0 (meq/100g) e pH=6,5, ambos percentuais, maiores que o resultado obtido para a amostra “in natura” (26,56%), confirmando o carregamento com surfactante catiônico na superfície da argila. Podendo ainda ser observado que o ($R\%$) de Cr (VI) é maior a medida que se aumenta a concentração de carregamento de HDTMA na superfície da amostra.

A baixa capacidade de adsorção de oxiânion de cromo hexavalente por argilas esmectita e caulim “in natura” também foi observada por Krishna *et al.* (2001), cuja modificação química por surfactante catiônico (HDTMA-Br) resultou em percentuais mais elevados do adsorbato e foi verificado que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração de carregamento de HDTMA.

A adsorção de oxiânion de cromo hexavalente, em ampla faixa de pH foi estudada por Brum *et al.* (2010), o adsorvente utilizado foi argila esmectita modificada por surfactante catiônico (brometo de cetilpiridínio). Os resultados obtidos mostraram uma maior eficiência do processo para valores de pH ácido da solução. Segundo Gupta (2012), a modificação química de argila esmectita por HDTMA melhorou a capacidade de adsorção do adsorvente, em 2,8 vezes em comparação com esmectita “in natura”, devido provavelmente à formação de cromatos alquilamonio e dicromatos.

Com a finalidade de analisar a significância estatística das variáveis estudadas foi realizada a análise estatística dos dados, conforme mostrados na Tabela 5.6 por software estatístico comercial.

Os efeitos das variáveis independentes sobre a resposta (%R) são avaliados de forma preliminar na Tabela 5.7. Onde os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos com a letra Q.

Tabela 5.7 - Efeitos principais e de interações para a resposta (R%)

Fontes de Variação	Efeito	Erro Padrão
Média	90,4306	±1,6574
CS (L)	41,2746	±1,6574
CS (Q)	-27,3361	±2,1926
pH(L)	-0,9472	±1,6574
pH(Q)	-0,7965	±2,1926
(CS) L x (pH) L	1,5955	±2,3439

Observa-se na Tabela 5.7 que a variável individual pH(L), não é estatisticamente significativa para (R%), pois seus efeitos, em módulo, são da mesma ordem de grandeza do erro. Entretanto, a variável de entrada CS (L) possui significância estatística para (R%), pois seu efeito comparativo ao erro padrão é maior, evidenciando que este não ocorre simplesmente devido a erros operacionais, mas sim de efeito considerável na resposta devido às modificações em seu nível.

Para a confirmação da significância estatística dos efeitos de entrada na resposta ($R\%$), realiza-se a análise de variância (ANOVA) conforme a Tabela 5.8, na qual são mostrados os efeitos das variáveis iniciais do processo de adsorção, os quais podem ser avaliados de acordo com a estatística F de Fisher e/ou no nível descritivo p (probabilidade de significância).

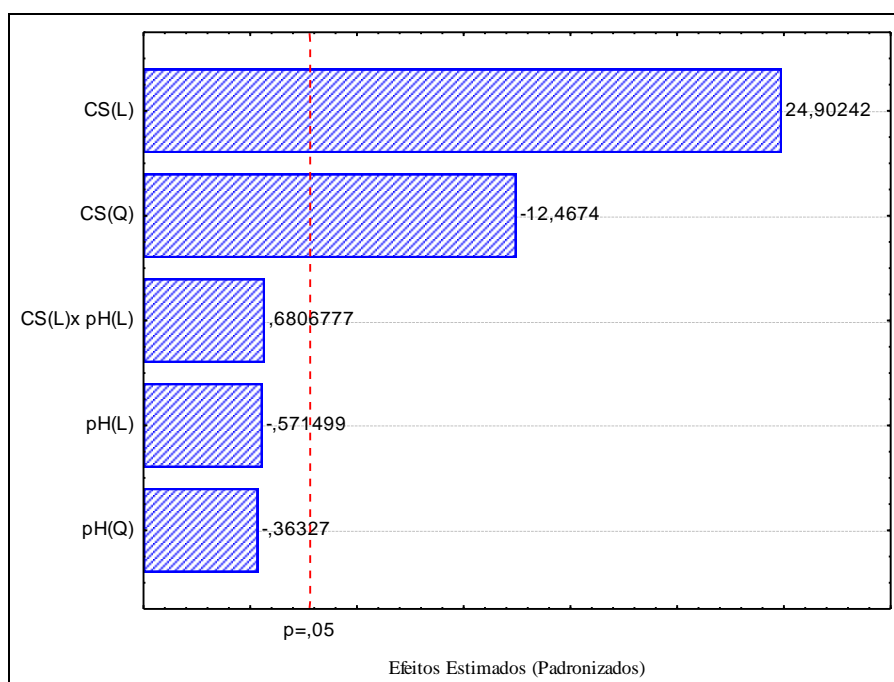
O coeficiente de determinação (R^2), medida estatística descrita pela equação de regressão, foi capaz de explicar 99,50% das variâncias explicáveis. O valor de F tabelado ($F_{1,4} = 7,71$), segundo Rodrigues e Lemma (2009), ao nível de 95% de confiança ($p = 0,05$), é maior do que o calculado para a variável individual $pH(L)$, indicando que esta não produz efeito significativo na resposta ($R\%$), região de aceitação da hipótese nula.

O nível descritivo p expressa a probabilidade dos efeitos não serem considerados estatisticamente significativos, situação na qual seus valores constituem-se de erros aleatórios (Neto, Scarminio e Bruns, 2002). Pela Tabela 5.8 confirma-se, que somente $CS(L)$ apresenta a menor probabilidade de estar dentro do limite de aceitação da hipótese nula, abaixo do limite de confiabilidade estipulado (5 %), portanto seus efeitos são estatisticamente significativos para ($R\%$) de cromo (VI). O Gráfico de Pareto confirma a significância estatística desta variável individual $CS(L)$ conforme mostrado no Gráfico 5.15.

Tab 5.8 – Análise de Variância (ANOVA) para a remoção de cromo

Fonte de Variação	GL	F	p	R^2
$CS(L)$	1	620,1307	0,000015	0,99507
$CS(Q)$	1	155,4363	0,000238	
$pH(L)$	1	0,3266	0,598242	
$pH(Q)$	1	0,1320	0,734788	
(CS) L x (pH) L	1	0,4633	0,533437	
Erro puro	4			

Gráfico 5.15 - Diagrama de Pareto para (%R)



Desta forma pode-se inferir que somente a concentração de surfactante catiônico apresenta influencia no carregamento de HDTMA-Br na superfície da argila, sendo confirmado que o pH de partida no carregamento catiônico da amostra não apresenta efeito significativo sobre sua organofilização. Krishna *et al.* (2001), também observou que a quantidade adsorvida de cromo (VI) em argila modificada com surfactante dependia apenas da quantidade de HDTMA preso a sua estrutura.

A partir da análise de regressão, propõem-se um modelo polinomial indicado com as variáveis codificadas, Equação 5.1 e 5.2, no qual, seus respectivos coeficientes de variação e combinação são mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Coeficientes de regressão para o modelo proposto

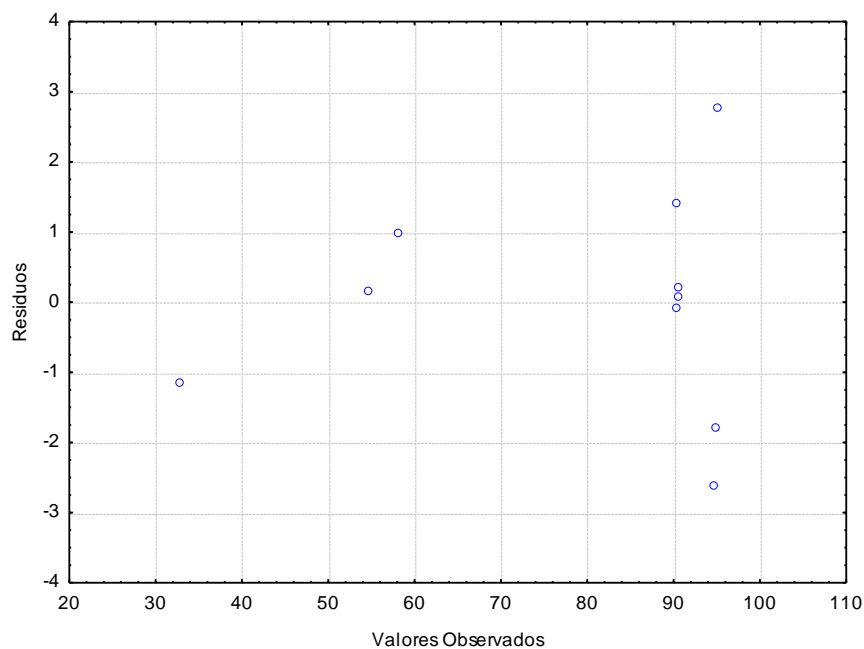
Fontes de Variação	Coefficiente de Regressão	Erro Padrão
Média	-21,9919	±12,0986
CS (L)	20,0174	±1,4643
CS (Q)	-0,8543	±0,0685
pH(L)	-0,0791	±2,5342
pH(Q)	-0,0637	±0,1754
(CS) L x (pH) L	0,0798	±0,1172

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_{11}^2 + \beta_{22} X_{22}^2 + \beta_{12} X_{12} \quad (5.1)$$

$$\%R = -21,99 + 20,01CS - 0,079pH - 0,854CS^2 - 0,063pH^2 + 0,079CSxpH \quad (5.2)$$

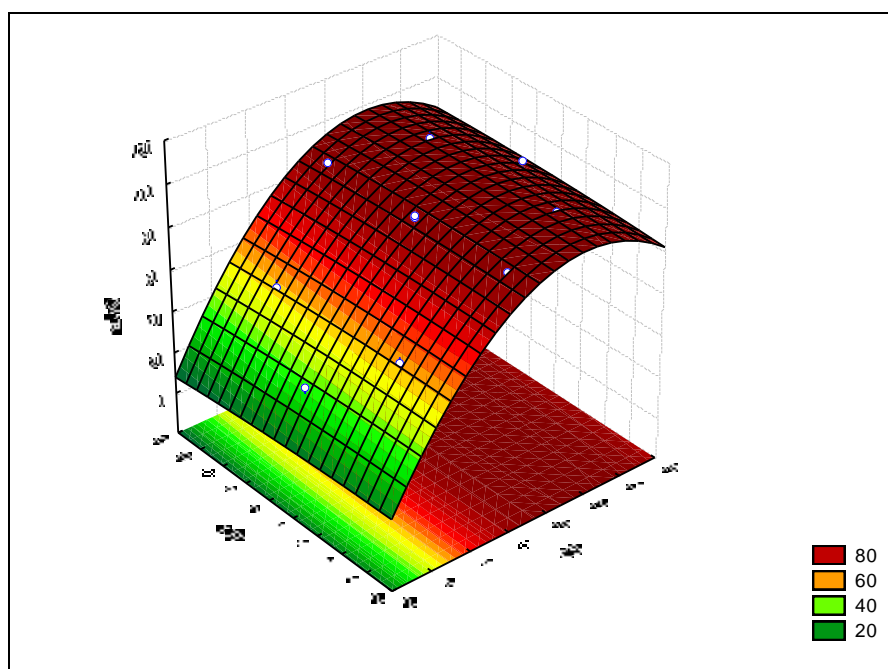
O modelo proposto se ajusta bem aos dados experimentais, pois o coeficiente de variação explica cerca de 95,05% das variâncias explicáveis. A qualidade do modelo polinomial proposto pode ser medida por meio de uma análise de resíduos, que corresponde à quantificação de sua faixa em torno dos valores observados (Gráfico 5.16). Verifica-se que os resíduos são relativamente baixos e situam-se na faixa de -2,8 a +2,8. Sua distribuição em torno do zero não apresenta comportamento tendencioso, indicando que as variáveis de entrada são independentes.

Gráfico 5.16 – Distribuição de resíduos



A visualização do modelo representativo para (%R) é feita pela superfície de resposta em função das variáveis codificadas mostradas no Gráfico 5.17. São colocadas em gráfico, no eixo z a resposta, e nos eixos x e y as duas variáveis independentes CS e pH.

Gráfico 5.17 – Superfície de resposta



O Gráfico 5.17 mostra que maiores percentuais de remoção de cromo (VI) podem ser obtidos na maior concentração de carregamento de surfactante na superfície da argila, independentemente do valor de pH da solução de carregamento.

6 CONCLUSÃO

Argilomineral predominante é a caulinita, além de illita/muscovita. Formada principalmente por SiO_2 e Al_2O_3 . O quartzo é o mineral em maior concentração.

O valor determinado de S_{BET} está de acordo com os resultados citados na literatura. O valor de CTC da argila determinado é característico de material argiloso caulínico. O estudo do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) mostrou que a argila tem superfície negativa, em todo o intervalo de pH estudado.

O resultado da análise de ATG para das amostras de argila organofilizadas, mostrou que houve o carregamento da superfície por surfactante catiônico. Os resultados mostraram ainda, que o carregamento foi efetivo é houve a formação de bicamada de micelas, condição de organofilização considerada ideal como processo de modificação química de superfície de argila.

Os resultados dos ensaios de adsorção dos compostos BTX por argilas (FR-NAT e FR-TR) não foram satisfatórios, pois apresentaram valores de remoção dos adsorbatos inferiores àqueles citados na literatura. Desta forma, a argila empregada nas condições estudadas não é um adsorvente apropriado para a remoção de compostos orgânicos.

A adsorção de oxianions de cromo hexavalente por argila organofilizada (FR-ORG) resultou em uma remoção, superior àquele obtido a partir da adsorção por argila (FR-NAT). E pode-se afirmar, que nas condições estudadas a argila organofilizada, empregada como adsorvente mostrou um bom desempenho na adsorção do referido adsorbato.

REFERENCIAS

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. v. 48, p. 305, 2002.

AMARAL, R. L.; CAVALCANTI, J. V. F. L; CÂMARA, J. G. A; SILVA, D.D.C; MOTA SOBRINHO, M. A. **Encontro Brasileiro de Adsorção**, 8, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais**. 2010.

AMMANN, L.; BERGAYA, F.; LAGALY, G.. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. **Clay Minerals**. v. 40, p. 441-453, 2003.

ARAUJO, A. L. P.; NOGUEIRA, I. L.; SILVA, M. G. C.; BARROS, M. A. S. D. Tratamento térmico em argila Bentonita para uso na remoção de zinco em leito fixo. VI **Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico**, 6, 2012, Atibaia, SP. **Anais**. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6502: Rochas e solos. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7181: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

ATKIN, R.; CRAIG, V. S. J.; AWANLESS, E. J.; BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 103, p. 219–304, 2003.

AVENA, M. J. e DE PAULI, C. P. Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 202 (1), p.195-204, 1998.

AZOUAOU, N.; SADAOU, Z.; DJAAFRI, A.; MOKADDEM, H. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**. v. 184, p.126–134, 2010.

BARTHELMY, DAVID. Mineralogy Database. Disponível em: <<http://www.webmineral.com>> Acessado em 05 dezembro de 2012.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**. v. 25, p. 849 – 855, 2002.

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.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469 de 29 de dezembro de 2000: estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília, DF, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 396 de 29 de 03 de abril de 2008: Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, DF, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 430 de 13 de maio de 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, DF, 2011.

BRISOLA, D. F; FERNANDES, T. L. A. Otimização no Preparo de Amostras para Análise em Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X. CETEM. XVI Jornada de Iniciação Científica, 2008.

BRUM, M. C.; CAPITANEO, J. L.; OLIVEIRO, J. F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactante modified montmorillonite. **Minerals Engineering**. v. 23, p. 270–272, 2010.

CABRAL JUNIOR, M. et al. **Argilas para Cerâmica Vermelha**. In: Luz, A. B.; Freitas; Lins, F. A. F.. (Org.). Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009, v.1, p. 747-770

CARMODY, O.; KRISTÓF, J.; FROST, R. L.; ÉVAMAKÓC, J.; KLOPROGGE, T.; KOKOT, S. A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 287, p. 43–56, 2005.

CARVALHO, M.N.; MOTTA, M.; BENACHOUR, M.; SALES, D.C.S; ABREU, C.A.M. Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay. **Journal of Hazardous Materials**. v. 239–240 p. 95– 101, 2012.

CETESB (São Paulo). Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2005.

CIOLA, R. Fundamentos da catalise. Sao Paulo: Ed. Moderna, 1981. Cap. IV: Adsorção, p.29-72.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

COONEY, D.O. **Adsoption desing for wastewater treatment**. Lewis, Boca Raton, US, 1999.

COUTINHO, R. C. P.; GOMES, C. C. Técnicas para remediação de aquíferos contaminados por vazamentos de derivados de petróleo em postos de combustíveis. **Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 17**, 2007, São Paulo. Anais. 2007.

- DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 214, p.181 – 193, 2003.
- DAVRANCHE, M., LACOUR, S., BORDAS, F., BOLLINGER, J.C. Aneasydeterminationofthesurfacechemicalpropertiesofsimpleand natural solids. **Journal of chemical education**. v.80, n.1, p. 76-78, 2003.
- DABROWSKI, A. “Adsorption from theory to practice”. **Advanced and Colloids and Interface Science**. V. 93, p. 135-224, 2001.
- DE SOUZA, D. M. **O trabalho dos artesãos ceramistas em Icoaraci, Belém/PA: contribuições aos estudos sobre a dinâmica da Amazônia brasileira**. 2010. Dissertação (Mestrado em Serviço Social) - Instituto de Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.
- DELAVI, Deyse G. G.; **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície**. 2011. Dissertação (Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- DOHNALOVÁ, Z.; SVOBODA, L.; ŠULCOVÁ, P. Characterization of kaolin dispersion using acoustic and electroacoustic spectroscopy. **Journal of Mining and Metallurgy**. v. 44, p. 63 – 72, 2008.
- DUARTE, L. C.; JUCHEN, P. L.; PULZ, G. M.; LICCARDO, A.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. v. 30, p. 3 – 15, 2003.
- EVERETT, H. **IUPAC Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units**. Appendix II, part I, 2001. Disponível em: <[http://www.iupac.org/reports/2001/colloid 2001/manual of s and t.pdf](http://www.iupac.org/reports/2001/colloid%202001/manual%20of%20s%20and%20t.pdf)>. Acesso em 26/07/2011.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environ Chem Lett.** v. 7, n. 1, p. 79-84, 2008.

FOGLER, H. Scott. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GALINDO, Luz Stella Gaona; ALMEIDA NETO, A. F.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Removal of Cadmium(II) and Lead(II) Ions from Aqueous Phase on Sodic Bentonite. **Materials Research.** v. 16, p. 515-527, 2013.

GAROMA, Temesgen; SKIDMORE, Lacy. Modeling the influence of ethanol on the adsorption and desorption of selected BTEX compounds on bentonite and kaolin. **Journal of Environmental Sciences.** v. 23, p. 1865–1872, 2011.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações Unitárias: operações de transferência de massa.** Vol. 4. São Paulo: Edição do autor, 1988.

GUAN, H.; BESTLANDA, E.; ZHUA, C.; ZHUA, H.; ALBERTSDOTTIRA, D.; HUTSONA, J.; SIMMONSA, C. T.; GINIC-MARKOVIC, M.; TAOD, X.; ELLIS, A.V. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials.* v. 183, p. 616-621, 2010.

GUPTA, Susmita Sen; BHATTACHARYYA, Krishna G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. **Physical Chemistry Chemical Physics.** v. 14, p. 6698–6723, 2012.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Can. J. Chem. Eng.,** v. 76, p. 827, 1998.

INTERNATION AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Disponível em: <http://www.iarc.fr/>, acessado em 30/11/12.

JIANG, Ming-qin; JIN Xiao-ying; LU Xiao-Qiao; CHEN, Zu-liang. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**. v. 252, p. 33–39, 2010.

KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation Technologies. *Journal of Environmental Management*. v. 71, p. 95–122, 2004.

KOSMULSKI, M. The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 253, p. 77–87, 2002.

KRISHNA, B. S.; MURTY, D. S. R; PRAKASH, B. S. J. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. **Applied Clay Science**. V. 20, p. 65–71, 2001.

LEAL, P. V. B.; SALES, P. F.; MAGRIOTIS, Z. M.; PAPINI, R. M. Estudo da adsorção de eteramina em caulinita rosa. **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 32, Fortaleza. Anais. 2009.

LI, Yan; WANG, Ji-de; WANG, Xiao-jun; WANG, Juan-fang. Adsorption–Desorption of Cd(II) and Pb(II) on Ca-Montmorillonite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, p. 6520–6528, 2012.

LI, Z.; GALLUS, L. Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite - Competitive adsorption and chain length effect. **Applied Clay Science**. v. 35, p. 250-257, 2007.

LI, Z.; GALLUS, L. Surface configuration of sorbed hexadecyltrimethylammonium on kaolinite as indicated by surfactant and counterion sorption, cation desorption, and FTIR. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 264, p. 61 - 67, 2005.

LIMA JUNIOR, L. G.; FREDERICO, C.W.; FERNANDES, M. V. S.; LOILA, A. R.

Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema. *Geochimica Brasiliensis*. v. 25, p. 7 – 16, 2011.

LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel. *Scientia Plen*. v. 8, n. 4, 2012.

LIN, S. H.; HUANG, C. Y. Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins. *Journal of Hazardous Materials*. v. 70, p. 21–37, 1999.

LIN, S. Y.; CHEN, W. F.; CHENG, M. T.; LI, Q. Investigation of factors that affect cationic surfactant loading on activated carbon and perchlorate adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*. v. 434, p. 236– 242, 2013.

LUCAS, E. F. A.; CARANASSIOS, A.; BORLINI, M. C. Estudos preliminares de caracterização da argila do vale do mulembá – ES. **XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM**, 2007.

LUZ, A. D.; SOUZA, S. M. A. G. U.; LUZ, C.; REZENDE, R. V. P.; SOUZA, A. A. U. Multicomponent Adsorption and Desorption of BTX Compounds Using Coconut Shell Activated Carbon: Experiments, Mathematical Modeling, and Numerical Simulation. *Industrial e Engineering Chemistry Research*. v. 52, p. 7896–7911, 2013.

LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria do papel. **Série Rochas e Minerais Industriais**. CETEM, 2000.

MASCARENHA, M. M. A.; CORDÃO NETO, M. P.; NETO, P. M. dos S. In: **Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, 12, 2008**, Búzios. Anais. COBRAMSEG 2008.

MAHMOUD, D. K.; SALLEH, M. A. M; KARIM, W. A. W. A. Characterization and evaluation agricultural solid wastes as adsorbents: A review. *Journal of Purity, Utility Reaction and Environment*. v.1, n.9, p. 451-459, 2012.

MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SINGH, B.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de aracruz, estado do espírito santo. **Revista Brasileira Ciências do Solo**. v. 26, p. 53-64, 2002.

MEIRA, J. M. L. **Argilas: o que são, suas propriedades e classificações**. Visa Consultores, 2001. Disponível em: < <http://www.visaconsultores.com/>>. Acessado em: 15.07.2001.

MOON, C.- H.; LEE, J. -Y.; OH, S. C. Organically modified low-grade kaolin as a secondary containment material for underground storage tanks. **Environ Geochem Health**. v. 29. P. 271–280, 2007.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 2ª Ed. Campinas, SP, 2002.

NOURMORADI, H.; NIKAEEN, M.; KHIADANI, M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**. v. 191, p. 341– 348, 2012.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importancia do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v.12, n. 3, p. 259- 265, 2007.

OLIVEIRA JR., JOSÉ M.; ANDRÉO, N.; CHAUD, M. V.; GONÇALVES, M. M.; ARANHA, N. Projeto e construção de um picnômetro a ar para caracterização de insumos e produtos farmacêuticos. **Química Nova**. v. 33, p. 1384 – 1388, 2010.

OUBAGARANADIN, J. U. K.; MURTHY, Z. V. P. Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu(II) on a clay containing montmorillonite. **Applied Clay Science**. v. 50, p. 409-413, 2010.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de

caracterização. **Cerâmica**. v. 54, p. 213 – 226, 2008.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2 ed. New York: John Wiley and Sons, 1995.

RIBEIRO, Bruno T.; LIMA, J. M.; CURI, N.; OLIVEIRA, G. C.; LIMA, L. T.; Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 5-10, 2011.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 2ª Ed. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, 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.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, vol. 01, 1992.

SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, v. 1. 1989.

SANTOS, P. T. R.; PASTRE, I. A. ; GARCIA, L. A. ; MACEDO, R. S. . Métodos Experimentais Utilizados no ensino de química para a determinação da CTC de argila. In: **Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 18, 2011**, São José do Rio Preto. Anais. 2011.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. 1 ed. Rio de Janeiro: COPPE UFRJ., 2011.

SCIENCEBLOGS. Minerais de argila de solos tropicais intemperizados. Disponível: (http://scienceblogs.com.br/geofagos/2009/09/minerais_de_argila_de_solos_tr/).

Acesso em: 26 de março de 2013.

SILVA, A. A.; DIAZ, F. R. V.; 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. A.; RODRIGUES, M. G. F.; DÍAZ, F. R. V. Comparação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos entre argilas esmectíticas naturais e argilas esmectíticas organofílicas. **Congresso Brasileiro de Polímeros, 9**, 2007, Campina Grande. Anais. 2007.

SILVA, Francky Roger Araujo; AMARAL, Sergio Pinto. Utilização de argilominerais na remoção de Pb (II) em tratamento de efluentes. **SIMPEP**, 13, 2006, Bauru. Anais. 2006.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v.3.3, p. 01-11, 2008.

SILVA, S. P. Caulim. *Balanço Mineral Brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2001.

SILVA, M. S.; SANTANA, G. P. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. *Scientia Amazônia*. v. 2, n. 2, 2013. Disponível em: <<http://www.scientia.ufam.edu.br>>. Acesso em: 19 out. 2013.

SIMPSON, J. A.; BOWMAN, R. S. Nonequilibrium sorption and transport of volatile petroleum hydrocarbons in surfactant-modified zeolite. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 108, p. 1–11, 2009.

SOUTO, F. A. F. Avaliação das características físicas, químicas e mineralógicas da matéria-prima utilizada na indústria de cerâmica vermelha nos municípios de macapá e

santana-ap. 2007. Dissertação (Pós Graduação em Geologia e Petrologia), Universidade Federal do Pará, Belém.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quimica Nova*. v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TEIXEIRA-NETO, E; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quimica Nova*, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TITAN, G.; NEVES, R. F. Estudo mineralógicos de algumas argilas do estado do Pará. In: Reunião Brasileira da SBPC, 59, 2007, Belém. **Anais**. 2007.

TREVINO, J. C. M.; COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science**. v. 23, p. 133– 139, 2003.

VIANNA, Marilda M.G. R.; VALENZUELA-DÍAZ, Francisco R.; KOZIEVITCH, Valquiria F.J.; BÜCHLER, Pedro M. Synthesis and Characterization of Modified Clays as Sorbents of Toluene and Xylene. **Materials Science Forum**. v. 498-499, p. 691-696, 2005.

ZANELLO, S. ; MELO, V.F. ; WOWK, G. I. T. H. Mineralogia e teores de cromo, níquel, cobre, zinco e chumbo nos solos no entorno do aterro sanitário da caximba em Curitiba-PR. **Scientia Agraria (UFPR)**. v. 10, p. 51-60, 2009.