

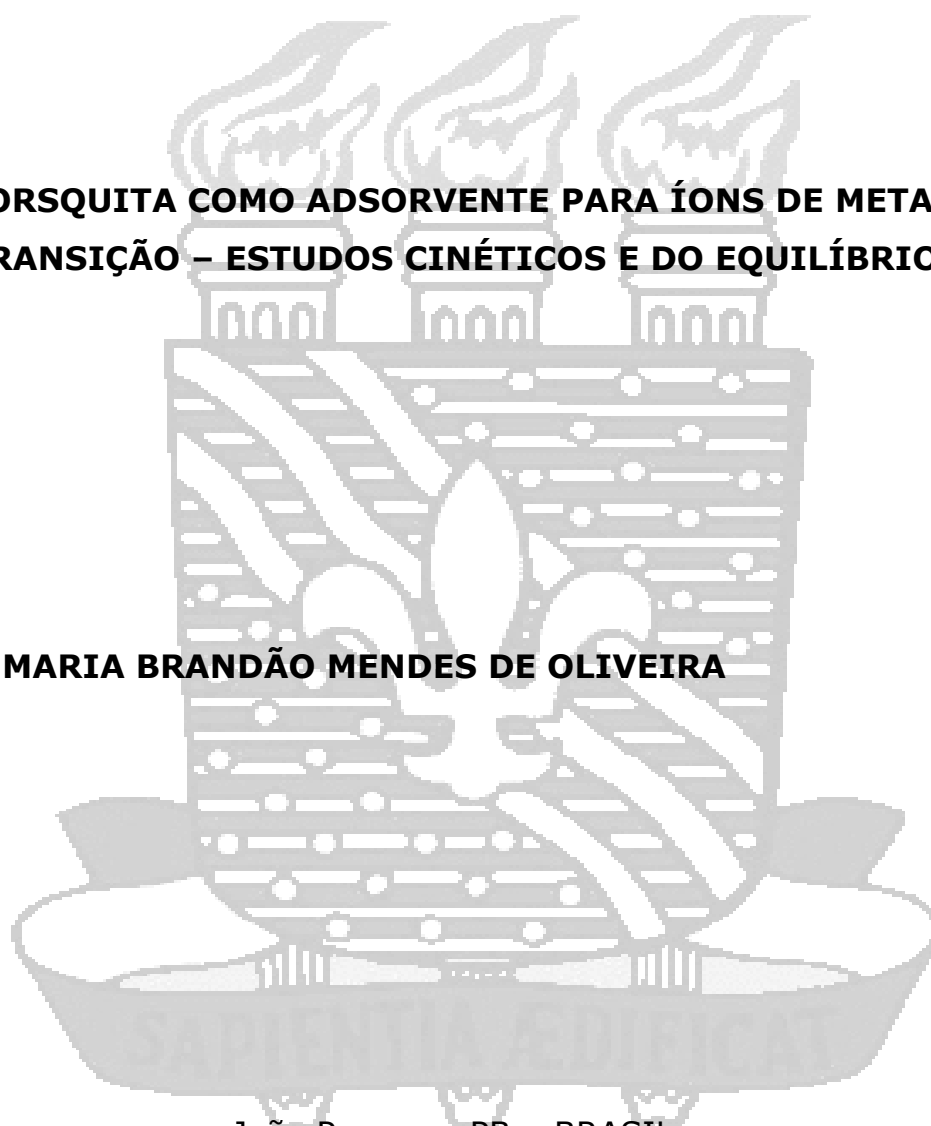


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**PALIGORSQUITA COMO ADSORVENTE PARA ÍONS DE METAIS DE  
TRANSIÇÃO – ESTUDOS CINÉTICOS E DO EQUILÍBRIO**

**ANDRÉA MARIA BRANDÃO MENDES DE OLIVEIRA**



João Pessoa – PB – BRASIL

Dezembro de 2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**PALIGORSQUITA COMO ADSORVENTE PARA ÍONS DE METAIS DE  
TRANSIÇÃO – ESTUDOS CINÉTICOS E DO EQUILÍBRIO**

**ANDRÉA MARIA BRANDÃO MENDES DE OLIVEIRA**

Tese apresentada como requisito para  
obtenção do título de Doutor em Química  
pela Universidade Federal da Paraíba.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Gardênnia da Fonseca**

**João Pessoa-PB – BRASIL**

**Dezembro de 2011**

O48a Oliveira, Andréa Maria Brandão Mendes de.  
Paligorsquita como adsorvente para íons de metais de  
transição – Estudos cinéticos e do equilíbrio / Andréa Maria  
Brandão Mendes de Oliveira.- João Pessoa, 2011.  
115f.  
Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca  
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN  
1. Paligorsquita. 2. Cátions de transição. 3. Adsorção.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

***Dedico este trabalho aos meus filhos Matheus e Maria Luiza que são a razão do meu viver. Fonte de inspiração para eu ser uma pessoa melhor a cada dia. E ao meu esposo, ancoradouro seguro da nossa família.***

## **Agradecimentos**

A Deus, origem de tudo o que existe, que nos revigora a cada dia, que está presente nas coisas simples da vida; coisas estas que resultam em felicidade verdadeira e duradoura e que, muitas vezes, passam despercebidas ou até mesmo são rejeitadas pelo egoísmo e materialismo que nos impregna. E que torna possível a existência do amor em suas mais variadas e puras formas.

Aos meus filhos Matheus e Maria Luiza que me mostraram o que é o amor pleno.

Ao meu esposo Luiz Fernando por todo amor, dedicação e total apoio nessa fase tão difícil.

Aos meus pais José Mário e Maria José e aos meus irmãos Adriana e Altair por todo amor e carinho ao longo dessa jornada.

A minha sogra D. Nova pelas palavras de incentivo, pelos lanches deliciosos nas horas de estudos e pela companhia nas madrugadas e nos corredores da UFPB.

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Gardênnia da Fonseca, pelos valiosos ensinamentos, pela construtiva troca de idéias, pelo empenho, dedicação, paciência, apoio e esforço em possibilitar as melhores condições possíveis para a realização deste trabalho e acima de tudo pela amizade e companheirismo nas horas mais difíceis.

A minha amiga de "luta" Michelle pela preciosa ajuda nesse caminho. Minha amiga você foi uma verdadeira irmã. Agradecimento estendido ao seu esposo, Alberto, que sempre foi solícito e atencioso.

Ao amigo quase irmão Claudio pela sua preciosa amizade, sempre disposto a me ajudar e constantemente preocupado com o meu bem estar.

A Verinha que não obstante estar no mesmo esforço de conclusão de doutorado, não hesitou em me estender a mão, você é uma guerreira minha amiga.

Aos amigos André (Pessoa), Marisa e Flávio, Josi, Paulinha e Renilton, Mércia, Cleidimário e Valmir pelas colaborações, conselhos, ajudas, torcida, carinho e votos de sucesso.

A Israel e Iran pelas horas dedicadas as leituras da absorção atômica, sempre com presteza. A Líbia pela enorme gentileza na leitura do infravermelho e a todos que compõem o LCCQS pela amizade. (Haryanne, Fernanda, Anne, Mirela, Verinha, Dariston, Michele, André e todos os demais)

A Marcos Pequeno pela gentileza, ajuda, compreensão e paciência.

Aos professores José Geraldo e José Rodrigues pelas suas valiosas contribuições no decorrer deste trabalho.

A Joelma do Laboratório de Termogravimetria do CT/UFPB pela enorme gentileza.

Aos companheiros do CCTA, professores, técnicos, alunos e terceirizados que torceram e me incentivaram.

E a todos que contribuíram diretamente e indiretamente de alguma forma para a realização deste trabalho.

Muito obrigada !

## RESUMO

**Título:** Paligorsquita como adsorvente para íons de metais de transição – Estudos cinéticos e do equilíbrio

**Autor(a):** Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira

**Orientador (a):** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Gardênnia da Fonseca

**Palavras-Chave:** Paligorsquita, cátions de transição, adsorção.

Os argilominerais são silicatos importantes do ponto de vista ambiental, tecnológico e acadêmico, existindo como materiais sintéticos ou naturais. Neste grupo se destaca a paligorsquita, que é um argilomineral de hábito fibroso de estrutura 2:1 de ampla aplicação industrial. Este mineral pode apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio pelo alumínio e/ou ferro e essas substituições resultam num excesso de cargas negativas. Estas cargas associadas a superfícies específicas tornam a paligorsquita um adsorvente para moléculas polares ou íons positivos. Assim neste trabalho, a paligorsquita da região do Piauí foi aplicada como adsorvente em solução aquosa para remoção dos íons cobre, cobalto e níquel individualmente e na forma de soluções binárias. A paligorsquita inicialmente foi caracterizada por análise química, DRX, espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria. Os ensaios de adsorção para a série de íons em solução aquosa foram realizados pelo método em batelada em que os efeitos do tempo de reação (2 a 72 h), temperatura (303, 313 e 323 K), concentração inicial do íon metálico ( $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>) em cada uma das temperaturas, pH (2,0; 4,0; 6,0 e 8,0) e força iônica (soluções de NaNO<sub>3</sub> nas concentrações de 0,01; 0,005; 0,008 e 0,01 mol dm<sup>-3</sup>) foram sistematicamente variados. As misturas binárias dos cátions foram investigadas variando o tempo de reação e as concentrações iniciais dos íons em solução. O tempo de retenção máxima foi de 48 h para todos os cátions. Os dados das isotermas de tempo foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula, sendo melhores descritos pelo modelo de pseudo-segunda

ordem. As isotermas de concentração foram testadas frente aos modelos de Langmuir e Freundlich. As capacidades máximas de adsorção para cobre (II), níquel (II) e cobalto (II) foram de 1,28; 1,21 e 1,1 mmol g<sup>-1</sup>; 1,60; 1,46 e 1,40 mmol g<sup>-1</sup> e de 0,78; 0,68 e 0,61 mmol g<sup>-1</sup> a 303, 313 e 323 K, respectivamente. As paligorsquitas saturadas com os íons metálicos foram caracterizadas por DRX, espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria mostrando pouca alteração na estrutura comparando com àquela do sólido precursor.



## ABSTRACT

**Title:** Paligorsquite as adsorbent for transition metallic ion – Kinetic and equilibrium study.

**Author:** Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira

**Supervisor:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Gardênnia da Fonseca

**Keywords:** Palygorskite, transition cations, adsorption.

Clay minerals are silicates with importance of environmental, technological and academic view, existing in a large variety as synthetic or natural materials. In this group, the palygorskite is a clay mineral of fibrous habit with 2:1 structure and wide industrial application. This material shows a partial isomorphous substitution of magnesium with aluminum and/or iron and such substitutions result in an excess of negative charges. These charges are associated with specific surfaces resulting in the palygorskite an adsorbent for polar molecules or positive ions. In this work, the palygorskite of Piauí was applied as adsorbent in aqueous solution for removal of copper, cobalt and nickel from simple and binary solutions. The palygorskite was characterized by chemical analysis, XRD, infrared spectroscopy and thermogravimetry. The adsorption experiments for ions in aqueous solution were carried out by batch method in which the effect of reaction time (2-72 h), temperature (303, 313 and 323 K), initial concentration of metal ion ( $10^{-3}$  to  $10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>) at various temperature, pH (2.0, 4.0, 6.0 and 8.0) and ionic strength (solutions of NaNO<sub>3</sub> at concentrations of 0.01; 0.005; 0.008 and 0,01 mol dm<sup>-3</sup>) were systematically varied. The binary mixtures of cations were investigated by varying the reaction time and the initial concentrations of ions in solution. The retention time was 48 h maximum for all cations. The data of time isotherm were fitted to kinetic models of pseudo first order, pseudo second order and intraparticle diffusion, where the data were best described by the second order kinetic model. The isotherms of concentration were fitted to the Langmuir and Freundlich models. The maximum capacities of

adsorption for copper (II), nickel (II) and cobalt (II) were 1.28; 1.21 and 1.1 mmol g<sup>-1</sup>; 1.60; 1.46 and 1,40 mmol g<sup>-1</sup> and 0.78; 0,68 and 0,61 mmol g<sup>-1</sup> at 303, 313 and 323 K, respectively. The palygorskites saturated with cations were characterized by XRD, infrared spectroscopy and thermogravimetry showing insignificant changes in their structure comparing with the precursor solid.

## SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
1.0 Introdução	02
1.1 Objetivos	03
1.1.1 Objetivo Geral	03
1.1.2 Objetivos específicos	03
2.0 Revisão Bibliográfica	06
2.1 Silicatos	06
2.2 Argilominerais	09
2.2.1 Propriedades dos argilominerais	12
2.2.1.1 Área Superficial	12
2.2.1.2 Troca Iônica	12
2.2.1.3 Capacidade de troca aniônica (CTA)	14
2.2.1.4 Capacidade de troca catiônica (CTC)	14
2.2.2 Aplicações recentes de argilominerais como trocadores Catiônicos	18
2.3 Paligorsquita	21
2.3.1 Paligorsquita como adsorvente de metais pesados	26
2.4 Processo de adsorção	29
2.4.1 Fatores fundamentais do desempenho de um adsorvente	32
2.4.2 Isotermas de adsorção	33
2.4.3 Modelos em processos de adsorção na interface líquido-sólido	35
2.4.4 Cinéticas de adsorção	38
2.4.4.1 Cinética de Pseudo 1ª Ordem	38
2.4.4.2 Cinética de Pseudo 2ª Ordem	39
2.4.4.3 Cinética da difusão intrapartícula	40

3.0 Parte Experimental	42
3.1 Material e substâncias químicas	42
3.2 Preparação das amostras	42
3.2.1 Purificação da paligorsquita - Eliminação da matéria orgânica	42
3.2.2 Argila monoiônica.	43
3.2.3 Soluções metálicas	43
3.3 Determinação das isotermas de troca iônica na paligorsquita	43
3.3.1 Isoterma de tempo	43
3.3.2 Influência de dosagem de adsorvente	44
3.3.3 Influência de concentração	44
3.3.4 Influência do pH	44
3.3.5 Influência da força iônica	44
3.4 Caracterizações	45
3.4.1 Análise química	45
3.4.2 Difractometria de Raios X	45
3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	46
3.4.4 Análise termogravimétrica	46
3.4.5 Determinação da capacidade de troca catiônica da Paligorsquita	46
3.5 Preparação de paligorsquita saturada com os íons metálicos	47
4.0 Resultados e discussão	49
4.1 Caracterização da paligorsquita antes do processo de troca iônica	49
4.1.1 Composição química, CTC e área superficial	49
4.1.2 Difração de Raios X	50
4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	51
4.1.4 Análise termogravimétrica	52
4.2 Estudo da interação dos íons de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ com paligorsquita	53
4.2.1 Isotermas de tempo	53
4.2.2 Estudo cinético	55

4.2.2.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem	55
4.2.2.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem	57
4.2.2.3 Difusão intrapartícula	59
4.2.3 Isotermas de concentração	61
4.2.4 Isoterma de pH	71
4.2.5 Força iônica	74
4.3 Caracterização da paligorsquita após o processo de troca iônica.	79
4.3.1 Análise termogravimétrica	79
4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	83
5.0 Conclusões	86
6.0 Referências Bibliográficas	89

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Estrutura tetraédrica de um silicato.	06
<b>Figura 2.2</b>	Representação esquemática da estrutura geral de um sólido lamelar.	09
<b>Figura 2.3</b>	Estrutura de um argilomineral do tipo 2:1.	10
<b>Figura 2.4</b>	Estrutura planificada da paligorsquita.	23
<b>Figura 2.5</b>	Seção transversal das fibras da paligorsquita, evidenciando a continuidade das folhas tetraédricas e a descontinuidade das octaédricas.	24
<b>Figura 2.6</b>	Tipos de isoterma (quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente x concentração de soluto em solução) segundo Gilles.	34
<b>Figura 4.1</b>	Difratograma de Raios-X da paligorsquita.	51
<b>Figura 4.2</b>	Espectro de transmissão na região do infravermelho da paligorsquita pura.	52
<b>Figura 4.3</b>	Curva termogravimétrica da paligorsquita pura(a) e sua forma derivada (b).	53
<b>Figura 4.4</b>	Influência do tempo de contato na troca iônica de $\text{Cu}^{2+}$ em paligorsquita a 303 K.	54
<b>Figura 4.5</b>	Influência do tempo de contato na troca iônica de $\text{Ni}^{2+}$ em paligorsquita a 303 K.	54
<b>Figura 4.6</b>	Influência do tempo de contato na troca iônica de $\text{Co}^{2+}$ em paligorsquita a 303 K.	55
<b>Figura 4.7</b>	Ajuste dos dados de tempo na adsorção do íon $\text{Cu}^{2+}$ em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo primeira ordem.	56
<b>Figura 4.8</b>	Ajuste dos dados de tempo na adsorção do íon $\text{Ni}^{2+}$ em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo primeira ordem.	56
<b>Figura 4.9</b>	Ajuste dos dados de tempo na adsorção do íon $\text{Co}^{2+}$ em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo primeira ordem.	56
<b>Figura 4.10</b>	Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons $\text{Cu}^{2+}$ em	57

paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

- Figura 4.11** Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. 58
- Figura 4.12** Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. 58
- Figura 4.13** Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula. 59
- Figura 4.14** Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula. 60
- Figura 4.15** Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula. 60
- Figura 4.16** Isotermas de adsorção de íons cobre em solução aquosa em paligorsquita em diferentes temperaturas. 62
- Figura 4.17** Isotermas de adsorção de íons níquel em solução aquosa em paligorsquita em diferentes temperaturas. 62
- Figura 4.18** Isotermas de adsorção de íons cobalto em solução aquosa em paligorsquita em diferentes temperaturas. 63
- Figura 4.19** Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Cu (II) em diferentes temperaturas (a) 303, (b) 313 e (c) 323 K, segundo o modelo de Langmuir. 64
- Figura 4.20** Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Ni (II) em diferentes temperaturas (a) 303, (b) 313 e (c) 323 K, segundo o modelo de Langmuir. 65
- Figura 4.21** Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Co (II) em diferentes temperaturas (a) 303, (b) 313 e (c) 323 K, segundo o modelo de Langmuir. 66
- Figura 4.22** Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Cu (II) em diferentes temperaturas (a) 303, (b) 313 e 67

	(c) 323 K, segundo o modelo de Freundlich.	
<b>Figura 4.23</b>	Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Co (II) em diferentes temperaturas (a) 303, (b) 313 e (c) 323 K, segundo o modelo de Freundlich.	68
<b>Figura 4.24</b>	Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Ni (II) em diferentes temperaturas (a) 303, (b) 313 e (c) 323 K, segundo o modelo de Freundlich.	69
<b>Figura 4.25</b>	Influência do pH na adsorção do íon $\text{Cu}^{2+}$ em paligorsquita.	73
<b>Figura 4.26</b>	Influência do pH na adsorção do íon $\text{Co}^{2+}$ em paligorsquita.	73
<b>Figura 4.27</b>	Influência do pH na adsorção do íon $\text{Ni}^{2+}$ em paligorsquita.	73
<b>Figura 4.28</b>	Influência da força iônica no processo adsortivo do Cu (II) em paligorsquita a 303 K.	76
<b>Figura 4.29</b>	Influência da força iônica no processo adsortivo do Co (II) em paligorsquita a 303 K.	77
<b>Figura 4.30</b>	Influência da força iônica no processo adsortivo do Ni (II) em paligorsquita a 303 K.	79
<b>Figura 4.31</b>	Curva termogravimétrica da paligorsquita trocada com íon de cobre (a) e sua forma derivada (b).	80
<b>Figura 4.32</b>	Curva termogravimétrica da paligorsquita trocada com íon de cobalto (a) e sua forma derivada (b).	81
<b>Figura 4.33</b>	Figura 4.33 Curva termogravimétrica da paligorsquita trocada com íon de níquel (a) e sua forma derivada (b).	82
<b>Figura 4.34</b>	Curvas termogravimétricas da paligorsquita pura (a) e modificada por troca com os metais Ni(II) (b), Cu(II) (c) e Co(II) (d).	83
<b>Figura 4.35</b>	Espectros de transmissão na região do infravermelho da paligorsquita pura (a) e modificada por troca iônica com os íons de Cu (II) (b), Co (II) (c) e Ni (II) (d).	84



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Classificação dos silicatos.	08
<b>Tabela 2.2</b>	Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela. Grupo com carga da fórmula (x), subgrupo e exemplo das espécies.	11
<b>Tabela 2.3</b>	Características da adsorção física e química.	31
<b>Tabela 4.1</b>	Dados de composição química da paligorsquita.	50
<b>Tabela 4.2</b>	Resultados do ajuste dos dados de tempo da adsorção dos íons de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ em paligorsquita a 303 K ao modelo de cinética de pseudo-primeira ordem.	57
<b>Tabela 4.3</b>	Resultados do ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.	58
<b>Tabela 4.4</b>	Resultados do ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de difusão intrapartícula.	60
<b>Tabela 4.5</b>	Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich dos resultados da adsorção de íons metálicos em paligorsquita nas temperaturas de 303, 313 e 323 K.	70
<b>Tabela 4.6</b>	Valores da constante equilíbrio e energia livre de Gibbs para adsorção de íons metálicos em paligorsquita nas temperaturas de 303, 313 e 323 K.	71
<b>Tabela 4.7</b>	Espécies dos íons de cobre em diversos pHs.	74
<b>Tabela 4.8</b>	Espécies dos íons de cobalto em diversos pHs.	74
<b>Tabela 4.9</b>	Espécies dos íons de níquel em diversos pHs.	74

## **Capítulo I**

### **Introdução**

“Para muitos pensar é uma tarefa fastidiosa.  
Para mim, nos meus dias felizes, uma festa e  
uma orgia”.  
(Nietzsche, F. vontade de poder, XIV,24).

## 1.0 INTRODUÇÃO

---

Os argilominerais são silicatos de extrema importância do ponto de vista ambiental, tecnológico e acadêmico. Dentre estes, se destaca a paligorsquita que possui uma estrutura peculiar, apresentando morfologia fibrosa com espaços ociosos sob forma de canais. A existência de microporos e canais na estrutura da paligorsquita, bem como a natureza alongada das partículas e a sua granulometria fina, confere-lhe uma alta superfície específica e uma alta capacidade de sorção, fazendo com que este argilomineral desperte um grande interesse comercial para uma série de aplicações industriais, tais como o uso como adsorvente para remoção de metais pesados.

Nesta direção, o uso de sólidos naturais para remoção de espécies poluentes de sistema aquoso vem sendo uma área ainda bastante investigada. O interesse envolve matrizes mais seletivas, de baixo custo, alta disponibilidade, com possibilidade de reuso e originária de fontes renováveis.

A presença de metais pesados em águas tem sido motivo de crescente preocupação e objeto de estudos diversos (Colella, 1996; Dyer & Zubair, 1998; Aguiar *et al*, 2002, Vignado e Carvalho, 2006), uma vez que os íons destes metais possuem elevado potencial tóxico e são disseminados via cadeia alimentar, atingindo maior concentração no último elemento da cadeia, o homem (SENE & MOREIRA, 1998, VIGNADO e CARVALHO, 2006, LIN *et al*, 2000).

Além do enriquecimento natural de metais pesados em águas subterrâneas devido a processos biogeoquímicos (Nriagu & Nieboer, 1988), a atividade industrial constitui a principal fonte antropogênica de contaminação por metais pesados, pois geram grandes volumes de efluentes líquidos contendo metais em concentrações acima das permitidas pela legislação ambiental vigente. (Dal Bosco, Vignado e Carvalho, 2006)

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes a serem descartados, muitas indústrias têm sido levadas a modificar os processos existentes através da adoção de procedimentos que visam a menor geração ou a remoção de espécies tóxicas dos efluentes industriais. Como a recuperação de íons metálicos a partir de soluções diluídas utilizando métodos clássicos é ineficiente, e levando em consideração a política ambiental atual, métodos alternativos vêm sendo investigados, como por exemplo, a adsorção em materiais naturais que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos, visando assim a melhoria da qualidade ambiental e a recuperação de alguns compostos que possuam algum valor econômico. (BAYAT, 2002).

Para minimizar os custos do processo, pesquisas recentes focaram no uso de adsorventes de baixo custo. Podendo destacar os minerais argilosos, pois são facilmente disponíveis e baratos o que os tornam uma alternativa rentável em relação ao tratamento convencional de efluente. (Sanchez et al., 2002).

## **1.1 - Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho teve como objetivo geral a aplicação da paligorsquita pura como trocador para íons divalentes de cobre, níquel e cobalto em solução aquosa.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar a paligorsquita natural da região do Piauí por técnicas como difratometria de Raios-X, espectroscopia na

região do infravermelho, análises químicas, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria,

- Obter as isotermas de troca iônica dos íons divalentes de cobre, níquel e cobalto em meio aquoso verificando as influências da dosagem do adsorvente, tempo de reação, concentração de íons metálicos, temperatura do processo, força iônica e pH do meio,
- Estabelecer a cinética do processo de adsorção através dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula,
- Ajustar os dados experimentais a modelos de adsorção em monocamada como o de Langmuir e de Freundlich,
- Determinar parâmetros termodinâmicos relativos aos processos de troca iônica,
- Obter as seletividades do sólido em relação aos íons metálicos e
- Caracterizar os sólidos saturados com os íons de transição por difratometria de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria.

## **Capítulo II**

### **Revisão Bibliográfica**

“O saber que é absorvido em desmedida e sem fome, e até contra a necessidade, já não atua mais como motivo transformador.”

F. Nietzsche

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 – Silicatos

Os silicatos e os óxidos são os minerais dominantes da crosta terrestre, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação (SOUZA,1975). A classe mineral dos silicatos supera qualquer outra em abundância, pois, cerca de 40% dos minerais comuns são silicatos.

Durante o resfriamento da Terra, os silicatos cristalizaram e flutuaram na superfície por serem mais leves, concentrando na crosta terrestre. À medida que o magma esfriava foram se formando minerais cristalinos e ocorrendo diversos fenômenos, dentre eles, a substituição isomórfica, ou seja, a substituição de um metal por outro sem alterar a estrutura.

Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representado por  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . A relação de raios  $\text{Si}^{4+}:\text{O}^{2-}$  é igual a 0,29, sugerindo que o Si possui quatro átomos de O vizinhos, localizados nos vértices de um tetraedro, como ilustra a Figura 2.1. Isso também pode ser previsto utilizando os orbitais 3s e 3p do silício para formar as ligações. Os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  podem existir como unidades discretas ou podem se polimerizar formando unidades maiores compartilhando vértices, ou seja, compartilhando os átomos de oxigênio.

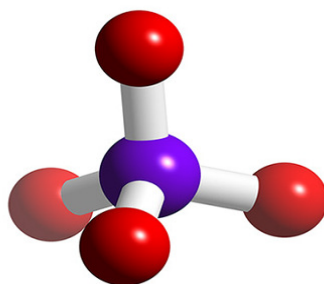


Figura 2.1 –Estrutura tetraédrica de um silicato

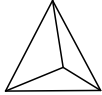
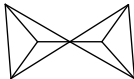
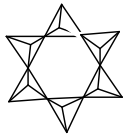

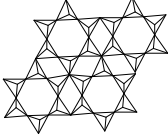
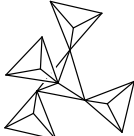
Nesta estrutura o íon  $\text{Si}^{4+}$  está rodeado por quatro oxigênios, logo, metade da carga de um íon  $\text{O}^{2-}$  é compartilhada. No entanto, a carga do íon  $\text{O}^{2-}$  pode ser neutralizada com duas ligações para dois íons  $\text{Si}^{4+}$ , isto é, o íon  $\text{O}^{2-}$  faz a ponte entre dois tetraedros ligando dois grupos  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , dando origem a um grupo  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ , e assim por diante. A este fenômeno dá-se o nome de polimerização (OLIVEIRA,2008) e dependendo do tipo de polimerização envolvido, podem formar diferentes grupos de compostos.

Os três oxigênios de cada tetraedro são compartilhados com o silício de três tetraedros vizinhos. Esses três oxigênios compartilhados ficam no mesmo plano, sendo referidos como basais. O quarto oxigênio de cada tetraedro não é compartilhado com outro tetraedro de silício, ficando livre para ligar-se a outros elementos, sendo chamado de oxigênio apical (JACKSON, 1965).

A relação entre o isomorfismo sofrido pelos silicatos, o grau de polimerização e a amplitude do oxigênio basal entre os tetraedros faz com a estrutura dos silicatos seja constituída de tetraedros independentes, arranjos de grupos tetraédricos múltiplos independentes, cadeia simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais (SOUZA, 1975). Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes como mostra a Tabela 2.1.



Tabela 2.1. Classificação dos silicatos.

Classes	Arranjos (SiO <sub>4</sub> )	Formação	Estrutura
Nesosilicatos	Isolados	Não compartilham os vértices	
Sorosilicatos	Duplos	Duas unidades tetraédricas juntam-se compartilhando o O de um dos vértices.	
Ciclossilicatos	Anéis	Dois átomos de O de cada tetraedro são compartilhados formando estruturas cíclicas.,	
Inossilicatos	Cadeias simples ou dupla	Dois átomos de O de cada tetraedro são compartilhados formando cadeias simples ou duplas.	
Filossilicatos	Folhas	Três O dos vértices são compartilhados	
Tectosilicatos	Tridimensional	Todos os quatro vértices são compartilhados.	

Os materiais inorgânicos baseados no silício tetraedricamente coordenado a oxigênio formam uma vasta família de compostos com um leque de aplicações que resultam em extrema importância do ponto de vista ambiental, tecnológico e acadêmico. Nesse grupo estão os argilominerais que são encontrados sob diferentes morfologias, incluindo partículas discretas e fibras.

## 2.2 - Argilominerais

Argila é o termo dado a um material natural de textura terrosa de baixa granulometria (inferior a  $2 \mu\text{m}$ ) e que podem desenvolver plasticidade quando misturados com uma quantidade limitada de água. Esses materiais surgem do intemperismo, da ação hidrotermal ou da deposição como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (SANTOS, 1992). São seis os tipos de argilas encontradas no Brasil: caulins, argilas plásticas para cerâmica branca, argilas refratárias, bentonitas, terras fuller ou argilas descorantes naturais e argilas para cerâmica estrutural (SANTOS, 1968).

Os argilominerais são argilas silicatadas de Al, Fe e Mg hidratados e possuem átomos firmemente ligados entre si em duas direções no espaço, formando lamelas, e átomos fracamente ligados em direção perpendicular a estas lamelas. A região de interação entre as lamelas é conhecida como região interlamelar, como ilustra a Figura 2.2 (POMOGAILO, 2005). Esse espaço pode estar vazio, no caso do composto ser formado por lamelas eletricamente neutras, ou estar preenchido por íons que mantêm a eletroneutralidade do sistema, no caso das lamelas apresentar excesso de cargas elétricas. (SCHOONHEYDT *et al*, 1999).

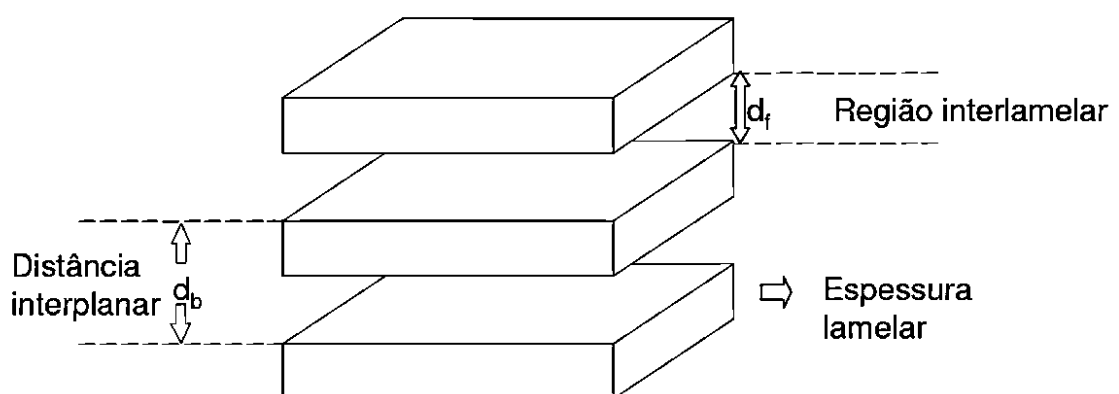


Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura geral de um sólido lamelar.

Os argilominerais possuem estruturas cristalinas em camadas, por isso são chamados de silicatos em camadas e por serem também constituídos por folhas contínuas de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. Assim, as lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de  $\text{SiO}_4$ . De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio.

O interesse em compostos com esse tipo de estrutura reside no fato de que a região interlamelar pode ser modificada de modo a abrigar espécies de diferentes naturezas, conferindo novas propriedades ao sistema a partir da interação hóspede-hospedeiro que se estabelece entre as partes (BIZETO *et al*, 2006).

A combinação de duas monocamadas básicas dá origem às classes de argilas 1:1 e 2:1. As lamelas das argilas denominadas TO ou 1:1 são formadas por uma monocamada de tetraedros de silício (T) condensada com uma monocamada de octaedros (O). As argilas 2:1, ou TOT, são formadas uma camada de octaedros entre duas de tetraedros de maneira esquematizada na Figura 2.3.

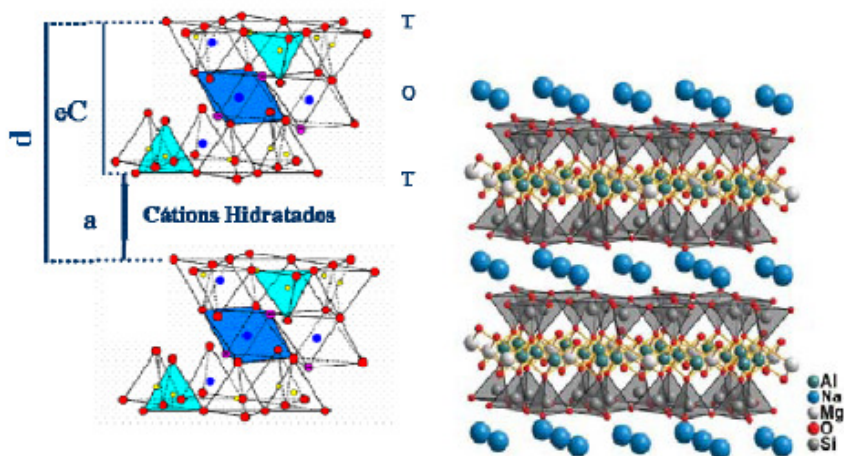


Figura 2.3: Estrutura de um argilomineral do tipo 2:1

Entre as lamelas, pode existir água de hidratação e cátions de compensação, que são passíveis de troca iônica.

O arranjo estrutural dos argilominerais está dividido em sete grupos que devidos às substituições isomórficas originam mais de 40 espécies diferentes como descrito na Tabela 2.2. Desses grupos se destaca o grupo da paligorskita (paligorskita) em processos ambientais como adsorventes de íons de metais pesados.

Tabela 2.2 – Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela. Grupo com carga da fórmula (x), subgrupo e exemplo das espécies.

Tipo	Grupo	Subgrupo	Espécies
1:1	Serpentina – caulin $x \approx 0$	Serpentina Caulin	Crisotila, antigorita Caulinita, nacrita
	Talco – pirofilita $x \approx 0$	Talco Pirofilita	Talco, willemseita Pirofilita
2:1	Esmectita $x \approx 0,2-0,6$	Saponita Montmorillonita	Saponita, hectorita Montmorillonita, beidelita
	Vermiculita $x \approx 0,2-0,6$	Trioctaédrica Dioctaédrica	Vermiculita Trioctaédrica Vermiculita Dioctaédrica
	Mica $x \approx 1$	Trioctaédrica Dioctaédrica	Biotita, lepidolita Muscovita, paragonita
	Mica $x \approx 2$	Trioctaédrica Dioctaédrica	Cintonita Margarita
	Clorita $x \approx$ variável	Trioctaédrica Dioctaédrica Di, trioctaédrica	Chamosita Donbassita Sudoita
2:1	Sepiolita-paligorskita $x \approx$ variável	Sepiolita Paligorskita	Sepiolita Paligorskita

## **2.2.1 Propriedades dos argilominerais**

### **2.2.1.1 Área Superficial**

A área de superfície específica é um fator importante para inúmeras aplicações, principalmente em processos envolvendo troca iônica devido à existência de porosidade dos argilominerais, o que significa que há espaços existentes entre as lamelas individuais.

Existem dois modelos clássicos para o cálculo da área superficial: O modelo BET, que foi desenvolvido para multicamadas determinando o volume de nitrogênio necessário para recobrir com uma monocamada a superfície do adsorvente e com isso determinar a área superficial do sólido e o modelo Langmuir que foi desenvolvido para monocamadas ou para adsorção química (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

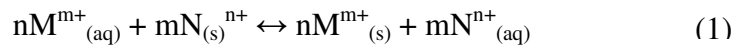
### **2.2.1.2 Troca Iônica**

A capacidade de troca iônica é uma importante característica dos argilominerais, pois esta propriedade associada à grande área superficial os torna capazes de imobilizar componentes tóxicos. Por este motivo, os argilominerais, principalmente a paligorsquita vêm sendo bastante utilizados em tratamentos de efluentes industriais na remoção de metais pesados, como já comentado.

Os minerais sofrem várias modificações estruturais durante o processo de intemperismo que provocam o aparecimento de cargas negativas em suas superfícies, por exemplo, pode haver átomos de  $Al^{3+}$  numa estrutura substituindo  $Si^{4+}$ , o que resulta no aparecimento de uma carga negativa. E portanto, pelo princípio da eletroneutralidade, exige que as cargas negativas associadas a essas superfícies sólidas sejam compensadas por quantidade equivalente de cargas positivas na forma de prótons ou de espécies catiônicas. Esses cátions retidos pela superfície

exclusivamente por forças eletrostáticas podem ser trocados por outros cátions, por estarem livres nos canais da rede e por sua exposição aos outros cátions da solução.

Portanto, o processo de troca iônica consiste na substituição de um íon de uma matriz sólida (cátions intersticiais) por um íon presente em solução, conforme representado na equação 1.



onde: M e N são os cátions

$m^+$  e  $n^+$  são as valências dos cátions trocados

s e aq representam a fase sólida e aquosa respectivamente

O número de íons que pode ser trocado por unidade de massa ou volume do trocador é chamado *capacidade de troca* e pode ser expressa em várias unidades, entre elas, mol/g, mg/g, mmol/g. A troca iônica depende tanto das propriedades do trocador quanto das propriedades dos íons submetidos à troca. A afinidade de um íon por um trocador, isto é, a trocabilidade iônica depende principalmente de três fatores:

- **carga elétrica do íon:** quanto maior a carga do íon, maior será a força com que ele é atraído pelos grupos funcionais de carga oposta sobre o trocador iônico, e, portanto, maior será a sua capacidade de troca, isto é, mais difícil será removê-lo durante o processo de regeneração do trocador.
- **raio iônico:** no caso de íons equivalentes, a magnitude de seus raios é decisiva para sua capacidade de troca, pois entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico.
- **grau de hidratação:** quanto maior o volume do íon mais fraco será o seu campo elétrico em solução e, sendo assim, menor será o seu grau de hidratação (CASES *et al*, 1997). Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente

inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. Entretanto, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e de vários outros fatores, podendo ter um valor variável em função de determinada aplicação (AGUIAR, NOVAES e GUARINO, 2002)

A troca iônica pode ser aniônica se os íons trocados forem ânions e catiônica se os íons trocados forem cátions. Como neste trabalho a reação iônica envolvida é catiônica, será breve o relato sobre capacidade de troca aniônica.

#### **2.2.1.3 Capacidade de troca aniônica (CTA)**

Os argilominerais podem reter espécies aniônicas decorrentes da instabilidade de alguns desses minerais argilosos no curso de muitas reações químicas de permuta aniônica. A capacidade de troca aniônica das argilas envolve apenas os sítios das bordas dos cristais onde os grupos OH não podem ser totalmente compensados pelas suas valências. A CTA é favorecida pelos valores de pH baixo que permitem a ligação dos prótons desses grupos OH, formando assim uma molécula de água. A adsorção de ânions ocorre em locais com cargas positivas temporárias, como o  $\text{AlOH}_2^+$  e o  $\text{FeOH}_2^+$ , formados através da associação de íons  $\text{H}^+$  com o OH e O nas superfícies dos minerais argilosos (OLIVEIRA,2008).

#### **2.2.1.4 Capacidade de troca catiônica (CTC)**

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um argilomineral é uma propriedade que representa a quantidade de cátions que esse argilomineral pode adsorver e trocar por outros cátions. Esta propriedade surge em função do potencial elevado das argilas de reagirem com cátions presentes em soluções por apresentarem cargas negativas em sua superfície externa. É interessante ressaltar, como explicado anteriormente, que estas cargas

surtem em virtude do desequilíbrio de cargas elétricas na estrutura provocado pelas substituições isomórficas nas folhas tetraédricas ( $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ) e nas folhas octaédricas ( $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ) por apresentarem ligações rompidas dos íons superficiais do cristal, além da substituição do hidrogênio das hidroxilas, pois os cátions só podem ser trocados se estiverem fracamente ligados às superfícies externas ou internas (espaços interlamelares) do cristal. A troca de cátions é influenciada por muitos fatores, tais como: a natureza da troca catiônica, tamanho das partículas, temperatura, as condições de fase (solução aquosa diluída ou concentrada, solventes orgânicos, reações no estado sólido) e a localização dos sítios ativos na rede do argilomineral (BERGAYA et al, 2006). Na montmorilonita, por exemplo, estes sítios localizam-se tanto no espaço interlamelar, quanto na sua superfície externa. (VACCARI, 1998). Nas esmectitas os cátions trocáveis são mantidos nos próprios planos basais.

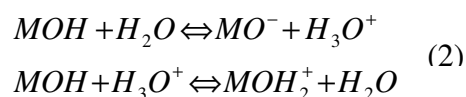
A CTC externa depende do número de sítios de ligação dos cátions nas superfícies externas e a CTC interna reflete a deficiência da carga das camadas 2:1. Portanto, é fácil perceber que a CTC externa é uma função direta do tamanho do cristal e do pH. Para um determinado volume ou massa, quanto maior a superfície externa, menor o tamanho do cristal e por causa da dependência do pH as cargas são chamadas de cargas variáveis da massa da argila. Já a CTC interna depende das cargas permanentes de espécies argilosas, ou seja, quando às cargas estruturais são muito elevadas, os cátions são irreversivelmente fixados nos espaços interlamelares (MEUNIER, 2003). Como a medida da CTC é equivalente a carga da camada somente quando todas as cargas de compensação dos cátions são trocáveis, então, ela corresponde à soma de dois tipos de cargas que surgem:

- (i) **da substituição da camada (isomórfica) se os cátions compensadores não forem fixos no argilomineral e puderem ser trocáveis por outros cátions:** Esta carga estrutural é também chamada de constante ou permanente e



é gerada pela substituição dos íons ou sítios nas folhas octaédricas e/ou tetraédricas (GAST,1977). Na maioria dos casos, os cátions trocáveis são compensadores. Interações específicas com as camadas dos silicatos podem impedir a troca quantitativa dos cátions compensadores, como é o caso dos íons potássio nas ilitas e nas micas, que são “fixos” nas cavidades ditrigonal (VERBURG e BAVEYE 1994). Alguns cátions sofrem reações químicas alterando o comportamento da troca clássica esperada.

- (ii) **da coordenação dos cátions nas bordas das camadas do silicato:** esta coordenação é, dependendo do pH, preenchida por  $H_3O^+$ ,  $H_2O$ , ou  $OH^-$ . Esta carga dependente do pH varia com a natureza da solução (força iônica, pH) devido às reações:



Com  $M = Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$ . Tournassat et al. (2004) apresenta outras possíveis reações. A contribuição da carga variável para a carga total depende da morfologia das partículas e a razão borda/área da superfície basal. No caso de esmectitas, a carga dependente do pH varia entre 10 e 20 % da carga total (Anderson e Sposito, 1991). Na caulinita, as camadas são agregados de partículas maiores, e as arestas representam uma grande fração da área total. Como a caulinita tem uma pequena substituição na camada, a sua carga estrutural é relativamente baixa, e a CTC é atribuído principalmente as cargas da borda (GAST, 1977).

A capacidade de troca catiônica ocorre em cada tipo de argilomineral de forma diferente. Nas esmectitas, ela é devida, principalmente, às substituições isomórficas da camada tetraédrica; na caulinita, deve-se, principalmente, às ligações rompidas, e aumenta com a menor cristalinidade deste argilomineral; nas ilitas e cloritas, tal capacidade é devida às ligações partidas e à troca de  $K^+$  nas arestas das ilitas ou do  $Mg^{2+}$  na superfície das cloritas.

A diferença na variação de troca dos argilominerais deve-se a natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na interna, em virtude da carga negativa presente no sítio de Al hexacoordenado, enquanto que na caulinita os sítios ativos são restritos a superfície externa.

Os cátions potencialmente trocáveis são intercambiados com diferentes energias e podem não estar ligados ao retículo cristalino pela mesma força em todos os argilominerais. A facilidade de troca do argilomineral varia também em função da concentração dos íons trocáveis e adsorvidos, da dimensão, da natureza e de seu potencial de hidratação. Dessa forma, o tipo de argilomineral depende, basicamente, do tipo de cátion presente no sistema. Assim, a caulinita tende a não se formar em presença de alcalinos e alcalino-terrosos; a montmorilonita e a esmectita são formadas na presença de magnésio e metais alcalinos e a ilita, a partir de soluções potássicas. Em vista disso, produtos de alteração distintos podem resultar de uma mesma rocha mãe devido à variação de fatores como clima, tempo, topografia e vegetação. O tipo de solo pode também influenciar na mobilização dos metais. Em solos contendo argilominerais com diferentes capacidades de troca iônica e matéria orgânica, a capacidade de troca aumenta, na ordem caulinita < clorita < ilita < montmorilonita. Este aumento está relacionado à redução do tamanho da partícula e, conseqüentemente, ao aumento da área superficial.

A CTC dos argilominerais pode ser determinada por uma variedade de métodos estabelecidos. A escolha da técnica depende da magnitude da CTC esperada, da natureza dos compensadores de cargas e da quantidade disponível de amostra. Os métodos mais utilizados envolvem a substituição dos cátions da intercamada com os cátions remissivos em um volume conhecido de solução e a determinação analítica dos cátions por técnicas padrão tais como: absorção atômica, espectrofotometria ou titulação (BERGAYA et al, 2006).

Como a CTC corresponde ao número de cargas negativas susceptíveis a correção dos cátions, então várias unidades foram usadas na literatura para expressar a CTC. Embora os valores de CTC sejam freqüentemente expressos em termos de argilas secas, as condições de secagem (105, 110, 140 °C ou alta temperatura) dificilmente são especificadas. A unidade de CTC recomendada pela IUPAC é centimols por Kg (cmol/Kg), que é numericamente equivalente a miliequivalentes por 100 g (meq/100g).

### **2.2.2 Aplicações recentes de argilominerais como trocadores catiônicos**

Apesar dos esforços feitos para descrever o processo de troca iônica, baseando-se em dados experimentais e em considerações teóricas, ainda não existe uma teoria completa que explique este processo, já que a troca iônica é acompanhada por outros processos tais como adsorção, quimissorção ou reações catalíticas (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008). Muitos trabalhos envolvendo reações de troca iônica em silicatos lamelares são publicados anualmente, sendo aplicados em diversos campos. Um exemplo é a síntese de um material híbrido envolvendo a troca do sódio pelo complexo de európio no espaço interlamelar da bentonita. Neste caso, as propriedades de luminescência do európio (III) são preservadas dentro do sólido inorgânico (SANCHES *et al*, 2006).

A CTC é uma importante característica dos minerais argilosos além da grande área de superfície específica, associada ao pequeno tamanho da partícula, os tornam capazes de imobilizar componentes tóxicos, e por esse motivo, os minerais vêm sendo muito utilizados em tratamentos de efluentes industriais na remoção de metais pesados. Como a remoção de metais pesados pelo processo de troca iônica depende diretamente da capacidade de troca catiônica (CTC) do aluminossilicato, portanto, a medida da capacidade de troca de um aluminossilicato é um parâmetro importante para a utilização desses materiais em processos de extração de metais (OLIVEIRA, 2008). O efeito tóxico causado por metais pesados no meio ambiente, particularmente em reservatórios de água, tem conduzido a um grande esforço para identificar métodos para a separação e remoção destes metais. Muitos minerais argilosos se mostram eficientes na remoção de metais pesados em soluções aquosas através de reações de troca iônica (FONSECA *et al*, 2005; MISSANA e GARCIA, 2007).

LEMES, FILHO e PIRES, 2003 ao pesquisarem a influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Magiguaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público verificou que fatores como tamanho da partícula e grau de cristalinidade dos argilominerais influenciam a sorção e retenção de contaminantes na superfície das partículas. A tendência observada mostrou que se o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam no sedimento de fundo.

ARAUJO e SILVA em 2003 estudaram a influência da calcinação sobre a remoção de ferro da caulinita e illita e seus efeitos sobre a acidez. O mineral utilizado foi a goetita e as análises foram feitas por espectroscopia no infravermelho utilizando amônia como sonda molecular que mostraram que a presença de ferro inibia o aparecimento de sítios de Lewis. Já para as argilas com citrato apresentaram acidez equivalente entre si, tanto na forma calcinada como na não calcinada e menor que a anterior. Para as

argilas sem a presença de ferro os autores concluíram que a acidez independe da calcinação.

MELO *et al*, 2002, sintetizou e caracterizou uma paligorsquita contendo várias proporções (m/m) de terras raras, no caso, lantanídeo por troca iônica. Foi analisado o efeito do lantanídeo nas propriedades físico-químicas e da catálise ácida da paligorsquita usando a transformação do álcool isopropílico como teste reacional. Foi observado que o material apresentou excelente atividade para desidratação de álcool.

AGUIAR, NOVAES e GUARINO, 2002, fizeram uma revisão bibliográfica sobre o uso de aluminossilicatos na remoção de metais pesados de efluentes industriais e sua elevada eficiência neste tipo de processo, mostrando então a potencialidade deste material tanto em processo contínuo quanto em batelada, e apresentou ainda várias propriedades, inclusive a capacidade de troca catiônica que é considerada a propriedade mais importante dos aluminossilicatos. Dessa forma, os pesquisadores apresentam de forma clara e bem detalhada que os aluminossilicatos podem ser empregados em diversos tipos de rejeitos. Segundo os autores as desvantagens encontradas dos aluminossilicatos restringem-se basicamente, ao controle de acidez do efluente já que, em pH extremamente ácido, ocorre o colapso da estrutura do aluminossilicato e no emprego de soluções muito concentradas, visto que segundo eles foi observado uma redução na eficiência do processo de remoção com o aumento da concentração do metal.

Em 2006 Dal Bosco, Vignado e Carvalho avaliaram o comportamento de argilas modificadas como trocadores iônicos na remoção de Mn (II) e Cd (II) de efluentes. Os testes foram realizados com a argila comercial Fluka K 10, uma montmorilonita tratada em meio ácido, industrialmente utilizada como catalisador no craqueamento de hidrocarbonetos e, com a bentonita NT 25, uma montmorilonita proveniente de uma lavra da cidade de Campina Grande, PB. Dal Bosco estudou ainda argilas modificadas com pirrolidinaditiocarbamato de amônio. Os resultados dos testes de adsorção demonstraram que a argila

nacional retém uma quantidade de metais superior ao produto comercial e que as argilas modificadas apresentam capacidade de adsorção muito superior às das argilas in natura.

TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO em 2009 estudaram a modificação química de argilas do grupo das esmectitas, por troca de cátions inorgânicos e orgânicos ou adsorção de moléculas orgânicas dentro dos espaços entre as lamelas do mineral.

TURAN *et al*, 2011 estudou a adsorção dos íons cobre e zinco utilizando a illita como adsorvente e aplicou a técnica de planejamento experimental para determinação das condições ótimas de trabalho.

SDIRI *et al*, 2011 avaliou a capacidade de troca catiônica da montmorilonita para vários metais em meio aquoso. Os modelos cinéticos foram ajustados pelo modelo de 1ª e 2ª ordem e as isotermas pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os modelos que apresentaram um melhor ajuste foram os de 2ª ordem e de Langmuir.

PABLO, CHAVEZ e ABATAL, 2011 avaliaram a adsorção de metais pesados em meio ácido e alcalino utilizando a montmorilonita e Ca-montmorilonita.

BADAWY, EL-BAYAA e ALKHALIK, 2010 utilizaram a vermiculita como adsorvente de metais pesados em solução aquosa. Aplicou os modelos cinéticos de difusão intrapartícula e de 1ª e 2ª ordem, sendo primeiro modelo que melhor se ajustou aos dados.

OZDES, DURAN e SENTURK, 2011 pesquisaram a remoção adsortiva dos íons Cd (II) e Pb(II) de solução aquosa utilizando a illita e avaliou o efeito da força iônica e do tempo no processo de adsorção.

### **2.3 Paligorsquita**

A primeira paligorsquita, foi encontrada e descrita em 1860, próximo a Palygorsk no distrito de Perm na Rússia (POST e CRAWFORD, 2007) daí a origem do nome paligorsquita. Segundo Huggins, Denny e Shell, 1962, no

ano de 1935 foi chamado de atapulgita uma “terra fuler” descoberta em Attapulgius, Geórgia (EUA) e Mormoiron, França, por achar que essa espécie mineral era diferente da Paligorsquita. Esta denominação é hoje aceita pela comunidade científica, após concluírem, através da utilização de técnicas mais modernas (difração de Raios X, microsonda eletrônica e análise termodiferencial) que paligorsquita e atapulgita dizem respeito a uma mesma espécie mineral. Apesar disso, persiste o nome atapulgita na literatura americana.

Segundo Santos e Santos (1984) até o ano de 1964, todas as ocorrências conhecidas eram de origem lacustre, posteriormente foi encontrada em diversos processos e locais, assim como nas regiões áridas, semiáridas, em ambientes marinhos, em solos continentais, e em associação com pedras ígneas (HEINZ et al.,2007). Uma variedade de processos, como precipitação direta, alteração de cinza vulcânica, e transformação de esmectita, Mg-carbonatos foram sugeridos como mecanismos de formação da paligorsquita (CHEN, ZHAO e WANG, 2007).

Após a sua descoberta, aumentou significativamente a sua exploração. Os EUA respondem por cerca de 93% da produção mundial, sendo o restante, produzidos por Senegal, Espanha, Austrália, África do Sul e Brasil. Dentre as ocorrências brasileiras de paligorsquita, as do centro-oeste do Estado do Piauí, no município de Guadalupe, são as que apresentam maior potencial de aproveitamento econômico. As reservas medidas são da ordem de 20 milhões de toneladas. De acordo com Resende (1997 apud Luz e Almeida, 2005), as primeiras referências sobre as ocorrências de paligorsquita de Guadalupe, datam de 1982. Neste ano, na Fazenda Atoleiro, foi descoberta, de uma maneira acidental, uma ocorrência de paligorsquita, com boas possibilidades de valor comercial. Essa descoberta aconteceu por ocasião da abertura de poços amazonas. O material resultante das escavações, depois de seco ao sol, apresentava uma baixa densidade aparente e hidratação. A seguir, foram tomadas amostras e enviadas à Companhia de Desenvolvimento do Estado do Piauí – COMDEPI e, posteriormente, à SUDAM, que identificou a argila como

paligorsquita. Diante desta constatação, foram requeridas várias áreas para pesquisa geológica, culminando com a descoberta de uma série de depósitos, alguns destes em fase de caracterização tecnológica no CETEM.

As reservas estão distribuídas por uma área aproximada de 70 km<sup>2</sup>, em corpos que alcançam mais de 500 m de comprimento e espessuras de até 17 m.

A paligorsquita é um argilomineral lamelar hidratado de hábito fibroso, é um filossilicato 2:1 que apresenta uma estrutura cristalina porosa, na qual é constituída por camada em forma de fitas com duas camadas tetraédricas ligadas por uma camada octaédrica central por meio de oxigênios comuns formando uma estrutura fibrosa (POST e CRAWFORD,2007). Ou seja, os oxigênios basais do ápice das folhas tetraédricas são invertidos periodicamente com respeito às bases tetraédricas (CHEN, ZHAO e WANG,2007), enquanto, as folhas octaédricas possuem cátions periodicamente suspensos na sua esfera, cujo coordenação é completada com moléculas de água coordenadas. Das cinco posições octaédricas que existe na estrutura da paligorsquita apenas quatro das posições está disponível, conseqüentemente a paligorsquita aparece como sendo um argilomineral intermediário entre dioctaédrico e trioctaédrico. A Figura 2.4 representa a estrutura idealizada da paligorsquita.

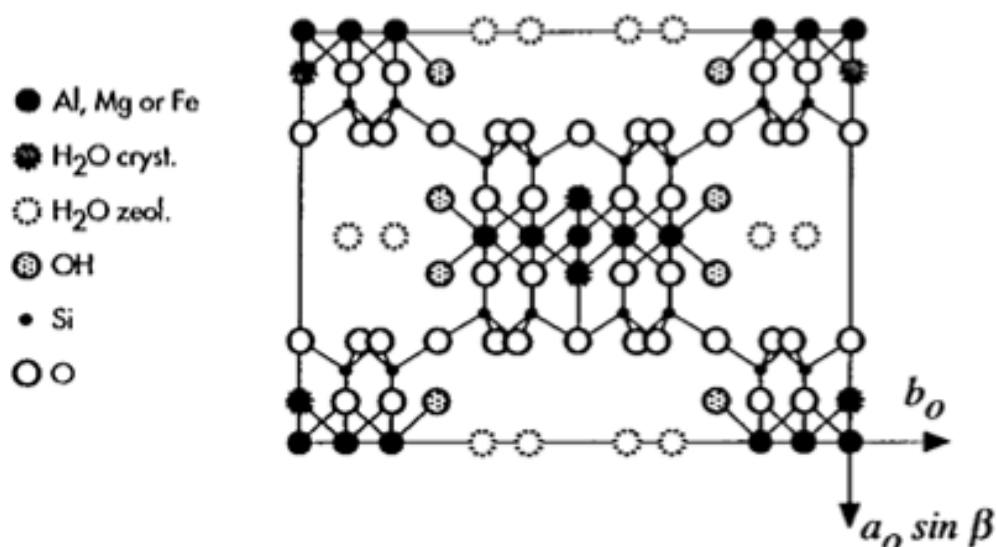


Figura 2.4: Estrutura planificada da paligorsquita



A composição química da célula unitária da paligorsquita é  $(\text{Mg,Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

A paligorsquita apresenta estrutura constituída por folhas de tetraedros de sílica que se desenvolvem paralelas e cujos oxigênios apicais apontam, de quatro em quatro tetraedros, alternadamente para cima e para baixo como mostra a Figura 2.5. Entre os oxigênios apicais de duas folhas tetraédricas situa-se a folha octaédrica, composta por átomos de magnésio (podendo estar substituído por alumínio ou ferro), formando uma estrutura em fitas assemelhada à estrutura em cadeia dos piroxênios e anfibólios ((HADEN E SCHWINT, 1967; SANTOS e SANTOS, 1984).

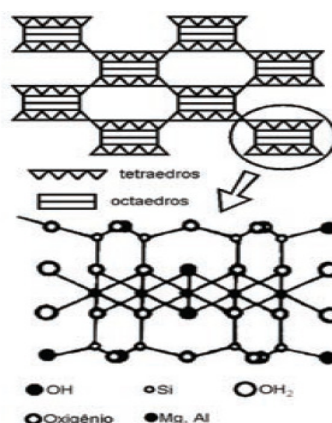


Figura 2.5: Seção transversal das fibras da paligorsquita, evidenciando a continuidade das folhas tetraédricas e a descontinuidade das octaédricas.

Dessa estrutura cristalina peculiar resulta uma morfologia fibrosa com espaços ocios sob forma de canais. As fibras são ripiformes com comprimentos de até 5  $\mu\text{m}$  e largura de 50 a 100  $\text{Å}$ , apresentando grande tendência para formar feixes (SANTOS, 1975).

Na estrutura da paligorsquita pode haver algumas substituições isomórficas, como por exemplo, nas camadas octaédricas que geralmente está ocupada por  $\text{Mg}^{+2}$ , podem ser trocados pelos cátions  $\text{Al}^{+3}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$  e nas camadas tetraédricas que podem trocar os cátions de  $\text{Si}^{+4}$  por cátions de  $\text{Al}^{+3}$  (CAI,XUE e POLYA, 2007). A água expressa como  $4\text{H}_2\text{O}$  admite-se ser a água zeolítica é encontrada nos canais. As outras quatro moléculas

(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> são chamadas de água de coordenação, e estão situadas mais próximas das paredes dos canais na qual estão mais fortemente ligadas ao Mg e/ou Al octaédricas e por fim a água estrutural (OH)<sub>2</sub> que está localizada nas posições centrais da folha octaédrica.

Apesar de sua estrutura cristalina ter muito em comum com as dos outros argilominerais 2:1, possuem canais, assemelhando-se às zeólitas, que apresentam cavidades interconectadas. As “fitas” componentes de sua estrutura, ligadas entre si pelas arestas longitudinais, acarretam a formação dos canais, que contêm cátions trocáveis e moléculas de água, conferindo às paligorsquitas alta área superficial. A água é perdida nos processos de desidratação a baixas temperaturas, liberando os canais e fazendo com que apresentem excelentes propriedades adsorventes (DARLEY E GRAY, 1988; MOORE E REYNOLDS, 1989; GRIM, 1968).

A presença de microporos e canais na estrutura da paligorsquita, bem como a natureza alongada das partículas e a sua granulometria fina, conferem uma alta superfície específica a essas argilas (geralmente entre 125 m<sup>2</sup>/g e 210 m<sup>2</sup>/g) e capacidade de sorção de diferentes tipos de espécies. Segundo SANTOS e SANTOS 1984, as paligorsquitas apresentam capacidade de troca catiônica entre 20 e 30 miliequivalentes/100 g de argila o que confere à paligorsquita grande interesse comercial para uma série de aplicações industriais, tais como: descorante de óleos, refino e processamento químico de derivados de petróleo, carga para diversos produtos industriais (tinta, farmacêuticos, defensivos agrícolas, absorventes para limpeza de pisos, adesivos e colas), agente tixotrópico estabilizante para carga plástica, *pet litter* (absorvente de despejos fisiológicos de animais domésticos), purificação de águas domésticas, suporte catalítico e em fluidos para perfuração de poços de petróleo, dentre outras. Recentemente, tem se destacado o uso de paligorsquita para remoção de metais pesados (MELAMED, *et al*, 2002).

### **2.3.1 Paligorsquita como adsorvente de metais pesados**

A paligorsquita tem sido utilizada como um bom material adsorvente por causa de suas excelentes propriedades sortivas. A estrutura porosa da paligorsquita e sua alta área superficial fornecem benefícios na adsorção de líquidos e de metais pesados. Em solução, os metais pesados podem apresentar seus íons livres ou complexados com ligantes orgânicos e inorgânicos.

Potgieter et al, 2006, estudaram o uso da paligorsquita com o intuito de remover metais pesados, tais como chumbo, níquel, cromo e cobre em solução aquosa. Os dados foram ajustados pelos modelos de Langmuir e de primeira ordem de Lagergren. Os autores observaram nesta pesquisa que o tempo de contato, a quantidade de adsorventes e o pH da solução influenciaram significativamente no processo de adsorção e que a paligorsquita é um bom adsorvente para metais pesados.

Wang et al, 2011 avaliaram a remoção de ácido húmico em meio aquoso utilizando a atalpulgita composta com poliamina. Os autores observaram um aumento na adsorção de ácido húmico na paligorsquita composta com poliamina em relação a paligorsquita pura. Os autores justificam este aumento pela interação eletrostática entre os grupos amina e imina adsorventes e as moléculas de ácido húmico em solução. Os processos foram descritos pelo modelo de Langmuir e o modelo cinético utilizado foi o de pseudo segunda ordem.

A competitividade dos íons  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Co^{2+}$  no processo de adsorção com a atalpulgita modificada com poliácridamida (ATP/PAM) foi analisada por Zhou et al, 2011. Os autores utilizaram o sistema em batelada e os dados de equilíbrio cinético mostraram que a ATP/PAM apresenta uma alta seletividade em relação a um metal em um sistema com 2 ou 3 componentes. Foi utilizado as equações de Langmuir e o modelo cinético pseudo segunda ordem para ajustar os dados.

Chen e Wang, 2007, estudaram as isotermas e a cinética da adsorção dos íons chumbo na paligorsquita em solução aquosa. Foi avaliada a

influência do tempo de contato, os pHs da solução e as quantidades de partículas da paligorsquita. Os dados cinéticos foram ajustados pelo modelo pseudo segunda ordem, as isotermas de adsorção foram descritas pelo modelo de Langmuir e Freundlich, obtendo o melhor ajuste no modelo de Langmuir.

Zhou et al, 2011, modificaram a estrutura a paligorsquita com Ni-P através de deposição eletrolítica. A composição, morfologia e estrutura dos produtos preparados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, energia dispersiva espectro de raios-X (EDS), microscopia eletrônica de Varredura, (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os autores consideram um trabalho inovador sugerindo inclusive o preparo de MFPs utilizando outros metais para o revestimento como o cobre, a prata e o paládio.

Liang et al, 2011 prepararam e caracterizaram a paligorsquita com nanocompósitos de prata. O material composto foi utilizado para determinação eletroquímica de nitrobenzeno.

Tan et al, 2011, estudaram a sorção de radiocobalto(II) em solução aquosa utilizando a paligorsquita sólida como adsorvente. Foi analisado neste trabalho a influência da função do tempo de contato, teor de sólidos, pH, força iônica, íons estranhos e ácido fúlvico. Todo o trabalho foi realizado em condições ambientais. Os dados cinéticos foram ajustados pelo modelo pseudo segunda ordem. O modelo de Langmuir se apresentou como melhor ajuste para os dados e os parâmetros termodinâmicos calculados a partir das isotermas na adsorção do cobalto (II) na atalpulgita sódica mostraram que o processo é endotérmico e espontâneo.

Chen et al, 2007, estudaram a remoção de cobre (II) de solução aquosa pelo mecanismo da adsorção utilizando a paligorsquita ácida como adsorvente. Foram analisados os efeitos do tempo de contato, a dosagem de adsorventes e o pH da suspensão. O autor afirma que devido ao tratamento ácido houve a formação dos grupos silanos que colaboraram para adsorção do cobre. O modelo cinético utilizado foi o pseudo segunda ordem com uma contribuição pequena de difusão de filmes. Os dados de

equilíbrio foram ajustados nos modelos de isothermas de Freundlich e Langmuir, sendo o modelo de Freundlich o melhor ajustado.

Wubiao et al, 2011, avaliaram a sorção do urânio (VI) na Na - atalpulgita em função do tempo de contato, teor de sólidos, pH, força iônica, temperatura e ácido húmico. Os autores revelaram que a presença de ácido húmico fez com que aumentasse a sorção de U(VI) em paligorsquita em pH baixo por causa da forte complexação do ácido adsorvido na superfície com U (VI) na paligorsquita. Os parâmetros termodinâmicos foram calculados e revelaram que o processo foi endotérmico e espontâneo.

Tan et al, 2011, desenvolveram experimentos de sorção em batelada para analisar a remoção dos íons Eu(III) em solução aquosa utilizando a paligorsquita em condições ambientais. Diferentes condições experimentais foram investigadas para avaliar os efeitos das propriedades sortivas. Os resultados indicaram que a sorção do Eu (III) na paligorsquita é fortemente dependente do pH, da força iônica e da temperatura.

Yong et al 2011, avaliaram em seu trabalho a remoção de metais pesados de solução aquosa utilizando a paligorsquita composta com polianilina e investigaram os diferentes parâmetros que afetam a capacidade de adsorção, tais como tempo de contato e pH da solução. A remoção dos íons metálicos de soluções foi atribuída a quelação, troca iônica, e atração eletrostática. Os dados deste estudo mostraram que os compostos orgânicos / inorgânicos originais apresentaram grande potencial na recuperação e eliminação dos íons de metal nobre ou pesados de efluentes industriais.

Shirvani et al 2006, examinaram as isothermas de adsorção-dessorção na não singularidade de cádmio (Cd), para verificar a possibilidade de possíveis fenômenos de histerese e de reversibilidade em sistemas aquosos de paligorsquita, sepiolita e de calcita. Tanto os dados de adsorção como o de dessorção do Cd foram adequadamente descritos pelas equações de Freundlich. As reações de adsorção e dessorção entretanto não forneceram

as mesmas isotermas indicando que ocorreu a histerese no processo de adsorção e dessorção do Cd.

Ayuso e Sanchez, 2007, avaliaram a remoção do Cd de solução aquosa com a paligorsquita utilizando o método de batelada e analisando a influência do tempo, da concentração de Cd inicial, da força iônica, do pH e da dosagem do mineral. O processo da adsorção foi descrito pelo modelo de Langmuir e foram realizados estudos em coluna a fim de estimar o potencial da paligorsquita para ser usado em sistemas de purificação de fluxo contínuo.

Srasra e Srasra 2010, estudaram as modificações da paligorsquita do sul da Tunísia após o tratamento com HCl e investigaram a capacidade da paligorsquita natural e tratada com ácido para adsorver íons de Cd (II) de uma solução aquosa e de uma solução de ácido fosfórico. As isotermas de adsorção para a paligorsquita ativada foram descritas pelo modelo de Freundlich e a paligorsquita acidificada mostrou uma alta capacidade de adsorção do Cd (II) em relação a paligorsquita natural.

Pan et al 2010, analisaram fatores para adsorção dos íons Sr(II) utilizando a paligorsquita como suporte para uma remoção seletiva. Os dados de equilíbrio de adsorção foram ajustados pelo modelo de isoterma de Langmuir e os dados cinéticos foram descritos pelo modelo pseudo segunda ordem. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico.

## **2.4 Processo de adsorção**

A adsorção é um processo que envolve o contato de duas fases imiscíveis, consistindo na concentração de uma superfície na interface dessas duas fases. A concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior, e esta substância acaba se acumulando na superfície da outra (ADAMSON e GAST, 1997)

O fenômeno da adsorção ocorre porque os átomos da superfície estão em uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, e como o campo dos elementos da rede não está balanceado, as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, que é a responsável pelo fenômeno da adsorção (CIOLA,1981).

Dependendo do tipo de ligação que se forma a partir da energia superficial e do tipo de força envolvida, o processo de adsorção pode ser classificado como dois tipos de processo:

- Adsorção Física: esse processo também é denominado de adsorção de van der Waals ou Fisissorção, e é causada por forças de interação entre as moléculas. Neste tipo de adsorção a ligação é fraca, ao nível de forças de Van der Waals, atração como a de moléculas no estado líquido. Podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, (FOUST,1982).
- Adsorção Química: também conhecido por quimissorção, envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energia quase tão alta quanto a de formação de ligações químicas (Gregg e Sing,1982 ; Allen,1990). Como por exemplo, quando o sólido é iônico e a molécula que se adsorve é polarizável. Neste tipo de adsorção se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (FOUST,1982).

As principais diferenças entre estes dois tipos de processo estão descritas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Características da adsorção física e química

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.
Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol.	Calor de adsorção = 10 - 200 kcal/mol.
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas.
Lenta ou rápida.	Instantânea.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, com estrutura micro cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Em geral as forças atrativas são mais fracas e menos específicas que as de uma ligação química, por isso a adsorção é usualmente análoga à condensação das moléculas de um gás ou a cristalização de um líquido. A sua ação seletiva é mais pronunciada na camada monomolecular próxima à superfície sólida, embora às vezes a seletividade possa manifestar-se até uma altura de três a quatro moléculas na adsorção física.

A quantidade de soluto adsorvida por um sólido tende a aumentar com a concentração do soluto na fase fluida. Em alguns casos o adsorvente tem uma capacidade total limitada e simplesmente efetua a troca de um



soluto por outro, como na troca iônica e em diversos exemplos de adsorção em fase líquida.

#### 2.4.1 Fatores fundamentais do desempenho de um adsorvente

O desempenho de um adsorvente depende de vários fatores, dentre eles pode-se destacar:

- **A capacidade plena do adsorvente frente ao soluto:** que pode ou não ser completamente utilizada nas condições do processo.
- **O equilíbrio de fase:** que influencia a eficiência com que esta capacidade é atingida em muitos casos, ou seja, controla a capacidade real do sorvente (adsorção, absorção, extração).
- **O comportamento cinético e o mecanismo e as resistências:** que controlam a velocidade.
- **O arranjo do processo:** com as suas conseqüências para o balanço de massa.
- **A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente** é importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer, o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção. Além disso, o diâmetro molecular do adsorbato (espécies químicas da fase fluida) também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior.
- **A solubilidade do soluto** impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas.
- **pH:** Baixos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso. Para um processo de remediação, por exemplo, o pH é um dos principais fatores que influencia na adsorção-dessorção de metais

nos solos, principalmente por exercer influência na especiação e provocar alterações no balanço de cargas na superfície dos colóides (SIMÕES e LIMA, 2008).

- **A temperatura:** é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores como o tipo de adsorvente, a concentração do soluto, o pH, a própria temperatura, o tempo de contato e agitação (FOUST,1982; RUTHVEN,1984).

#### **2.4.2 Isotermas de adsorção**

Basicamente o estudo da adsorção na interface sólido-líquido consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade do adsorvente. Com base na mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida de um dado componente pode ser determinada e plotada em função da concentração deste mesmo componente na solução de equilíbrio, obtendo-se uma curva conhecida, chamada de isoterma de adsorção.

Nos sistemas simples, um gráfico com uma única curva representa a concentração do soluto na fase sólida em função da sua concentração, ou da sua pressão parcial, na fase fluida. Cada curva vale numa temperatura particular e é, por isso, uma isoterma. As isothermas dos sistemas a dois componentes são curvas simples da concentração medida em unidades de quantidade por unidade de massa da fase sólida na sua configuração de referência, em geral livre de líquidos, no caso de adsorventes, e livre de mistura, ou esgotada, no caso de trocadores iônicos contra a concentração da fase fluida expressa pelo número de unidades de quantidade (por exemplo, de mol) por unidade de volume da fase fluida ou  $p$  (pressão

parcial, no caso de gás), referentes à espécie que está sendo fixada pelo sólido.

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física podem ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo Brunauer et al. (1940), classificação de BET . As isotermas de adsorção sólido-solução podem ser classificadas baseadas na forma inicial da isoterma, segundo sistema desenvolvido por GILLES (Gilles e Smith, 1974), em quatro classes: S, L, H, e C, conforme ilustrado na Figura 2.6.

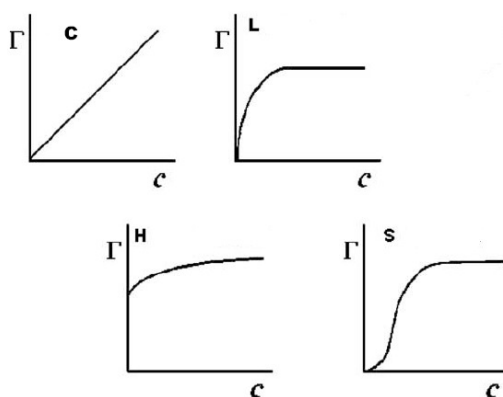


Figura 2.6: Tipos de isoterma (quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente x concentração de soluto em solução) segundo Gilles.

A isoterma S é caracterizada por uma inclinação inicial que aumenta com a concentração do soluto em solução, o que sugere que a afinidade relativa entre o adsorvente e o soluto a baixas concentrações é menor que a afinidade entre adsorvente e solvente.

A isoterma L (Langmuir) é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do soluto em solução, o que indica a alta afinidade relativa do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente.

A isoterma H (high affinity) apresenta uma inclinação inicial muito grande seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do adsorvente pelo soluto.

A isoterma tipo C (partição constante) exibe uma inclinação inicial que permanece constante. O tipo C ocorre em sistema em que o soluto é adsorvido mais rapidamente que o solvente.

### **2.4.3 Modelos em processos de adsorção na interface líquido-sólido**

Os dois modelos mais utilizados para descrever os processos de adsorção de são o de Langmuir e o de Freundlich. (YAMAMURA e YAMAURA, 2005).

A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada. A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela equação 3 (KUMAR e SIVANESAN, 2006)

$$N_f = \frac{(N_i - N_s)}{m} \quad (3)$$

Onde:  $m$  representa a massa de adsorvente;

$N_f$  representa a quantidade de cátion metálico adsorvido por massa do adsorvente em gramas;

$N_i$  é a quantidade de cátion metálico inicial;

$N_s$  é a quantidade de cátion metálico após o equilíbrio.

Para um sistema em equilíbrio,  $N_f$  é função da fração molar da solução  $X_s$  e da temperatura. Na prática, os experimentos são realizados a temperatura constante, assim, o valor de  $N_f$  é função somente da fração molar da solução,  $N_f = f_T(X_s)$ .

Considerando o sistema no equilíbrio, à temperatura de 298 K e a volume constante, o processo de adsorção de um soluto, em solução, por um sólido adsorvente é representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície.

A constante de equilíbrio,  $K$ , pode ser dada por:

$$K = X_1^\sigma X_2' / X_1' X_2^\sigma \quad (4)$$

Sendo  $X_1^\sigma$  e  $X_2^\sigma$  as quantidades em termos de frações molares do soluto e do solvente na superfície adsorvente;  $X_1'$  e  $X_2'$  as frações em mol do soluto e do solvente na solução, as quais podem ser substituídas pelas atividades do soluto  $a_1$  e do solvente  $a_2$ , para soluções diluídas.

$$K = X_1^\sigma a_2 / X_2^\sigma a_1 \quad (5)$$

Sendo este tratamento restrito a soluções diluídas,  $a_2$  é praticamente constante. Assim pode-se escrever:

$$K_e = K/a_2 \quad (6)$$

Observando que  $X_1^\sigma + X_2^\sigma = 1$ , a Equação (6), pode ser descrita como:

$$X_1^\sigma = K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad (7)$$

Substituindo  $X_1^\sigma$  por  $N_f/N_s$ , onde  $N_f$  é quantidade de soluto por grama de adsorvente, a cada concentração de equilíbrio, e  $N_s$  é o número de sítios propícios a adsorção por unidade de massa do adsorvente, que corresponde à quantidade máxima de soluto adsorvido por grama do adsorvente, podemos escrever a Equação (7) como:

$$N_f = N_s K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad (8)$$

Em soluções diluídas a atividade ( $a_1$ ) pode ser substituída por  $X_s$  (fração molar do soluto no sobrenadante). Desta forma, espera-se uma proporcionalidade entre  $N_f$  e  $X_s$ , porém à medida que  $X_s$  aumenta,  $N_f$  tenderá para o valor limite da capacidade de adsorção  $N_s$  e a partir daí  $N_s$  torna-se constante.

O valor de  $K_e$  é uma medida da intensidade de adsorção que também é chamada de constante interfacial e estar relacionada diretamente com a constante de equilíbrio  $K$ .

Considerando uma aproximação com a condição ideal e trabalhando algebricamente a Equação (8) obtém-se a Equação (9), conhecida como equação de Langmuir.

$$\frac{X_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{X_s}{N_s} \quad (9)$$

O número de sítios ativos ( $N_s$ ) e a constante de equilíbrio da reação ( $K_e$ ) são calculados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

Uma outra forma da Equação (9) é utilizá-la substituindo a grandeza  $X_s$  por  $C_s$  (concentração molar do soluto na solução sobrenadante), ficando com a forma:

$$\frac{C_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{C_s}{N_s} \quad (10)$$

O modelo de Freundlich se baseia na idéia de que os íons metálicos são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente. (YAMAMURA e YAMAURA, 2005). A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A eq. de Freundlich é dada pela equação 11 (AKSU, 2001 ; TREYBAL, 1980 ).

$$N_f = K_F C_s^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

Onde  $N_f$  é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio,  $K_F$  é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e  $n$  é a constante de Freundlich, indicadora da intensidade de adsorção e da heterogeneidade com relação a energia de adsorção e a geometria da superfície.

#### **2.4.4 Cinéticas de adsorção**

A cinética da adsorção para um sistema líquido-sólido é um fator importante a ser considerado em processos de adsorção porque determina o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio e o mecanismo que o processo seguiu.

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de cinética de Pseudo 1ª Ordem; cinética de Pseudo 2ª Ordem e difusão intrapartícula para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato.

##### **2.4.4.1 Cinética de Pseudo 1ª Ordem**

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação pseudo 1ª ordem apresentada na equação 12.

$$\frac{dN_t}{dt} = K_1(N_f - N_t) \quad (12)$$

Após a integração e aplicação das condições  $N_t = 0, t = 0$ ; quando  $N_t = N_t, t = t$  tem-se a forma linear representada pela eq. 13.

$$\log(N_f - N_t) = \log N_f - \frac{K_1}{2,303} t \quad (13)$$

Onde  $N_f$  e  $N_t$  são as quantidades adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente;  $K_1$  e os valores de  $N_f$  podem ser calculados a partir da inclinação e intersecção da reta do gráfico  $\log(N_f - N_t)$  versus  $t$ .

A eq. 13 foi a primeira equação proposta por Lagerdreen (HO e MCKAY, 1999 apud VASQUES, 2008), para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseada na capacidade do sólido. Porém, em muitos casos, essa equação não possui bons ajustes para todo o período de adsorção (AKSU e TEZER, 2000 apud VASQUES, 2008).

#### 2.4.4.2 Cinética de Pseudo 2ª Ordem

A equação cinética de pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da equação 14.

$$\frac{dN_t}{dt} = K_2(N_f - N_t)^2 \quad (14)$$

Integrando, nos mesmos limites da equação 13, a equação pode ser apresentada na forma da equação 15.

$$\frac{1}{(N_f - N_t)} = \frac{1}{N_f} + K_2 t \quad (15)$$

A equação 15 pode ser linearizada, obtendo-se a equação 16.

$$\frac{1}{N_t} = \frac{1}{K_2 N_f^2} + \frac{1}{N_f} t \quad (16)$$

Onde  $K_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem (g/mg.min),  $N_f$  e  $N_t$  são as quantidades adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min). Os valores de  $K_2$  e  $N_f$  podem ser obtidos do gráfico de  $(t/N_t)$  versus  $t$ .

A constante  $K_2$  é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial  $h$  (mg/g.min) para  $t_0$ , e que é calculada pela equação 17.

$$h = K_2 N_f^2 \quad (17)$$



### 2.4.4.3 Cinética da difusão intrapartícula

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris (1963 apud BERTOLINI e FUNGARO, 2011), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $K_{in}$ ) pode ser definido pela equação 18.

$$N_t = K_{in}t^{1/2} + C \quad (18)$$

Onde  $N_t$  é a quantidade adsorvida (mg/g),  $t$  é o tempo de reação (min) e  $C$  (mg/g) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de  $K_{in}$  ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0,5}$ ) pode ser obtido da inclinação e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $N_t$  versus  $t^{0,5}$ .

A linearização da curva  $N_t = f(t^{1/2})$  pode apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula é menor que no começo devido a concentração mais baixa do adsorbato na solução.

## **Capítulo III**

### **Parte Experimental**

"A experiência é o princípio  
da arte e da ciência."

Occam

### **3.0 PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Material e substâncias químicas**

- Paligorsquita – foram obtidas amostras do sólido natural originadas da região de Guadalupe no estado do Piauí;
- Nitratos divalentes hidratados de cobre, cobalto e níquel (Merck) sem purificação prévia;
- Hidróxido de sódio (Merck)
- Ácido clorídrico (Merck)
- Nitrato de sódio (Carlos Erba)
- Peróxido de hidrogênio P.A (Carlos Erba)
- Cloreto de Sódio P.A (Merck)
- Água deionizada.

#### **3.2 Preparação das amostras**

##### **3.2.1 Purificação da paligorsquita - Eliminação da matéria orgânica**

A argila em seu estado natural pode conter material orgânico e outros em quantidades significativas. Para remoção desses interferentes realizou-se um tratamento químico, conforme a descrição a seguir.

Inicialmente 200,0 g da argila foram lavados com água deionizada e em seguida secos por dois dias a temperatura ambiente. Num segundo momento foi adicionada a esta argila sob agitação, uma solução tampão de acetato de sódio e ácido acético pH 5,0. Mantendo-se a agitação, aqueceu-se a solução a temperatura de aproximadamente 313 K. Foram então adicionados 120 cm<sup>-3</sup> de peróxido de oxigênio P.A e mantiveram-se as condições por 72 h. Passando-se esse tempo a mistura foi centrifugada e lavada por três vezes com água deionizada.

### **3.2.2 Argila monoiônica.**

A argila obtida anteriormente foi posta em uma solução de NaCl  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , durante 72 h sob agitação a uma temperatura de 313 K. Este procedimento foi repetido por duas vezes. Finalmente a argila foi lavada com água deionizada e seca sob vácuo em temperatura ambiente.

### **3.2.3 Soluções metálicas**

Foram preparados  $1,0 \text{ dm}^3$  de cada solução de nitrato do metal na concentração de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## **3.3 Determinação das isotermas de troca iônica na paligorsquita**

### **3.3.1 Isoterma de tempo**

A obtenção das isotermas de troca iônica em meio aquoso foi realizada pelo método batelada. Nesses experimentos, amostras com massa ( $m$ ) de aproximadamente 50,0 mg do sólido, medidas em balança analítica BEL-engerinig modelo 210A sensibilidade 0,0001g, foram suspensas em  $20,0 \text{ cm}^3$  de soluções aquosas de concentração  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  dos sais. A suspensão a 303 K foi, então, mecanicamente agitada em incubadora tipo shaker da marca Solab modelo SL-222 com rotação de 128 rpm em tempos variados. Após os tempos pré-estabelecidos, as suspensões foram centrifugadas e as alíquotas do sobrenadante foram removidas, com o auxílio de uma pipeta, sendo as quantidades dos cátions metálicos determinadas através do espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908 AA.

Assim pode-se determinar a quantidade de cátion trocado ( $N_f$ ) por grama de argila pela diferença entre a quantidade de cátion inicial ( $N_i$ ) e aquela presente após o equilíbrio ( $N_s$ ) conforme a equação 3.1.

$$Nf = \frac{(Ni - Ns)}{m}$$

### **3.3.2 Influência de dosagem de adsorvente**

Estabelecido o tempo da reação, a influência da dosagem de adsorvente foi avaliada, adotando-se o mesmo procedimento da isoterma de tempo, sendo que utilizando massa de paligorsquita na faixa entre 25 a 100 mg e concentração de 0,01 mol dm<sup>-3</sup>.

### **3.3.3 Influência de concentração**

Estabelecido o tempo da reação e dosagem do sólido, a influência da concentração do cátion metálico foi avaliada, adotando-se o mesmo procedimento da isoterma de tempo, utilizando concentrações crescentes do cátion metálico na faixa entre 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> em três temperaturas 303, 313 e 323 K.

### **3.3.4 Influência do pH**

A obtenção das isotermas de troca iônica, para os três cátions, a vários pH foi realizada adotando o mesmo procedimento da isoterma de tempo, sendo os pH da solução de 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 8,0 nas três temperaturas de 303, 313 e 323 K, cujo ajuste foi realizado utilizando HCl 3,0 mol dm<sup>-3</sup> e NaOH 1,0 mol dm<sup>-3</sup> em quantidades mínimas, sendo a determinação realizada em um pHmetro da marca Digimed modelo DM-22.

### **3.3.5 Influência da força iônica**

A obtenção das isotermas em força iônica constante para os três cátions foi obtida através do contato de 25 mg do sólido com 20,0 cm<sup>-3</sup> de

solução mista dos cátions com  $\text{NaNO}_3$  cujas concentrações em  $\text{mol dm}^{-3}$  foram:

$\text{M}(\text{NO}_3)_2$  0,01/  $\text{NaNO}_3$  0,005;

$\text{M}(\text{NO}_3)_2$  0,01 /  $\text{NaNO}_3$  0,008; e

$\text{M}(\text{NO}_3)_2$  0,01 /  $\text{NaNO}_3$  0,01.

O pH foi variado para as faixas 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0 utilizando  $\text{HCl}$   $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$  e  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  com o auxílio de pHmetro Digimed modelo DM-22 a 303 K. As amostras foram incubadas por 24 h em incubadora tipo shaker da marca Solab modelo SL-222, sob agitação em rotação de 128 rpm.

### **3.4 Caracterizações**

#### **3.4.1 Análise química**

A amostra de paligorsquita foi inicialmente tratada com uma mistura 1:1 em volume de  $\text{HCl}$  e  $\text{HF}$ . Os metais solubilizados foram analisados por absorção atômica. As análises de silício e alumínio por gravimetria após fusão com sódio.

#### **3.4.2 Difratomia de Raios-X**

As amostras de paligorsquita original e modificadas por troca iônica com os metais foram caracterizadas por difração de raios-X. O aparelho utilizado foi o difratômetro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 KV e uma corrente elétrica de 20 mA. A radiação utilizada foi a de  $K\alpha\text{Cu}$ . A varredura foi feita na faixa de  $2\theta = 1,5 - 70^\circ$  a uma velocidade de  $0,67^\circ \text{ s}^{-1}$ .

### **3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho da paligorsquita pura e trocada com os metais foram obtidos no espectrofotômetro Bomem série MB, através da técnica da pastilha de brometo de potássio com 1% em massa da amostra. A resolução foi de  $4\text{ cm}^{-1}$ , os espectros foram obtidos na região de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  e o número de acumulações foi 30.

### **3.4.4 Análise termogravimétrica**

A paligorsquita pura e trocada com metais pesados foi caracterizada por análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900, sob razão de aquecimento programada em  $10\text{ K min}^{-1}$ , numa atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de  $300 - 1239\text{ K}$ .

### **3.4.5 Determinação da capacidade de troca catiônica da paligorsquita**

A capacidade de troca catiônica da paligorsquita foi determinada pelo método de saturação da argila com o íon  $\text{NH}_4^+$ .

Uma amostra de  $3,0\text{ g}$  da argila foi suspensa em  $250,0\text{ cm}^3$  de uma solução  $3,0\text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a suspensão foi agitada durante  $8\text{ h}$ . Este procedimento foi repetido por mais duas vezes e por fim o sólido foi lavado várias vezes com água deionizada e seco a vácuo a temperatura  $313\text{ K}$ .

A paligorsquita saturada com íons amônio foi submetida à análise elementar de nitrogênio realizada em um instrumento da Perkin Elmer modelo PE 2400.

### **3.5 Preparação de paligorsquita saturada com os íons metálicos**

Após a obtenção das isotermas de concentração, amostras de paligorsquita saturadas com os íons de cobre, cobalto e níquel foram obtidas. O procedimento envolveu o uso de 1,0 g de paligorsquita sódica que reagiu com 100,0 cm<sup>3</sup> a 0,01 mol dm<sup>-3</sup> do íon metálico. A suspensão foi agitada em banho termostaticado a 298 K pelo tempo previamente estabelecido nas isotermas de tempo. Após esse período, o sólido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a temperatura ambiente. O procedimento foi repetido por mais duas vezes. Finalmente o sólido foi seco a 310 K sob vácuo. Estes sólidos foram denominados Pali/Cu<sup>2+</sup>, Pali/Co<sup>2+</sup> e Pali/Ni<sup>2+</sup>.

Os sólidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e difratometria de Raios-X.



## **Capítulo IV**

### **Resultados e Discussão**

“No Fenômeno, o espanto, o encanto da observação e o êxtase da sua compreensão”

Coelho, 2011

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho a paligorsquita foi aplicada como trocador iônico para os cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto, na qual a seletividade e a especificidade foram as principais propriedades exploradas. Nesse aspecto, alguns parâmetros que influenciam no processo como o tempo de reação, temperatura, pH, concentração dos íons e a força iônica foram sistematicamente investigados. Além disso, foram abordadas as diversas caracterizações com a paligorsquita original e com a saturada com metais pesados após o processo de troca iônica.

### 4.1 Caracterização da paligorsquita antes do processo de troca iônica

#### 4.1.1 Composição química, CTC e área superficial

Os resultados da análise química estão apresentados na Tabela 4.1, mostrando que a paligorsquita estudada e utilizada como matriz, possui significativas quantidades de cátions Si e Al nos sítios tetraédricos e cátions Al, Fe, Mg e Ti nos sítios octaédricos. A fórmula química para a meia célula unitária foi calculada pela estequiometria das composições representativas, tendo como base os ânions  $O_{20}(OH)_2(OH_2)_4$  e foi deduzida de acordo com o modelo de Bradley, como  $[Si_{6,94}Al_{1,06}][Al_{1,26}Ti_{0,071}Fe_{0,84}Mg_{1,2}]O_{20}(OH)_2(OH_2)_4[Ca_{0,82}Na_{0,028}K_{0,42}]4(H_2O)$ .

A área superficial calculada pelo método BET foi de  $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e está condizente com os dados da literatura para este mineral (Alvarez-Ayuso e Sánchez, 2007; Shirvani et al, 2006).

A capacidade de troca catiônica foi de  $150 \text{ meq}/100\text{g}$ , cujo valor está de acordo com o apresentado para amostras de paligorsquitas (Alvarez-Ayuso e Sánchez, 2007; Shirvani et al, 2006).

Tabela 4.1 – Dados de composição química da paligorsquita

<b>Parâmetros</b>	<b>Teor (%)</b>
Perda ao fogo	23,54
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	43,90
Alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12,47
Ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7,05
Titânio (TiO <sub>2</sub> )	0,60
Cálcio (CaO)	4,85
Magnésio (MgO)	5,05
Sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,09
Potássio (K <sub>2</sub> O)	2,09

#### 4.1.2 Difração de Raios X

A paligorsquita é um mineral argiloso cristalino. O difratograma para paligorsquita é mostrado na Figura 4.1, onde se observa o primeiro pico em  $2\theta = 8,4^\circ$ , que equivale a uma distância interplanar ( $d$ ) = 1.051 nm e foi atribuído ao plano basal da estrutura da paligorsquita (ZHIWEI et al. 2009). Os picos em  $2\theta = 13,84^\circ$ ;  $16,5^\circ$ ;  $19,7^\circ$  e  $20,8^\circ$  representam o grupo Si-O-Si das folhas cristalinas na argila. O pico em  $2\theta = 12,3^\circ$  é devido aos óxidos hidratados dos cátions sódio, presentes entre as camadas do argilomineral. Finalmente, o pico presente em  $2\theta = 26,7^\circ$  foi atribuído ao quartzo, presente como impureza do material (MELO, et al. 2000).

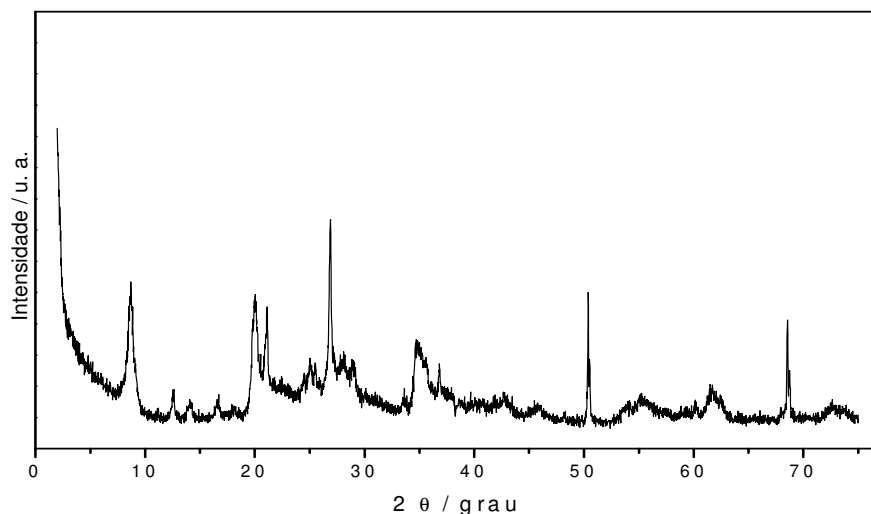


Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X da paligorsquita.

#### 4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 4.2 mostra o espectro de infravermelho para a paligorsquita, em que se observam as bandas em 3618, 3588 e 3546  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento vibracional dos grupos O-H ligados aos cátions octaédricos Me-OH (Me: Mg, Al, Fe) nos espaços dos canais. O estiramento vibracional da água foi detectado em 3420 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que a banda em 1660  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação angular das moléculas de água. Na região entre 1006 e 796  $\text{cm}^{-1}$  aparecem as principais bandas de deformação angular dos grupos O-H dos cátions octaédricos. Os modos de estiramento e deformação vibracional dos grupos O-Si-O aparecem respectivamente em 1117, 1095 e 1033  $\text{cm}^{-1}$  (SRASRA, 2009).

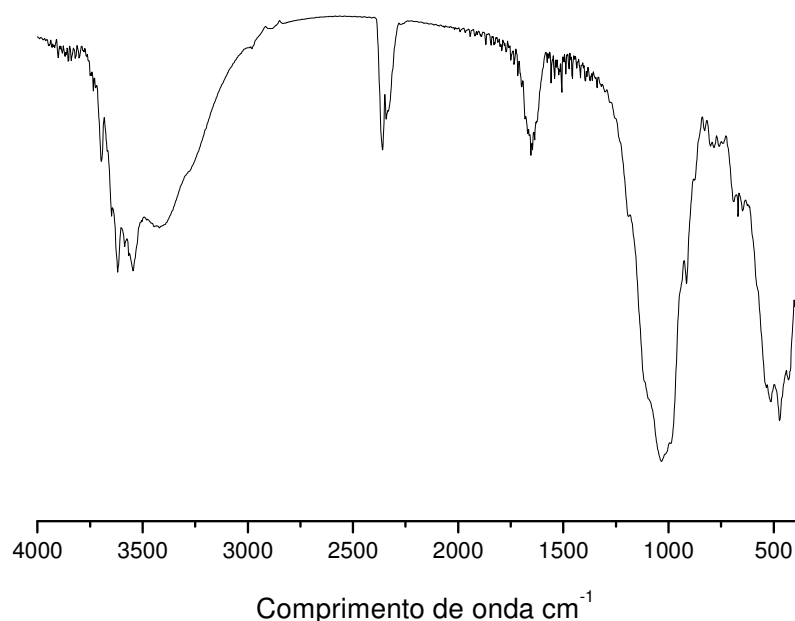


Figura 4.2 – Espectro de absorção na região do infravermelho da paligorsquita pura.

#### 4.1.4 Análise termogravimétrica

A curva termogravimétrica apresentada na Figura 4.3 foi obtida com o intuito de avaliar o comportamento térmico da paligorsquita. A matriz apresentou três perdas de massa, sendo a primeira perda atribuída à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície e parte de águas zeolíticas (CHENG et. al. 2011), onde a perda observada é de 8,2% em massa, ocorrendo na faixa de temperatura de 297-420 K.

Uma segunda perda de 1,3% foi detectada na faixa de temperatura 420–523 K, sendo atribuída à desidratação do restante das águas zeolíticas presentes na estrutura da paligorsquita (CHENG et. al. 2011). A terceira etapa de perda de massa foi observada em 579-897 K, com uma perda de massa de 5,1%, sendo atribuída à desidratação irreversível de águas ligadas nas dobras dos canais (FROST e DING, 2003).

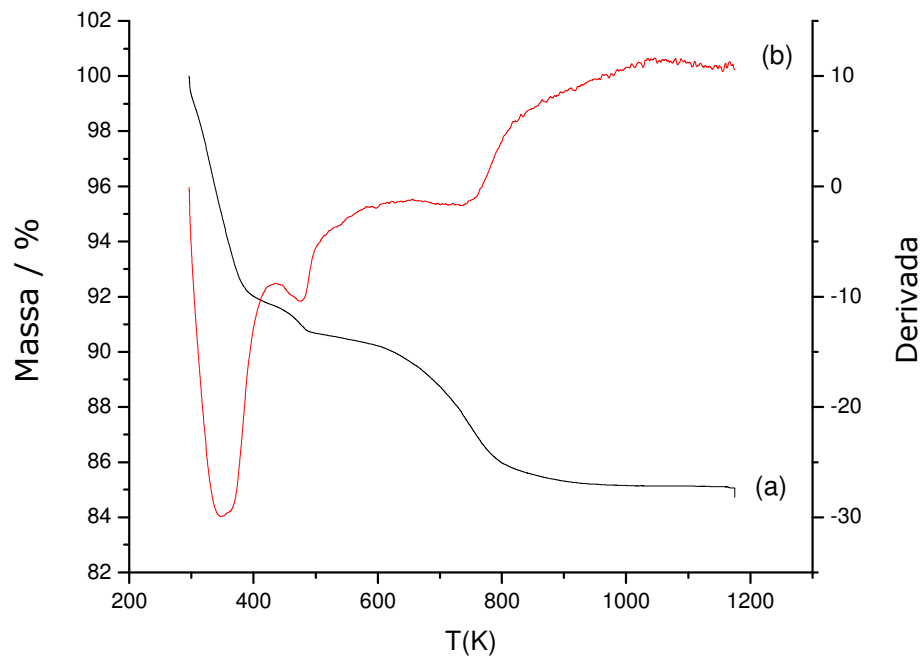


Figura 4.3 – Curva termogravimétrica da paligorsquita pura (a) e sua derivada (b).

## 4.2 Estudo da interação dos íons de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ com paligorsquita

### 4.2.1 Isotermas de tempo

A influência do tempo de contato entre os íons em solução e o adsorvente é de suma importância para a eficiência do processo, uma vez que se a reação for mantida por um tempo inferior ao necessário, o equilíbrio não será atingido satisfatoriamente. Assim, o efeito do tempo de contato para adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita pode ser visualizado nas Figuras 4.4 a 4.6, respectivamente.

Observando a Figura 4.5 referente à interação do sólido com níquel percebe-se que houve uma rápida adsorção nas primeiras horas, seguida por um gradual equilíbrio. Isso mostra que a adsorção máxima para o  $\text{Ni(II)}$  ocorreu em 24 h e que quase não há retenção além desse período.

Assim, o tempo de reação de 24 h foi fixado como o tempo de equilíbrio ao longo desse estudo.

Analisando as Figuras 4.4 e 4.6 percebe-se que ao contrário do Ni(II), não foi atingido o equilíbrio para os íons de Cu(II) e Co(II) nas temperaturas analisadas. No entanto, o processo de troca/adsorção não apresentou um aumento significativo a partir de 24 horas. Apesar desse não ser o tempo necessário para atingir o equilíbrio, foi estabelecido o tempo de 24 horas devido ser mais viável do ponto de vistas econômico, se pensando em termos de aplicação.

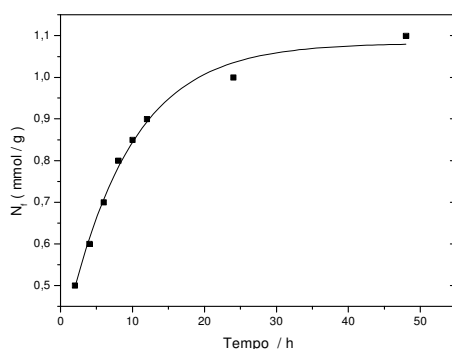


Figura 4.4 Influência do tempo de contato na troca iônica de  $\text{Cu}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K.

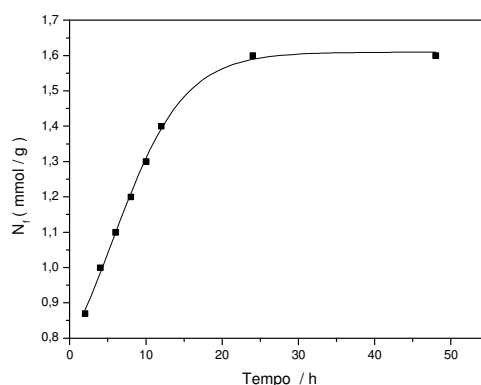


Figura 4.5 Influência do tempo de contato na troca iônica de  $\text{Ni}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K.

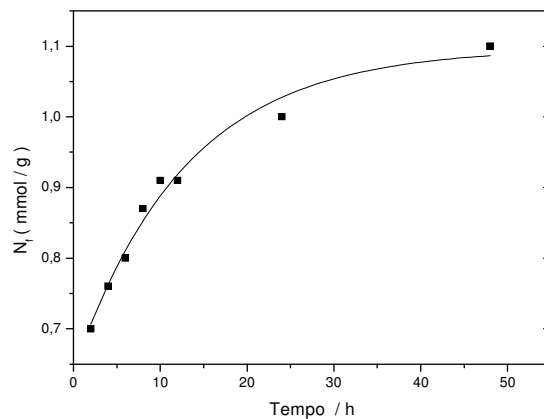


Figura 4.6 Influência do tempo de contato na troca iônica de  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K.

#### 4.2.2 Estudo cinético

Para examinar o mecanismo de controle do processo de adsorção, tais como transferência de massa e reação química, os dados experimentais foram ajustados às equações cinéticas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

##### 4.2.2.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

As Figuras 4.7 a 4.9 apresentam os ajustes dos processos de adsorção ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem obtidos para os metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente, em paligorsquita na temperatura de 303 K e 1 atm. A constante de adsorção de pseudo-primeira ordem  $k_1$  e o coeficiente de correlação foram calculados pelo ajuste linear e estão listados na Tabela 4.2. Conforme se observa, foi obtido um valor razoável para o coeficiente de correlação para os três íons em estudo, entretanto, comparando o  $N_f$  experimental com o calculado,



obteve-se valores muito diferentes, indicando que não houve um bom ajuste dos dados experimentais a este modelo.

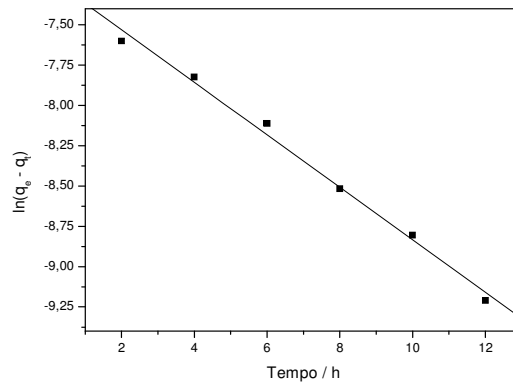


Figura 4.7 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo primeira ordem.

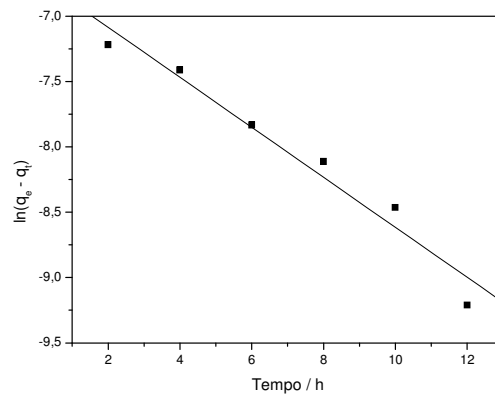


Figura 4.8 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo primeira ordem.

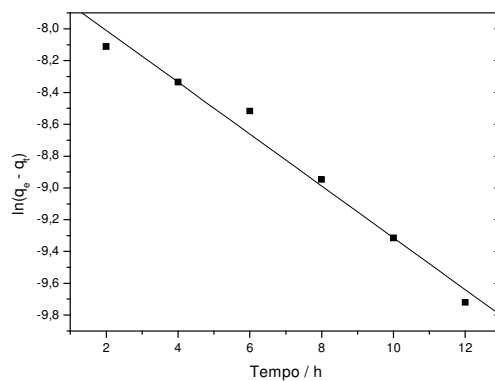


Figura 4.9: Ajuste dos dados de tempo na adsorção do íon de  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Tabela 4.2: Resultados do ajuste dos dados de tempo da adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo de cinética de pseudo-primeira ordem.

<b>Metal</b>	<b><math>N_f</math> (calc.) (mol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>N_f</math> (exp) (mol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>k_1</math> (h<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
$\text{Ni}^{2+}$	1,25	1,6	0,1914	0,9611
$\text{Cu}^{2+}$	0,74	1,0	0,1628	0,9923
$\text{Co}^{2+}$	0,46	1,0	0,1632	0,9792

#### 4.2.2.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

As Figuras 4.10 a 4.12 mostram os ajustes dos dados de tempo ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente, em paligorsquita a 303 K. Os valores de  $k_2$ ,  $N_f$  e o correspondentes coeficientes de correlação linear  $R^2$  estão na Tabela 4.3. Valores extremamente altos foram obtidos para os coeficientes de correlação,  $R^2$ . Os valores de  $N_f$  calculados também se aproximam dos dados experimentais. Isto sugere que os dados da adsorção possuem um bom ajuste ao modelo pela cinética de segunda ordem. Este modelo também foi relatado por Chen, 2007, para a adsorção do cobre em paligorsquita ácida.

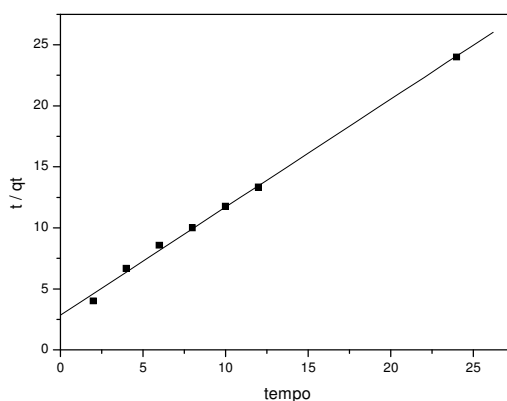


Figura 4.10 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

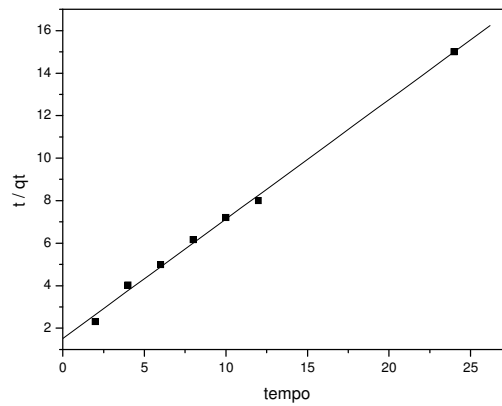


Figura 4.11 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

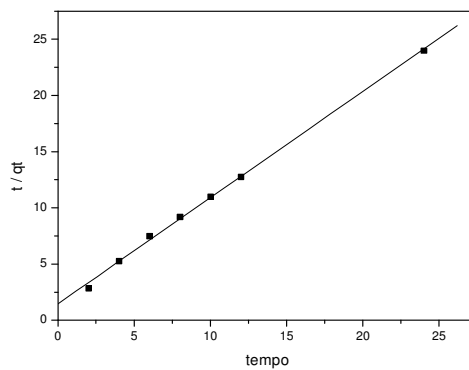


Figura 4.12 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Tabela 4.3 Resultados do ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

<b>Metal</b>	<b><math>N_f</math> calc. (<math>\text{mol g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>N_f</math> exp. (<math>\text{mol g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>k_2</math> (<math>\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
$\text{Ni}^{2+}$	1,72	1,6	182,7117	0,9974
$\text{Cu}^{2+}$	1,19	1,0	206,7830	0,9997
$\text{Co}^{2+}$	1,13	1,0	333,1040	0,9995

### 4.2.2.3 Difusão intrapartícula

As Figuras 4.13 a 4.15 apresentam os ajustes dos processos de adsorção ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, obtidos para os metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . Os valores de  $k_{di}$ ,  $C$  e os coeficientes de correlação calculados estão apresentados na Tabela 4.4.

Observou-se que os coeficientes de correlação para o modelo de difusão intrapartícula são menores do que os apresentados pelos modelos de pseudo 1ª e 2ª ordem. Isto indica que a adsorção de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em paligorsquita não segue a cinética de difusão intrapartícula. Entretanto ao analisar a Figura 4.13 foi observado que o processo de adsorção para o cobalto ocorreu em duas etapas. A primeira etapa representa o estágio de adsorção gradual onde a difusão intrapartícula com  $k_{di} = 0,1 \text{ mol g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$  foi a taxa de controle. A segunda etapa representa o estágio final de equilíbrio onde a difusão intrapartícula iniciou uma redução devido a concentração do soluto ser extremamente baixa na solução. A etapa referente ao estágio de rápida difusão não foi observada porque não foram analisados tempos curtos.

Comportamento semelhante foi observado para as Figuras 4.14 e 4.15. O níquel apresentou a difusão intrapartícula com  $k_{di} = 0,3 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$  como taxa de controle na primeira etapa da adsorção e o cobre um  $k_{di} = 0,2 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$ .

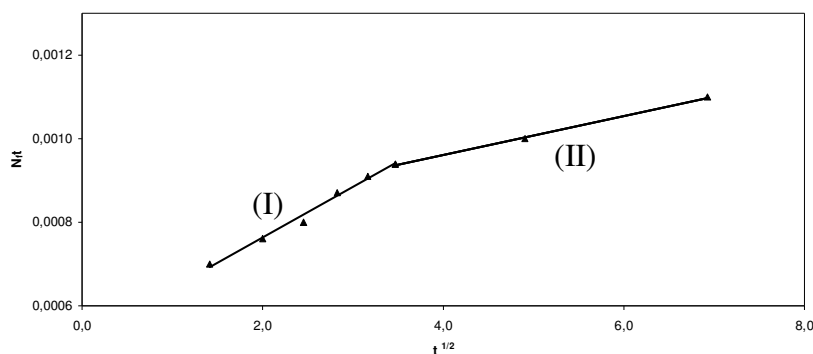


Figura 4.13: Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula.

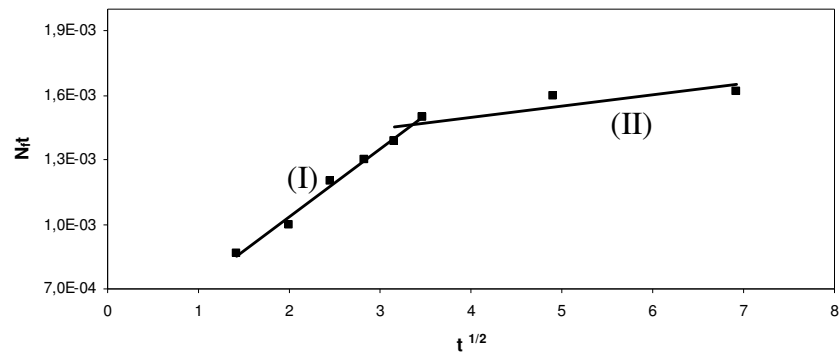


Figura 4.14: Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons Ni<sup>2+</sup> em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula.

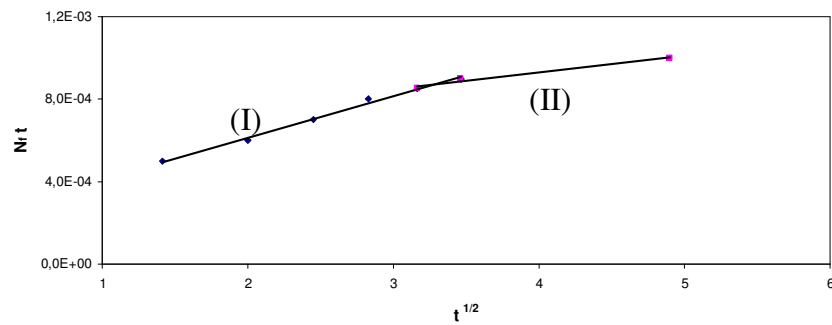


Figura 4.15: Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup> em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula.

Tabela 4.4: Resultados do ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> em paligorsquita a 303 K ao modelo cinético de difusão intrapartícula.

<b>Metal</b>	<b>C (mol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>K<sub>di</sub> (mol g<sup>-1</sup> h<sup>-1/2</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Ni <sup>2+</sup>	0,6	0,2	0,9005
Cu <sup>2+</sup>	0,4	0,1	0,8743
Co <sup>2+</sup>	0,6	0,07	0,9237

### 4.2.3 Isotermas de concentração

Uma isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio do adsorbato no adsorvente e na solução em determinada temperatura e pressão. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá a espécie de interesse, bem como apresentar uma estimativa máxima da capacidade de adsorção.

Com o objetivo de conhecer a eficiência do adsorvente, foram determinadas as isotermas de adsorção. Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, foi possível construir essas isotermas e calcular a quantidade do cátion adsorvido pela paligorsquita, em diferentes condições operacionais. As isotermas de Cu (II), Ni (II) e Co (II) nas temperaturas 303, 313 e 323 K, estão ilustradas nas Figuras 4.16 a 4.18 respectivamente.

Observou-se que as isotermas apresentaram o mesmo comportamento crescente com o aumento da concentração para os três íons analisados. Este tipo de comportamento dificultou a estimativa de um valor limite da concentração.

As isotermas obtidas para Cu (II) seguiram basicamente o mesmo tipo de perfil para as três temperaturas estudadas. A capacidade máxima de adsorção de cobre (II) foi de aproximadamente 1,28; 1,21 e 1,1 mol g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 303, 313 e 323 K, respectivamente.

As isotermas obtidas para Ni (II) apresentaram um comportamento semelhante para as três temperaturas avaliadas cujas capacidades máximas de adsorção foram 1,6, 1,46 e 1,4 mol g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 303, 313 e 323 K, respectivamente.

As isotermas obtidas para Co (II) apresentaram perfis semelhantes, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 0,78, 0,68 e 0,61 mol g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 303, 313 e 323 K, respectivamente.

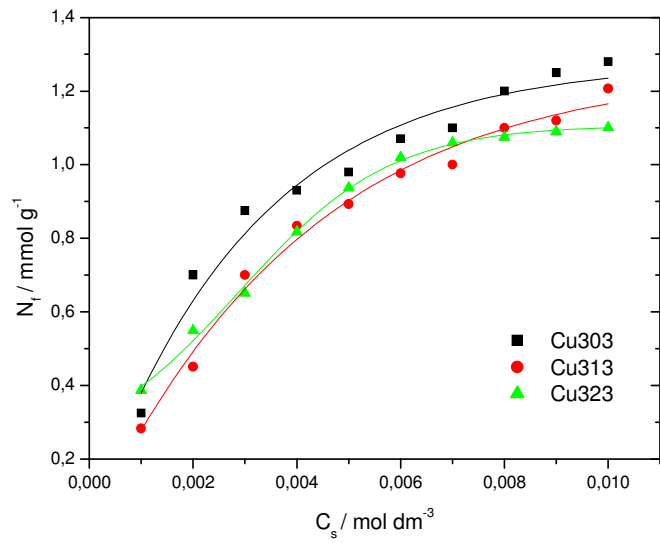


Figura 4.16 Isothermas de adsorção de íons cobre em solução aquosa em paligorsquita em diferentes temperaturas.

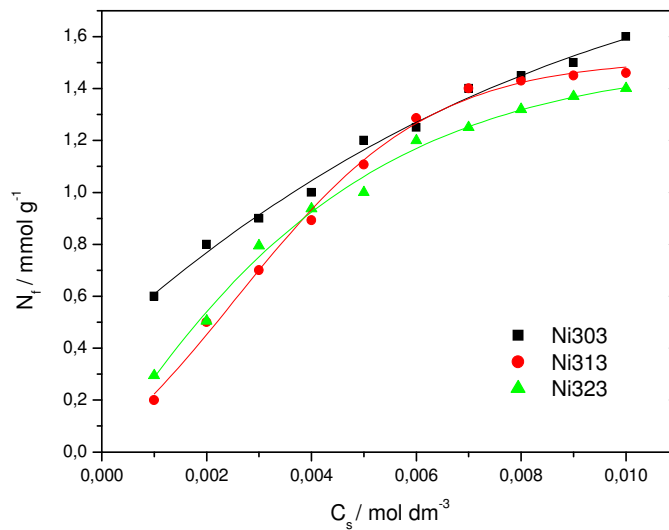


Figura 4.17 Isothermas de adsorção de íons níquel em solução aquosa em paligorsquita em diferentes temperaturas.

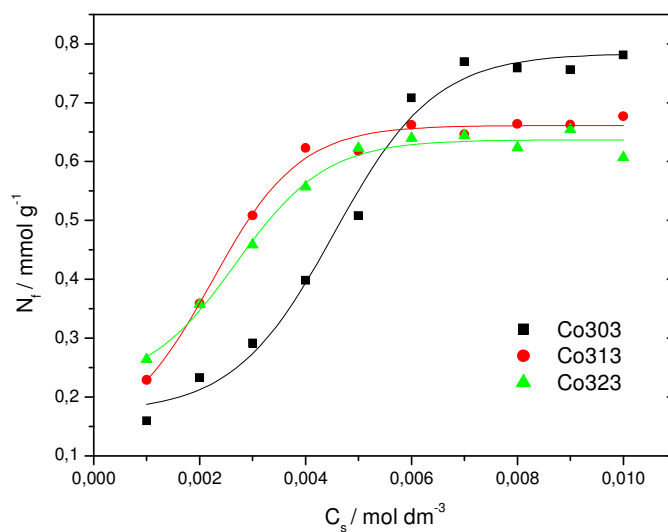
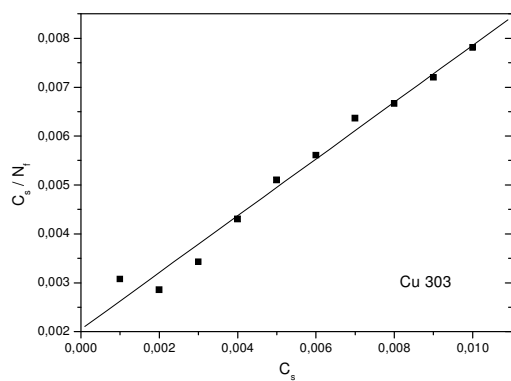


Figura 4.18 Isotermas de adsorção de íons cobalto em solução aquosa em paligorsquita em diferentes temperaturas.

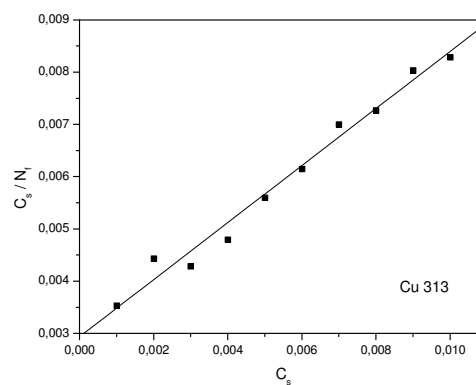
Os parâmetros de ajuste dos dados das isotermas de concentração aos modelos de Langmuir e Freundlich estão ilustrados nas Figuras 4.19 a 4.24 e resumidos na Tabela 4.5. Conforme se observa, pelos valores dos coeficientes de correlação e de  $N_{fmax}$  calculados houve um ajuste razoável entre os dados experimentais e o modelo de Langmuir para Ni (II) e Cu (II) nas três temperaturas e para Co (II) nas temperaturas de 313 e 323 K. O modelo de Freundlich apresentou uma melhor correlação para Co (II) na temperatura de 303 K. Isto pode ser devido ao modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir ser teórica, baseada na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma espécie.

O parâmetro  $n$  do modelo de Freundlich revelou valores maiores que 1 para o Ni (II), Cu (II) e Co(II), conforme apresentado na Tabela 4.5, o que indica adsorção favorável para todos os ensaios adsortivos.

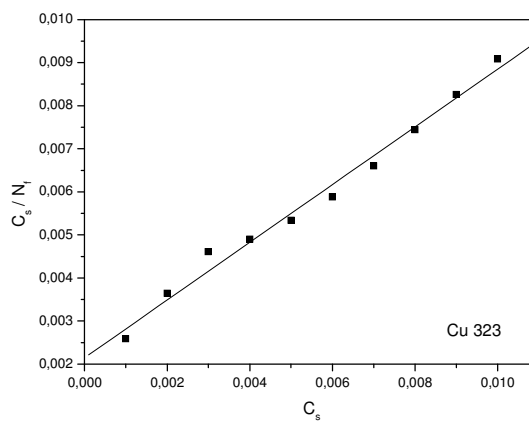




(a)

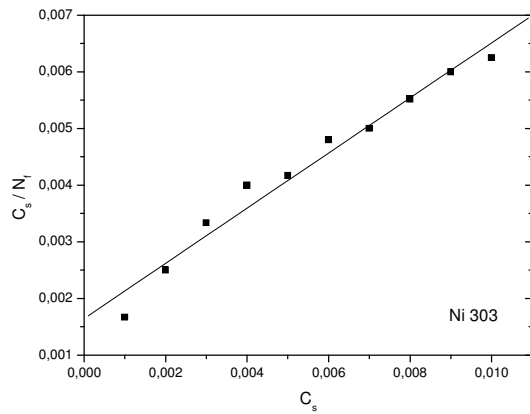


(b)

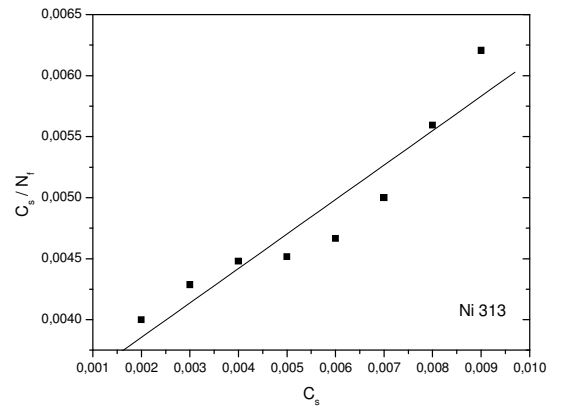


(c)

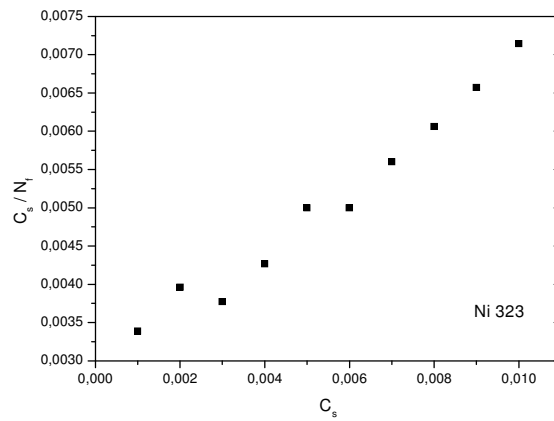
Figura 4.19: Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Cu (II) em diferentes temperaturas (a) 303 (b) 313 e (c) 323 K segundo o modelo de Langmuir.



(a)

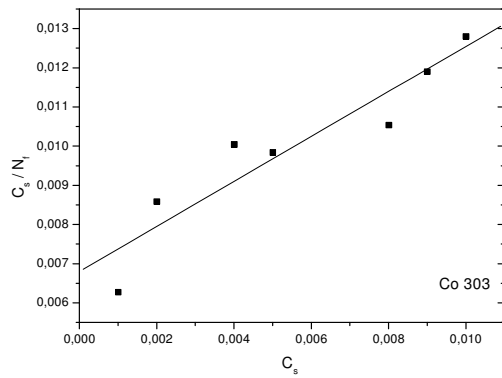


(b)

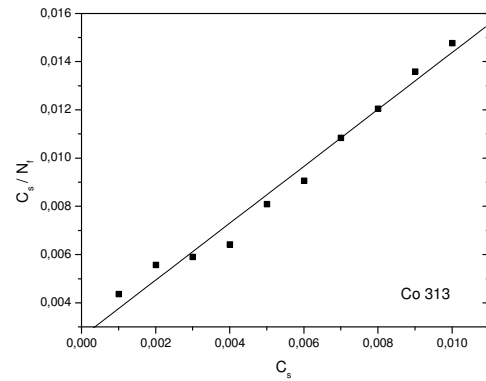


(c)

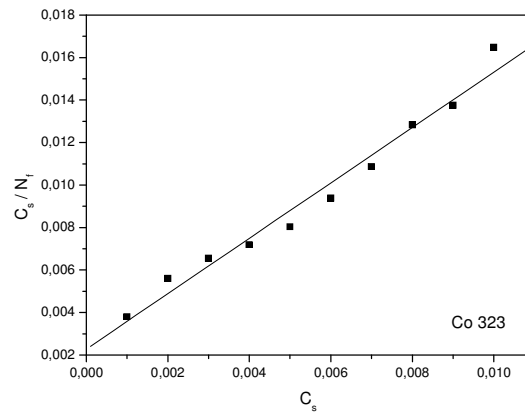
Figura 4.20: Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Ni (II) em diferentes temperaturas (a) 303 (b) 313 e (c) 323 K segundo o modelo de Langmuir.



(a)

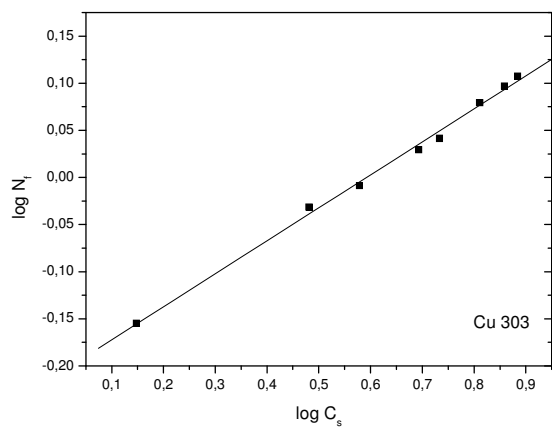


(b)

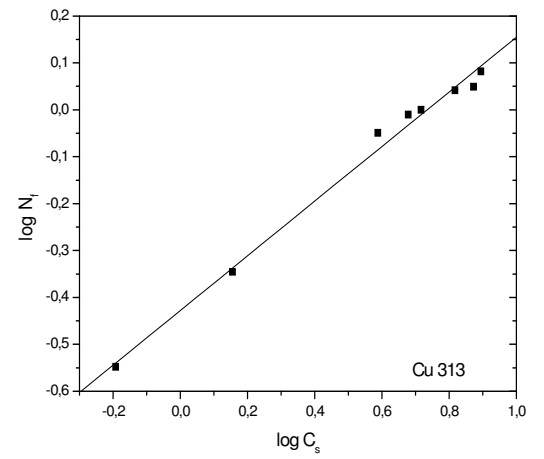


(c)

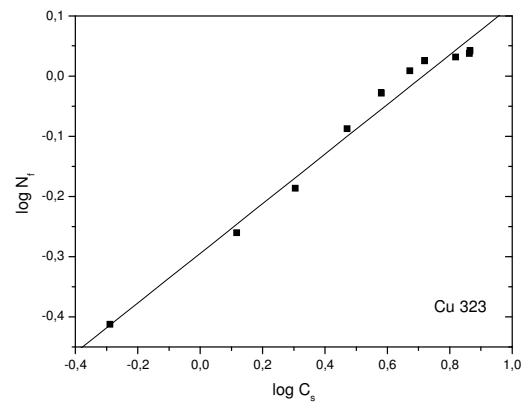
Figura 4.21: Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Co (II) em diferentes temperaturas (a) 303 (b) 313 e (c) 323 K segundo o modelo de Langmuir.



(a)

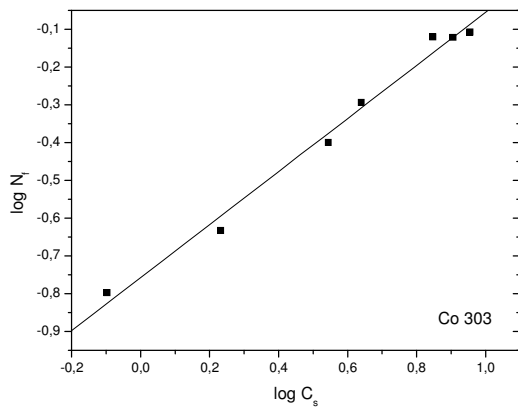


(b)

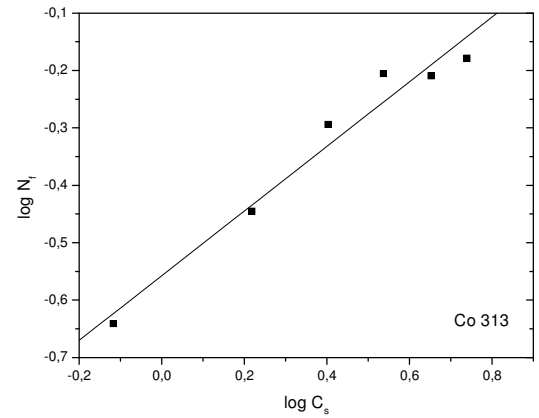


(c)

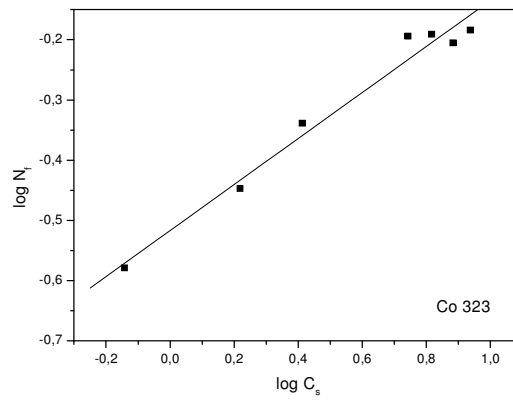
Figura 4.22 Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Cu (II) em diferentes temperaturas (a) 303 (b) 313 e (c) 323 K segundo o modelo de Freundlich.



(a)

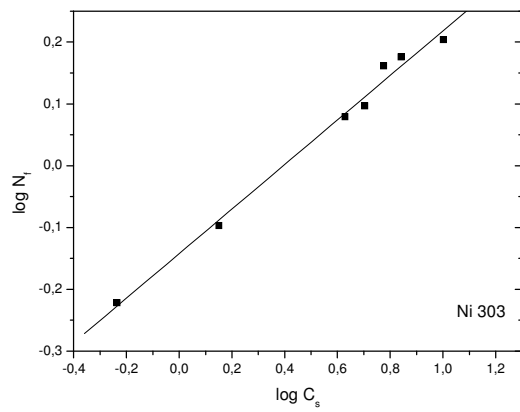


(b)

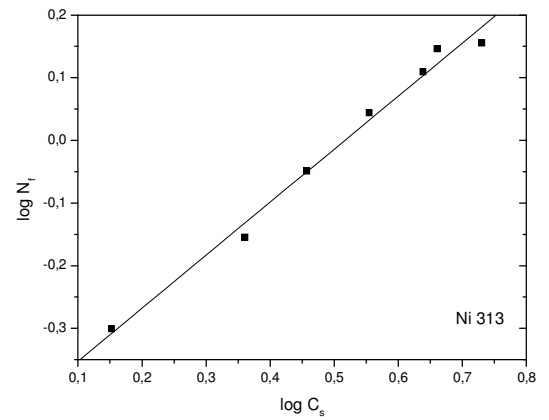


(c)

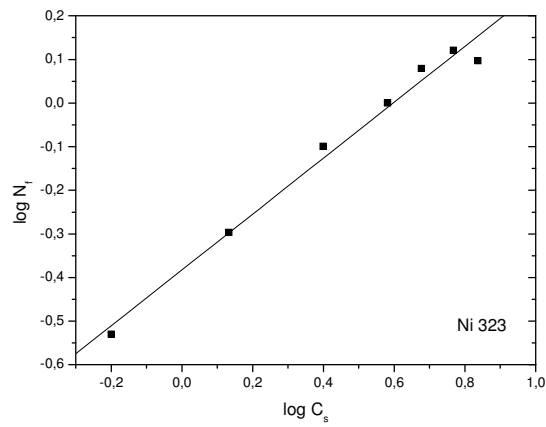
Figura 4.23 Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Co (II) em diferentes temperaturas (a) 303 (b) 313 e (c) 323 K segundo o modelo de Freundlich.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.24 Linearização dos dados de adsorção em paligorsquita para o íon Ni (II) em diferentes temperaturas (a) 303 K, (b) 313 K e (c) 323 K segundo o modelo de Freundlich.

Tabela 4.5 Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich dos resultados da adsorção de íons metálicos em paligorsquita nas temperaturas de 303, 313 e 323 K.

Metal	Temp (K)	Equação Langmuir			Equação Freundlich		
		$N_s^{\max}$	$K_e$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
Ni <sup>2+</sup>	303	1,7838	0,5799	0,973	0,6542	2,5323	0,8328
	313	2,82	0,16	0,9585	0,50	1,17	0,9150
	323	1,8936	0,3054	0,9838	0,4410	1,7618	0,9487
Cu <sup>2+</sup>	303	1,5708	0,4977	0,9867	0,5208	2,1395	0,9117
	313	1,6781	0,2934	0,9877	0,3901	1,7556	0,9746
	323	1,3535	0,5925	0,9926	0,51	2,4588	0,9837
Co <sup>2+</sup>	303	1,6428	0,1097	0,8065	0,1697	1,3403	0,9508
	313	0,8011	0,6399	0,9878	0,3019	2,4114	0,8786
	323	0,7298	0,8106	0,9821	0,3183	2,8129	0,9030

O parâmetro  $b$  da equação de Langmuir está relacionado com a energia livre de adsorção e é chamado de constante interfacial e está ligado diretamente com a constante de equilíbrio  $K$ , através da seguinte equação:

$$b = K \cdot MM/d \quad (4.1)$$

onde:  $d$  é a densidade do solvente

$MM$  é a massa molécula do soluto

Isolando o valor de  $K$ , geramos a Equação 4.2:

$$K = d \cdot b/MM \quad (4.2)$$

No caso estudado, o solvente utilizado é a água, podemos descrever a Equação 4.2 como:

$$K = 1000b/18 \quad (4.3)$$

A partir da Equação (4.3) é possível calcular a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs para o processo de interação entre a paligorsquita e os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  através da Equação 4.4.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4.4)$$

Em que R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta.

A Tabela 4.6 apresenta os valores de K e  $\Delta G^0$  para os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  nas temperaturas 303, 313 e 323 K. Os valores da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) apresentaram valores exotérmicos, que indicam que o processo de adsorção é favorável em todos os processos.

Tabela 4.6 Valores da constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs para adsorção de íons metálicos em paligorsquita nas temperaturas de 303, 313 e 323 K.

<b>Metal</b>	<b>T (K)</b>	<b>K</b>	<b><math>\Delta G^0</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>
$\text{Ni}^{2+}$	303	32,2167	-8,75
	313	4,327778	-3,81
	323	16,9667	-7,60
$\text{Cu}^{2+}$	303	27,65	-8,36
	313	16,3	-7,3
	323	32,92	-9,4
$\text{Co}^{2+}$	303	5,072222	-4,1
	313	35,55	-9,3
	323	45,033333	-10,2

#### 4.2.4 Isoterma de pH

O pH da solução aquosa é uma variável importante que controla a adsorção do metal na interface argila-água. Por isso, a influência do pH



na adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) em paligorsquita foi investigada na faixa de pH entre 2,0 a 8,0 e estão ilustrados nas Figuras 4.25 a 4.27.

As concentrações das várias espécies dos íons Cu (II), Co (II) e Ni (II) foram calculadas utilizando o programa MINTEQ para todos os valores de pH trabalhados, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 4.7 a 4.9. Observou-se que para os três íons analisados em toda faixa de pH estudada as espécies dominantes foram os íons livres.

A Figura 4.25 revelou que a quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvida aumenta com o aumento do pH da solução e da temperatura, embora para as temperaturas de 313 e 323 K a quantidade adsorvida tenha sido praticamente a mesma.

As argilas são conhecidas por possuírem uma superfície de carga negativa em solução. Quando o pH é alterado, a carga da superfície também se altera, e a adsorção das espécies carregadas é afetada ( a atração entre as cargas positivas do íon metálico e as cargas negativas da superfície da argila).

Os dados da Figura 4.25 mostram ainda que para  $\text{pH} < 4,0$  foi obtido baixos valores da capacidade de adsorção. Isto foi devido à alta concentração de íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) que também competem pelos sítios de troca iônica.

O aumento no pH diminui a oferta de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , aumentando gradualmente o percentual de remoção do íon metálico da solução conforme ilustrado na faixa de pH entre 4,0 e 6,0.

Foi observado experimentalmente que a partir do pH 6 surgiram precipitados. Isto se deve a precipitação de hidróxidos metálicos, que ocorrem quando o pH da solução aumenta, correspondendo à diminuição da quantidade dos íons metálicos adsorvidos na argila.

Um comportamento semelhante foi obtido para o  $\text{Co}^{2+}$  e o  $\text{Ni}^{2+}$ , conforme ilustrado nas Figuras 4.26 e 4.27, respectivamente. Os resultados da adsorção dos íons Co (II) comungam com os apresentados por Tan, 2001 e os do Ni (II) e Cu (II) e com os resultados apresentados

por Potgieter et al, 2006, que revelou que a influência da variação do pH é muito semelhante para estes dois íons.

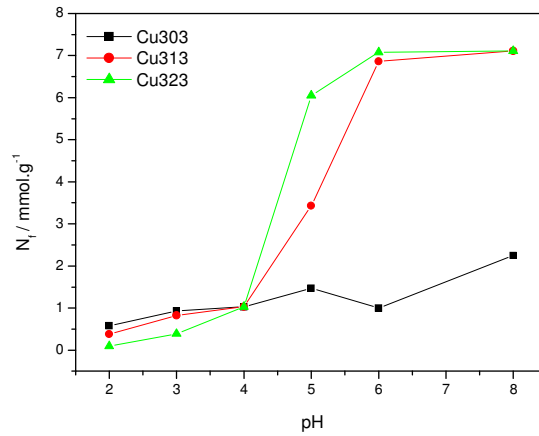


Figura 4.25: Influência do pH na adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em paligorsquita.

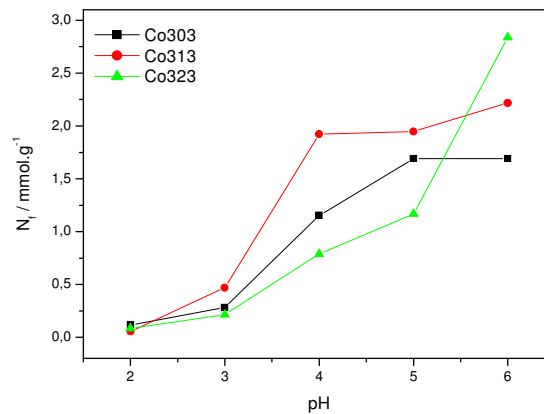


Figura 4.26: Influência do pH na adsorção do íon  $\text{Co}^{2+}$  em paligorsquita.

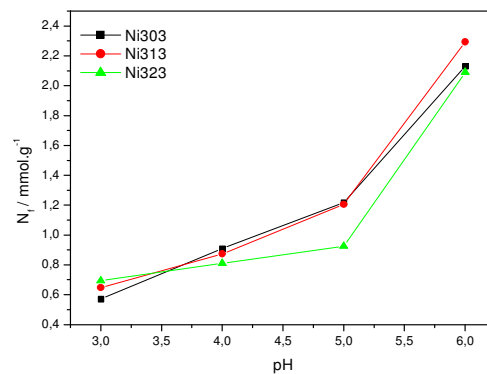


Figura 4.27: Influência do pH na adsorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  em paligorsquita.

Tabela 4.7: Espécies dos íons cobre em diversos pHs.

<b>pH</b>	<b>Espécie</b>	<b>%</b>
1,15	$\text{Cu}^{2+}$	100
3,53	$\text{Cu}^{2+}$	99,99
5,20	$\text{Cu}^{2+}$	98,69
	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	0,90
	$\text{CuOH}^{2+}$	0,33
	$\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$	0,07

Tabela 4.8: Espécies dos íons cobalto em diversos pHs.

<b>pH</b>	<b>espécie</b>	<b>%</b>
1,15	$\text{Co}^{2+}$	100
3,53	$\text{Co}^{2+}$	100
5,20	$\text{Co}^{2+}$	99,99

Tabela 4.9: Espécies dos íons níquel em diversos pHs.

<b>pH</b>	<b>espécie</b>	<b>%</b>
1,15	$\text{Ni}^{2+}$	100
3,53	$\text{Ni}^{2+}$	100
5,20	$\text{Ni}^{2+}$	99,99

#### 4.2.5 Força iônica

A Figura 4.28 mostra o efeito da força iônica na adsorção de Cu (II) em paligorsquita. Observou-se claramente que a adsorção do Cu (II) em paligorsquita é influenciada pelo pH e pela força iônica.

A presença do  $\text{NaNO}_3$  apresentou influência a partir da faixa de pH 4,0, apresentando um aparente aumento do  $N_f$ , que na realidade se deve ao aumento de precipitado na fase de incubação da amostra, ou seja, uma maior presença de  $\text{Na}^+$  levou a uma dificuldade do Cu(II) em acessar os sítios adsorptivos, tendo esse cátion reagido durante a incubação e precipitado em outras formas insolúveis.

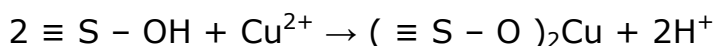
Na fase de execução do experimento, observou-se que nas na presença de  $\text{NaNO}_3$  0,008 e 0,01  $\text{mol dm}^{-3}$  houve início de formação de precipitado a partir do pH 4,0, fato não observado na concentração de  $\text{NaNO}_3$  0,005  $\text{mol dm}^{-3}$ . No pH 5,0 todas as soluções apresentaram expressiva formação de precipitado, fato que explicaria o valor elevado de  $N_f$ .

No pH < 3,0 a adsorção cresceu lentamente para as concentrações 0,008 e 0,01 M de  $\text{NaNO}_3$  e aumentou consideravelmente no pH 3,0 até 4,0. Este fenômeno pode ser interpretado que para pH < 3, mais íons  $\text{H}^+$  competem com Cu (II) ( $\equiv \text{SOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{SOH}^+_2$ ) e causam impedimento a adsorção de Cu(II) na superfície do adsorvente.

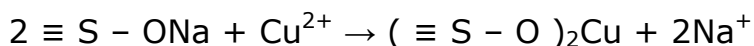
Com o aumento do pH, as espécies na superfície ( $\equiv \text{SOH}$  e  $\equiv \text{SO}^-$ ) se tornaram dominantes devido a reação de protonação ( $\equiv \text{SOH} \leftrightarrow \equiv \text{SO}^- + \text{H}^+$ ) e  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  que pode ser formado em solução, o que diminuiu a competitividade dos íons  $\text{H}^+$  com Cu(II) para ser adsorvido na superfície do sólido e aumentou as interações das cargas positivas  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  com as cargas negativas da superfície da paligorsquita.

Não foram observados valores da capacidade de adsorção para pH > 5. Isto indica que a troca iônica ou a complexação na esfera externa da superfície contribuiu principalmente para a adsorção de Cu (II) na paligorsquita em pH < 5, portanto a força iônica independe da sorção em pH > 5, indicando que a complexação na esfera interna da superfície ou os precipitados na superfície são os principais mecanismos de sorção do Cu(II) em paligorsquita em valores de pH medianos. Desse modo, a sorção de Cu (II) em paligorsquita pode ser retratada pelas seguintes reações elementares:

(I) – Para a troca com os íons  $\text{H}^+$  na superfície da paligorsquita:



(II) Para a troca com os íons  $\text{Na}^+$  na superfície da paligorsquita:



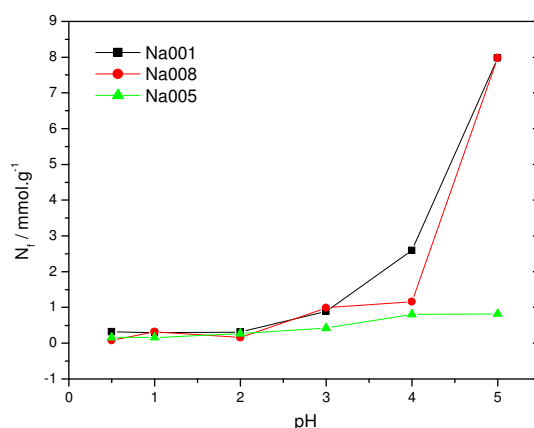


Figura 4.28: Influência da força iônica no processo adsorptivo do Cu (II) em paligorsquita a 303 K.

A Figura 4.29 mostra o efeito da força iônica na adsorção de Co (II) em paligorsquita, em solução mista do metal a  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  com  $\text{NaNO}_3$  a  $0,005$ ;  $0,008$ ; e  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Observou-se claramente que a adsorção do Co (II) em paligorsquita é influenciada pela força iônica.

Observou-se que a concentração do  $\text{NaNO}_3$  alterou consideravelmente o comportamento da curva de adsorção, evidenciando que quanto maior a concentração do sal menor a capacidade adsorptiva.

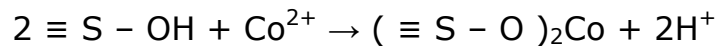
Em baixos valores de pH obteve-se baixa adsorção, provavelmente pela competição entre  $\text{H}^+$  e Co (II), pois uma oferta de  $\text{H}^+$  em solução inibe a adsorção de cobalto. Para a concentração de  $\text{NaNO}_3$  a  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  causou uma diminuição nos valores de  $N_f$  bem superior as demais concentrações, efeito esperado devido a maior oferta de íons para competir pelos sítios adsorptivos.

Com o aumento do pH, as espécies na superfície ( $\equiv \text{SOH}$  e  $\equiv \text{SO}^-$ ) se tornaram dominantes devido a reação de protonação ( $\equiv \text{SOH} \leftrightarrow \equiv \text{SO}^- + \text{H}^+$ ) e  $\text{Co}(\text{OH})^+$  que pode ser formado em solução, o que diminuiu a competitividade dos íons  $\text{H}^+$  com Co(II), para ser adsorvido na superfície do sólido e aumentou as interações das cargas positivas  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}(\text{OH})^+$  com as cargas negativas da superfície da paligorsquita.

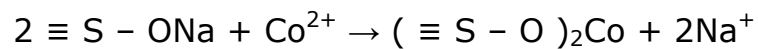
Na etapa experimental as soluções mistas em pH 6,0 apresentaram elevada formação de precipitado, refletindo na curva acentuada do gráfico de  $N_f$ .

Desse modo, a sorção de Co (II) em paligorsquita pode ser retratada pelas seguintes reações elementares:

(I) – Para a troca com os íons  $H^+$  na superfície da paligorsquita:



(II) Para a troca com os íons  $Na^+$  na superfície da paligorsquita:



TAN et al, 2011 relataram um comportamento semelhante para o cobalto em Na-paligorsquita.

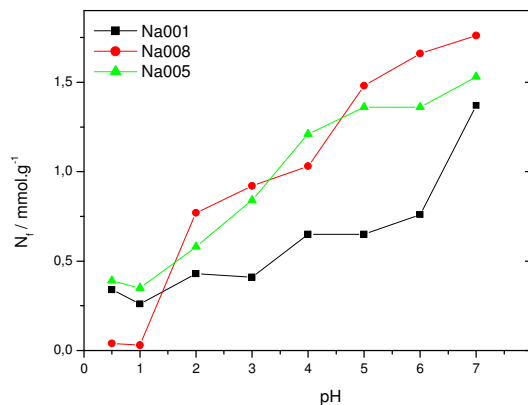


Figura 4.29: Influência da força iônica no processo adsorptivo de Co (II) em paligorsquita a 303 K.

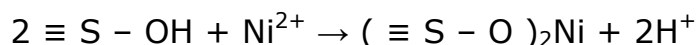
A Figura 4.30 mostra o efeito da força iônica na adsorção de Ni (II) em paligorsquita em solução mista do metal a  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  com  $NaNO_3$  a  $0,005$ ;  $0,008$ ; e  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Observou-se claramente que a adsorção do Ni (II) em paligorsquita é influenciada pelo pH e pela força iônica.

Observou-se que a concentração do  $\text{NaNO}_3$  alterou consideravelmente o comportamento da curva de adsorção, evidenciando que quanto maior a concentração do sal menor a capacidade adsortiva.

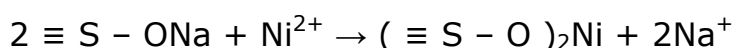
Em baixos valores de pH obteve-se a baixa adsorção provavelmente pela competição entre  $\text{H}^+$  e  $\text{Ni (II)}$ , pois uma oferta de  $\text{H}^+$  em solução inibe a adsorção de níquel. A solução de  $\text{NaNO}_3$  a  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  causou uma diminuição no  $N_f$  superior as demais concentrações devido à maior oferta de íons para competir pelos sítios adsortivos.

Com o aumento do pH, as espécies na superfície ( $\equiv \text{SOH}$  e  $\equiv \text{SO}^-$ ) se tornaram dominantes devido a reação de protonação ( $\equiv \text{SOH} \leftrightarrow \equiv \text{SO}^- + \text{H}^+$ ) e  $\text{Ni(OH)}^+$  que pode ser formado em solução, o que diminuiu a competitividade dos íons  $\text{H}^+$  com  $\text{Ni (II)}$  para ser adsorvido na superfície do sólido e aumentou as interações das cargas positivas  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Ni(OH)}^+$  com as cargas negativas da superfície da paligorsquita. Desse modo, a sorção de  $\text{Ni (II)}$  em paligorsquita pode ser retratada pelas seguintes reações elementares:

(I) – Para a troca com os íons  $\text{H}^+$  na superfície da paligorsquita:



(II) Para a troca com os íons  $\text{Na}^+$  na superfície da paligorsquita:



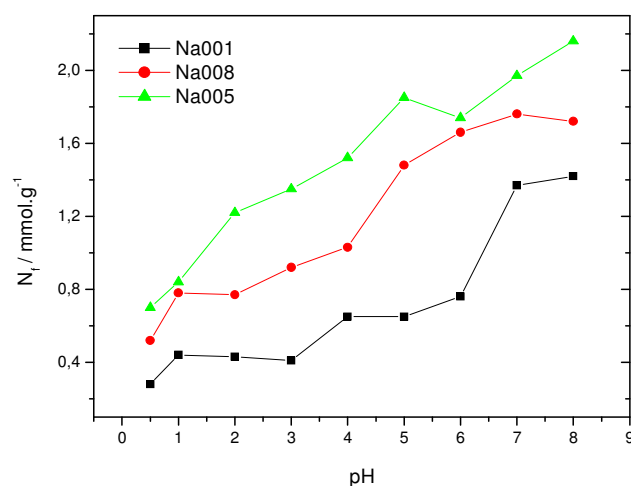


Figura 4.30: Influência da força iônica no do processo adsorptivo de Ni (II) em paligorsquita a 303 K.

### 4.3 Caracterização da paligorsquita após o processo de troca iônica

#### 4.3.1 Análise termogravimétrica

Os dados termogravimétricos da paligorsquita modificada com o cobre estão apresentados na Figura 4.31, apresentando três etapas de decomposição térmica, com perda total de 14,9%. A primeira correspondente a 9,1%, ocorrendo entre as temperaturas de 291 – 438 K, sendo relacionada com a eliminação da água de adsorção e parte da água zeolítica. A segunda ocorreu entre 438 – 534 K, correspondendo a 1,2% de perda e a terceira entre 600 – 860 K, relativo a 4,6% de perda, estando relacionada à desidratação do restante das águas zeolíticas presentes na estrutura e a desidratação irreversível de águas ligadas nas dobras dos canais.



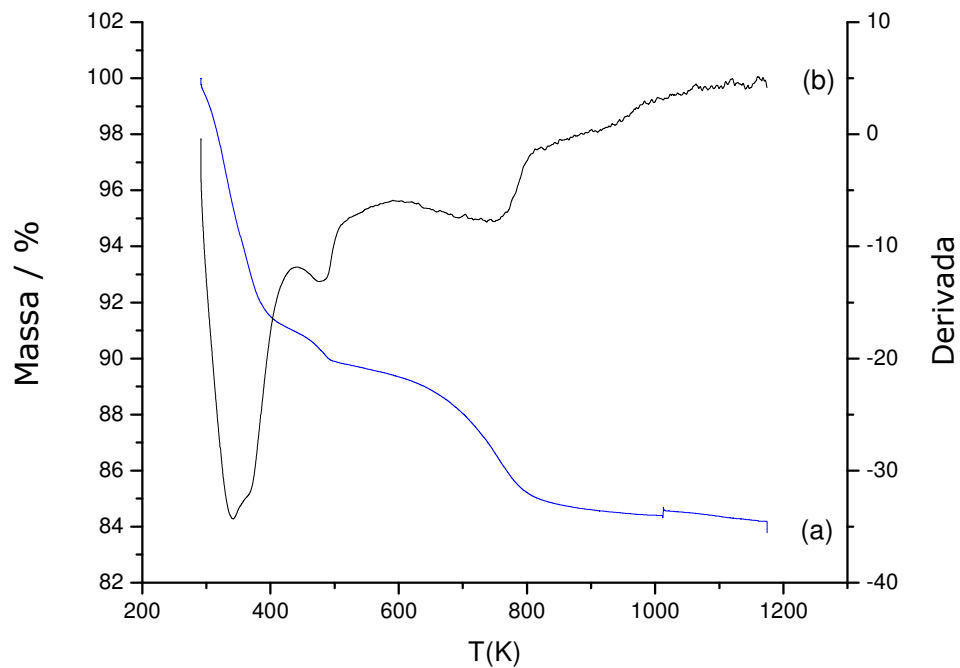


Figura 4.31 - Curva termogravimétrica da paligorsquita trocada com íon de cobre (a) e sua forma derivada (b).

A Figura 4.32, referente aos dados termogravimétricos da paligorsquita modificada com cobalto, apresentou perda total de 15% em três etapas. A primeira entre 286 – 433 K, correspondendo a uma perda de 9,4%, relacionada com a eliminação da água de adsorção e parte da água zeolítica. A segunda perda entre 433 – 521 K correspondendo a 1,3% de perda e a terceira entre 588 – 856 K relativo a 4,5% de perda, estando relacionada à desidratação do restante das águas zeolíticas presentes na estrutura e a desidratação irreversível de águas ligadas nas dobras dos canais.

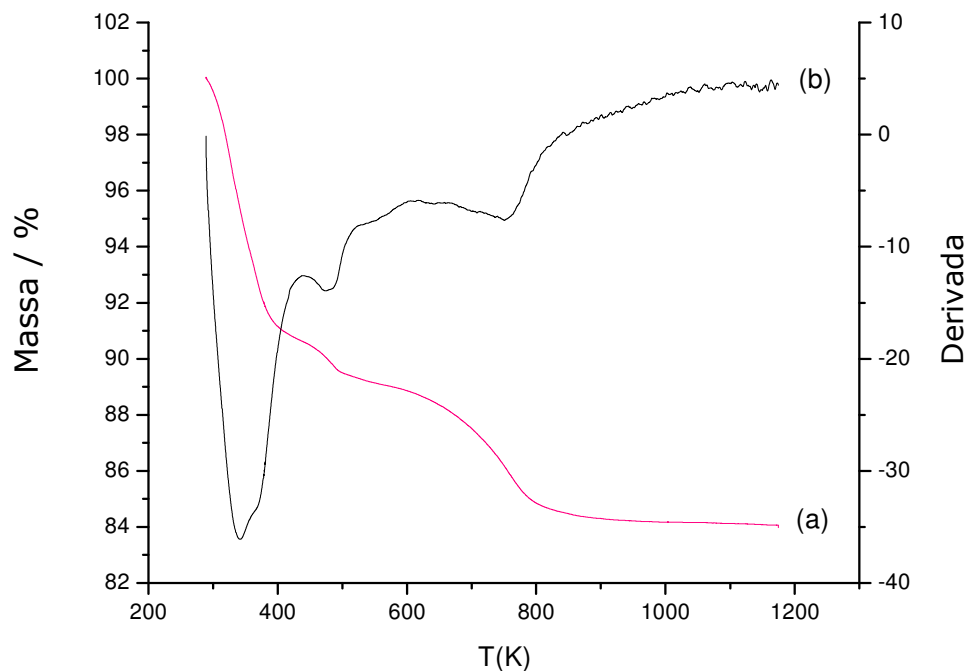


Figura 4.32 - Curva termogravimétrica da paligorsquita trocada com íon de cobalto (a) e sua forma derivada (b).

A Figura 4.33, referente aos dados termogravimétricos da paligorsquita modificada com níquel, apresentou perda total de 15% em três etapas. A primeira entre 298 – 435 K, correspondendo a uma perda de 8,8%, sendo atribuída à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície e parte da água zeolítica, a segunda perda entre 435 – 506 K correspondendo a 1,2% de perda, sendo atribuída à desidratação do restante das águas zeolíticas presentes na estrutura da paligorsquita e a terceira entre 558 – 866 K, relativa a 5% de perda referente à desidratação irreversível de águas ligadas nas dobras dos canais.

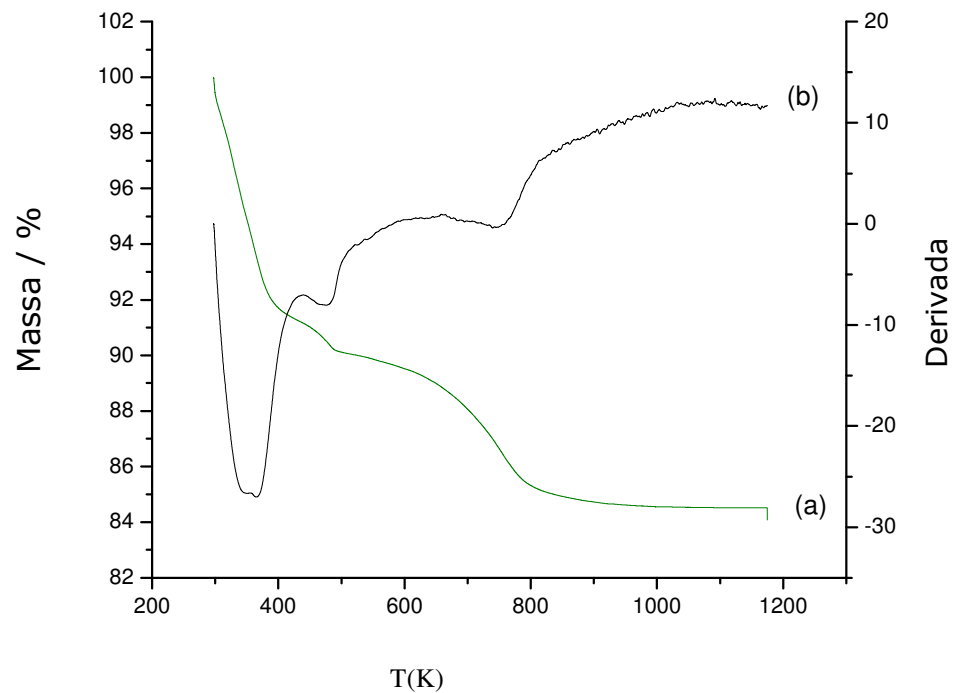


Figura 4.33 - Curva termogravimétrica da paligorsquita trocada com íon de níquel (a) e sua forma derivada (b).

A Figura 4.34 mostra todas as curvas termogravimétricas do material natural e dos sólidos modificados com os vários cátions metálicos, onde se pode observar que o perfil nos materiais são semelhantes.

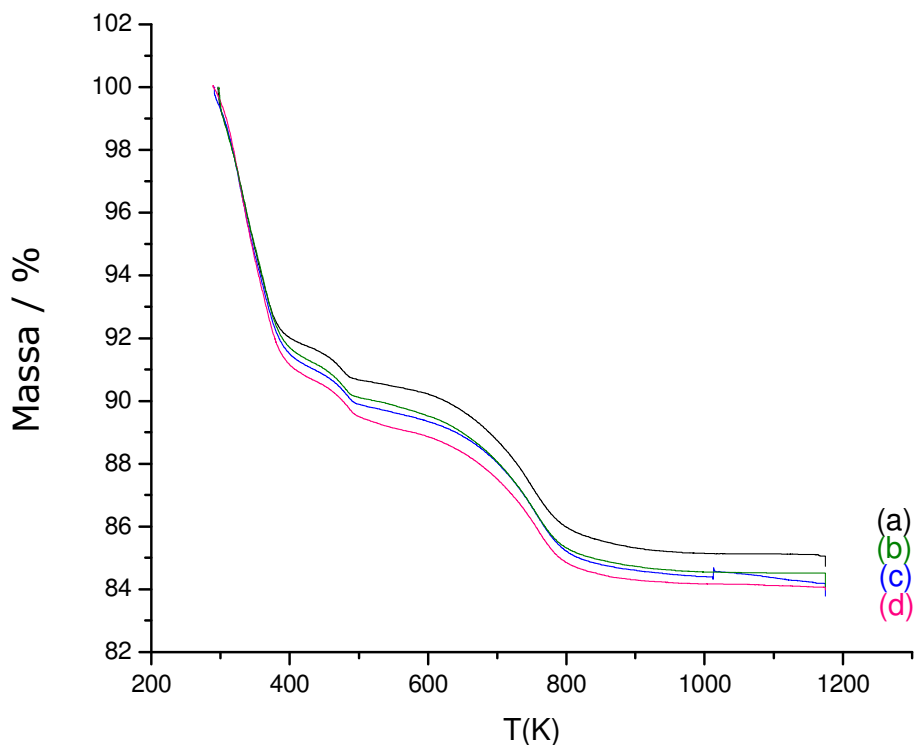


Figura 4.34 – Curvas termogravimétricas da paligorsquita pura (a) e modificada por troca iônica com os metais Ni(II) (b), Cu(II) (c) e Co(II) (d).

#### 4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 4.35 mostra o espectro de infravermelho de paligorsquitas modificadas por troca iônica com os metais Cu (II), Co (II) e Ni(II).

Observa-se que não ocorreram alterações significativas nos espectros, sendo mantidas as absorções relativas aos grupos inorgânicos da estrutura da paligorsquita utilizada como matriz.

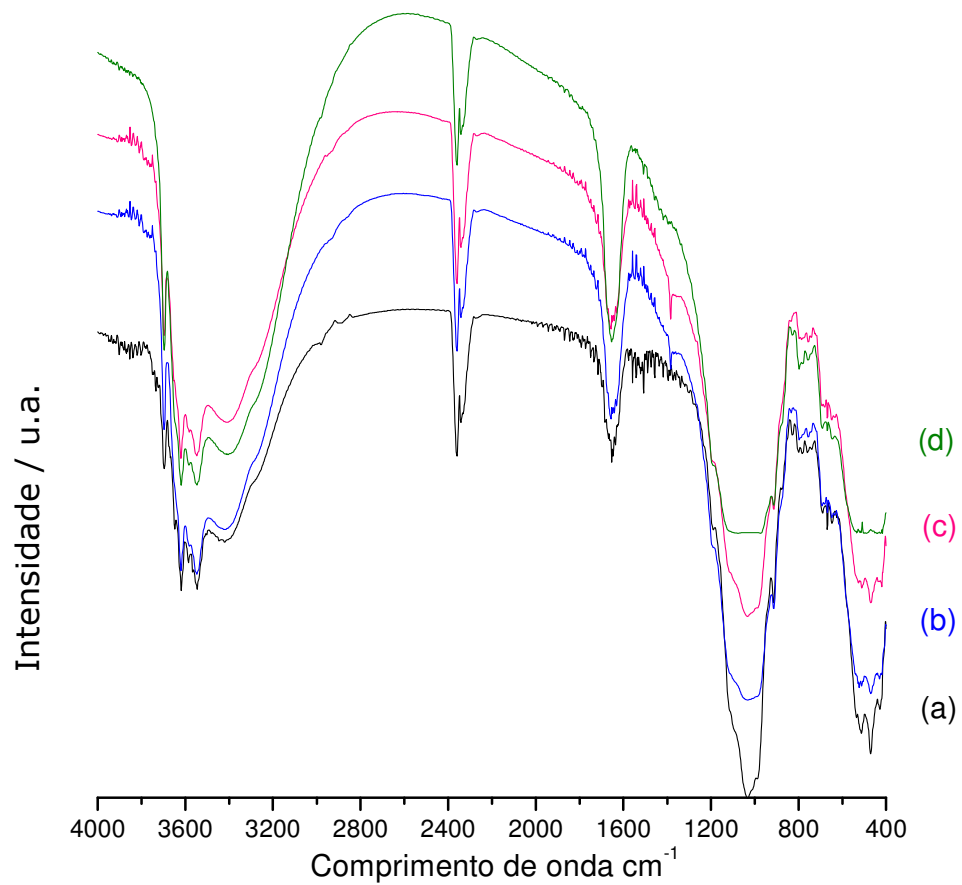


Figura 4.35 – Espectros de transmissão na região do infravermelho da paligorsquite pura (a) e modificada por troca iônica com os íons de Cu (II) (b), Co (II) (c) e Ni (II) (d).

## **Capítulo V**

### **Conclusões**

“Eu não procuro saber as respostas,  
procuro compreender as perguntas.”

Confúcio

## 5.0 Conclusões

Nesse trabalho foram investigados os processos de troca iônica envolvendo a paligorsquita e íons de metais como o cobre (II), níquel (II) e cobalto (II) em solução aquosa. Foi observado que diversos fatores experimentais estão envolvidos neste processo de troca iônica, como tempo de reação, concentração dos íons em solução, pH do meio e força iônica.

Os dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da paligorsquita trocada com os íons metálicos não demonstraram mudanças significativas nas absorções relativas aos grupos inorgânicos da paligorsquita. Os dados termogravimétricos comprovaram todo o processo de troca iônica pela paligorsquita, através do ganho de massa.

No estudo da adsorção pelo modo de batelada, a remoção do Ni (II) mostrou-se mais eficiente, obtendo um melhor rendimento no equilíbrio em 24 h.

O tempo de 24 h para a remoção do Cu (II) e Co (II) foi escolhido por não apresentar uma variação significativa após este tempo.

Os resultados da modelagem cinética mostraram que a equação de pseudo-segunda ordem foi apropriada para descrever os processos de adsorção ocorridos para os três íons estudados.

Os processos de troca iônica obtiveram um melhor ajuste para o modelo de adsorção de Langmuir quando comparado com o modelo de Freundlich.

O conjunto de dados termoquímicos obtidos a partir da equação modificada de Langmuir indica que todos os processos interativos são favoráveis sendo refletido em valores exotérmicos de energia livre de Gibbs.

Outro fator preponderante no processo de interação foi o pH do meio, no qual pôde-se observar que a capacidade de troca foi sensivelmente alterada, sendo máxima em pH entre 5,0 e 6,0 para todos os íons investigados.

Nos testes de força iônica em presença do  $\text{NaNO}_3$  apresentou influência em todos os íons analisados . Observou-se que para o níquel a concentração do  $\text{NaNO}_3$  alterou consideravelmente o comportamento da curva de adsorção, evidenciando que quanto maior a concentração do sal menor a capacidade adsortiva. Para o cobre (II) a presença de  $\text{NaNO}_3$  influenciou no processo de adsorção a partir do pH 3,0, quando claramente percebe-se que o comportamento foi o inverso do obtido para o níquel e a adsorção do cobalto (II) teve seu rendimento diminuído na concentração de  $\text{NaNO}_3$  a  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nas concentrações de  $\text{NaNO}_3$  a  $0,005$  e  $0,008 \text{ mol dm}^{-3}$  os valores de adsorção foram praticamente as mesmas, mas inferiores aos de  $N_f$  obtido sem a presença de  $\text{NaNO}_3$  em solução.

A paligorsquita se mostrou como um bom adsorvente natural para os íons metálicos investigados, podendo ser utilizada como material alternativo, tendo em vista a sua facilidade de manuseio, baixo custo e seletividade.



## **Capítulo VI**

### **Referências Bibliográficas**

“É fazendo que se aprende a fazer  
aquilo que se deve aprender a fazer.”

Aristóteles

## 6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W. e GAST, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6rd. ed. Jhon Wiley & Sons, Inc. New York, 1997.

AGUIAR, M.R.M.P; NOVAES, A.C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, vol.25, No.6B, p 1145-1154, 2002.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. **Bioquimichal Engineering Journal**, v. 7, p. 79—84, 2001.

AKSU, Z.; Tezer, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect os temperature. **Process Biochemistry**. v. 36, p. 431-439, 2000.

ALLEN, T. Particle Size Measurement. **Chapman and Hall**. 4<sup>th</sup> edition, London, p 456, 1990.

ANDERSON, S.J., SPOSITO, G. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. **Soil Science Society of America Journal**. v 55, p 1569-1576, 1991.

ARAUJO, C.S.de; SILVA, L.R.D. da. Influência da calcinação sobre a remoção de ferro de caulinita e illita e seus efeitos sobre a acidez. **Química Nova**, v.26, No.2, p. 161-164, São Paulo. 2002.

AYUSO, E.A. e SANCHEZ, A.G. Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite. **Journal of Hazardous Materials** v.147 (2007) 594-600.

BADAWY, N.A.; EL-BAYAA, A.A.; ALKHALIK, E.A. Vermiculite as an exchanger for copper (II) e Cr(III) íons, Kinetic studies. **Ionics** 16:733-739, 2010.

BENVENUTTI, E. V. *et all*. Extração de Al (III), Cr (III) e Fe (III) de meio etanólico usando o xerogel anilina-propilsilica. **Química Nova**, vol. 27, nº 5, p. 730-733, São Paulo, 2004.

BERGAYA, F. (Ed). et al. **Handbook of clay science**. Developments in Clay Science, vol.1. p 979-1001. Elsevier Ltd, 2006.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A.; **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão** in International Workshop Advances in Cleaner Production, 3rd., 2011, São Paulo. Coletânea Eletrônica. São Paulo: UNIP, 2011. Disponível em: [www.advancesincleanerproduction.net](http://www.advancesincleanerproduction.net). Acesso em: 11 ago. 2011.

BIZETO, M. A.; CHRISTINO, F. P. ; TAVARES, M. F. M. e CONSTANTINO, V. R. L. – Aspectos estruturais relacionados ao processo de troca iônica no Niobato lamelar  $K_4Nb_6O_{17}$  – **Química. Nova**, Vol. 29, No. 6, p. 1215-1220, São Paulo, 2006.

BHATTACHARYYA, K.G., GUPTA, S.S. – Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite. **Advances in Colloid and Interface Science**, p.140:114, 2008.

BRUCE, D.W., O'HARE, D.; Inorganic Materials, John Wiley & Sons: Nova York, 1990.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P .H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J.Am.Chem.Soc.**, v.60, p.309-319, 1938.

CAI, Y.; XUE, J.; POLYA, D.A. A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites; *Spectrochimica Acta Part A*; 66, 282, 2007.

CASES, J.M.; BEREND, I.; FRANÇOIS, M.; URIOT, J.P.; MICHOT, L.J.; THOMAS, F. *Clays and Clay Minerals*, 45:18, 1997.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v.41, p. 1979-1986, 2003.

CHEN, H.; ZHAO, Y.; WANG, A. Removal of Cu II from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*; 22, 346, 2007.

CHEN,H.; WANG,A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307:309-316, 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. 1. ed. São Paulo: Editora da USP, 1981.

DAL BOSCO, S. M.; VIGNADO, C.; CARVALHO, W. A. Adsorção de Mn (II) e Cd(II) por argilas in natura e modificadas com pirroliditiocarbamato de amônio. **Geochimica Brasiliensis**, 20 (3) 219-232, 2006.

DARLEY,H.C.H.;GRAY,G.R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. Houston: Gulf Publishing Company, 643 p., 1988.

DEGENS, E.D. **Topics in Current Chemistry. Inorganic Biochemistry**, vol. 64, Springer-Verlag, New York, 1976.

FARIAS, R. F. de; AIROLDI, C.; Síntese e reatividade de sílica lamelar, **Revista Química Nova**, vol.23, No.1, p. 88-93. ISSN 0100-4042. São Paulo, 1999.

FERREIRA, U. V. da Silva. **Interação de aminas aromáticas e alifáticas com argilominerais: Isotermas e Calorimetria**. 2008. 69p . Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, [s.n.]. João Pessoa, 2008.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R., *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

FONSECA,M.G.,et al. – Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution, **Journal of Colloid and Interface Science**, p 285:50, 2005.

FOUST,A.S. et al. **Princípio das Operações Unitárias**. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1982.

GAST,R.G. Surface and colloid chemistry. In: Dixon, J.B., Weed,S.B. (Eds.), *Minerals in Soil Environments*. **Soil Science Society of America**, WI. p.27-73. Madison, WI, USA, 1977.

GREGG,S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Academic Press**, p. 41, London, 1982.

GRIM,R.E. Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill. 596 p., 1968.

GILLES,C.H.;SMITH,D., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm / I theoretical, *Journal Colloid Interface Science*, 47: 755, 1974.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, B 120, p. 193-200, [S.I.], 2005.

HADEN JÚNIOR, W.L.; SCHWINT,I.A. Attapulgite its properties and applications. *Industrial and Engineering Chemistry*, Washigton, 59, 9, 59-69, 1967.

HELFFERICH,F., Ion Exchange, **Mc Graw-Hill Book Company**, Estados Unidos, 1962.

HEINZ,H. et al. Self-Assembly of Alkylammonium Chains on Montmorillonite: Effect of Chain Length, Head Group Structure, and Cation Exchange Capacity, *Chem.Mater.*, 19, 59, 2007.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmetal Technology**. v. 17, p. 71-77, 1996.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry Journal**. v.70, p. 115-124, 1999.

HUGGINS,C.W.; DENNY,M.V.; SHELL,H.R. Properties of palygorsquite an Asbestiform mineral. Washington, Bureau of Mines, 1962. (Report of Investigations, 6071).

JACKSON, M.L., Chemical composition of soils. In: Bear, F.E. (Ed.) *Chemistry of the soil*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 71, 1965.

KISELEV, A.V.; KOLLODN. Zh. 1936, 2, 17.

KUDO, A. et al. **J. Catal.**, v. 120, p. 337, [S.I.], 1989.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B134, p. 237-244, [S.I.], 2006.

LAGERGREN, S.; On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**. v. 24, p. 1-39, [S.I.], 1898.

LEMES, M. J. de L.; FIGUEIREDO FILHO, P.M.; PIRES, M. A. F. – Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogiguaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. **Revista Química Nova**, vol.26, No.1, p. 13-20, São Paulo, 2003.

LIANG,F. et al. Preparation and Characterization of attapulgite-silver nanocomposites, and their application to the electrochemical determination of nitrobenzene. *Microchim Acta* 174:407-412, 2011.

LUZ,A.B. da; ALMEIDA,S.L.M. de. Atapulgita e Sepiolita. Cap.9 do livro: Rocha e Minerais Industriais: Usos e Especificações. Pg: 201-215. Rio de Janeiro, 2005.

MEUNIER,A. **Clays**. ISBN 3-540-21667-7. Springer Berlin Heidelberg New York, 2003.

MELAMED,R.; PEDRO,H.H.B.;LUZ,A.B. Eficiência de minerais industriais na sorção de metais pesados. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Baltar,C.A.M.B.; Oliveira,J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores). Volume 2, p. 418-423. Recife, 2002.

MELO, D.M.A. et al. Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 344, p. 352-355, [S.I.], 2002.

MELO JÚNIOR, M. A. **Síntese de Sílica e Filossilicatos Organofuncionalizados: Estudos de adsorção e termoquímica de interação com cátions metálicos**. Dissertação (Mestrado em

Química). 2008. 153p. Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química. [s.n.], fev. 2008.

MISSANA,T., Garcia-Gutierrez. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II) onto Febex bentonite, **Physies and Chemistry of the Earth**, 32:559, [S.I.], 2007.

MOORE,D.M.; REYNOLDS, Jr.R.C. X-ray diffraction and the Identification of Clay Minerals. Oxford: Oxford University Press, 332 p., 1989.

NEVESKAIA, D. M.; *et al.* Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, v. 37, p. 1065-1074, [S.I.], 1999.

OLIVEIRA, M. M. de. **Obtenção de isothermas de troca iônica de Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em vermiculita e suas caracterizações**. Dissertação (Mestrado em Química). 2008. 92p. Universidade Federal da Paraíba, [s.n.], João Pessoa, 2008.

ÓSCIK, J. **Adsorption**, Ellis Horwood Limited, Inglaterra, 1982.

OZDES,D.; DURAN,C.; SENTURK,H.B. Adsorptive removal of Cd(II) e Pb(II) ion from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management* xxx:1-9, 2011.

PABLO,L. de; CHÁVEZ,M.L.; ABATAL,M. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*. 171:1276-1286, 2011.

PAN,J. et al. An ion-imprinted polymer based on palygoskite as a sacrificial support for selective removal of strontium (II). *Applied Clay Science* 50 (2010) 260-265.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEI, J. O. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 7. ed. McGraw – Hill, New York, 1999.

POMOGAILO, A. D., Hybrid Intercalative Nanocomposites, *Inorganic Materials*. p. 41:47, [S.I.: s.n.], 2005.

POST,J.L.; CRAWFORD,S. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. *Applied Clay Science*; 36:232, 2007.

POTGIETER,J.H. et al. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering* 19:463-470, 2006.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 11, n.4, p. 445-451, [S.I.], 1972.

REICHLER,W.T. Anionic Clay Minerals. **Chemtech**, v. 16. p. 58-63. 1986.

RESENDE,N.G.A.M. Argilas nobres e zeolitas na Bacia do Parnaíba. Relatório Final de Projeto, Superintendência Regional de Belém. 33p, 1997.

RUTHVEN, D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANCHEZ,A., et al.; Intercalation of Europium (III) species into bentonite. **Materials Research Bulletin**, v. 41. p. 1185, [S.I.], 2006.

SANTOS, P.S.; SANTOS,H.S. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilo-minerais do grupo das Hormitas (palygorskita-atapulgita-sepiolita). *Cerâmica*, São Paulo, v. 30, n.179, p. 319-36, 1984.

SOUZA,P.S.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Edgard Bluecher, 1992.

SOUZA,P.S.; *Tecnologia das Argilas*, Ed. da USP/Edgard Bluecher Ltda: São Paulo, 1975.

SOUZA,P.S.; Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Paraíba. São Paulo: EPUSP, 1968.

SDIRI,A. et al. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*. 172:37-46, 2011.



SCHOONHEYDT, R. A. et al. Pure Appl. Chem. v. 71. p. 2367, [S.I.: s.n.], 1999.

SHIRVANI, M. et al. Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected Kinetics. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 287 (2006) 182-190.

SIMÕES, A. M. B. M.; Lima, V. E.; **Efeito do pH sobre a Adsorção-dessorção de  $Pb^{+2}$  em solos argilosos In Encontro Brasileiro sobre Adsorção.** Simpósio Sul-Americano sobre Ciências e Tecnologia de Adsorção, 7, 1, 2008, Campina Grande. Livro Resumo. Campina Grande. [s.n.], 2008. p. 216-217.

SRASRA, N.F. e SRASRA, E. Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd (II) from aqueous and phosphoric acid solutions. Desalination 250 (2010) 26-34.

TAN et al. Sorption of radiocobalt (II) from aqueous solutions to Na-attapulgitite. J Radioanal Nucl Chem, 289:601-610, 2011.

TAN et al. Sorption of radioeuropium onto attapulgitite: effect of experimental conditions. J. Radioanal Nucl Chem. DOI 10.1007/s 10967 – 011 – 1302 – 9. Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2011.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Revista Química Nova**, vol. 24, nº6, p. 808-818, São Paulo, 2001.

TEIXEIRA NETO, E.; TEIXEIRA NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Revista Química Nova**, vol. 32. No. 3. p.809-817, São Paulo, 2009.

TOURNASSAT, C. et al. The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 273, p. 234-246. [S.I.], 2004.

TURAN, N. G. et al. Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments. *Applied Clay Science*, 52:392-399, 2011.

TREYBAL, R.E. *Mass-Transfer Operations*. 3<sup>rd</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

VACCARIA, A. Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays. **Catal. Today**, p. 41:53-71. [S.I.], 1998.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 153p. 2008. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [s.n.], 2008.

VERBURG, K., BAVEYE, P. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: a critical review. **Clays and clay minerals**. v.42, p. 207-220. [S.I.], 1994.

ZHURAVLEV, L. T.; LANGMUIR. 3, p.316. [S.I.: s.n.], 1987

WANDERLEY, A. F. Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos. Tese (Doutorado em Química). 2009. p. Universidade Federal da Paraíba, [s.n.], João Pessoa, 2009.

WANG, S. et al.; The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 440-446, [S.I.], 2005.

WANG, J. et al. Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution on polyaniline/attapulgite composite. *Chemical Engineering Journal*, 173:171-177, 2011.

WEBB, P.A.; Orr, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; **Micromeritics Instruments Corp**. p. 24. Norcross, 1997.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, Division ASCE. v. 89, p. 31-60, [S.I.], 1963.

WUBIAO,Z. et al. Sorption of uranium (VI) on Na-attapulgite as a function of contact time, solid content, pH, ionic strength, temperature and humic acid. *J Radioanal Nucl Chem*, 289:781-788, 2011.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. **Estudo da Cinética e das Isotermas da Adsorção de U pelo bagaço de cana de açúcar** In International Nuclear Atlantic Conference. 2005. Associação Brasileira de Energia Nuclear. ISBN: 85-99141-01-5. Santos, São Paulo, 2005

YOUNG,K. et al. Heavy Metals Removal from Solution by Polyaniline/Palygorskite Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, 2054-2059.

ZHOU,S. et al. Competitive adsorption of  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Co^{2+}$  ions on polyacrylamide/attapulgite. *Desalination*, 270:269-274, 2011.

ZHOU,S. et al. Fabrication of Ni-P/palygorskite core-shell linear powder via electroless deposition. *Applied Surface Science*, 257:10211-10217, 2011.