

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAYSSA PAULA PAZ FURLANETTO

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO EM PLYGORSKITA PELOTIZADA DA
REGIÃO DE GUADALUPE-PI /BRASIL

Rio de Janeiro

2018

RAYSSA PAULA PAZ FURLANETTO

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO EM PLYGORSKITA PELOTIZADA
DA REGIÃO DE GUADALUPE-PI/BRASIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para à obtenção do título de bacharel em Química.

Orientadora: Fernanda Arruda Nogueira Gomes Silva

Co-Orientador: Luiz Carlos Bertolino

Rio de Janeiro

2018

Ficha catalográfica

Furlanetto, Rayssa Paula Paz.

Estudo de adsorção de mercúrio em palygorskita pelletizada da região de Guadalupe-PI. Furlanetto, R.P.P – 2018.

72 f. : il.

Orientadora: Fernanda A. N. G. da Silva

Co-Orientador: Luiz Carlos Bertolino

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Argila. 2. Palygorskita. 3. Pelotização. 4. Mercúrio. 5. Adsorção.

RAYSSA PAULA PAZ FURLANETTO

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO EM Palygorskita Pelotizada da
Região de Guadalupe-PI/Brasil**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Bacharelado em Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
requisito parcial à obtenção do título de
bacharel em Química.

Rio de Janeiro, 27 de julho de 2018.

Prof. Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva
(Orientadora)

Prof. Luiz Carlos Bertolino
(Co-Orientador)

Prof. Viviane Teixeira (DQA-IQ/UFRJ)

Prof. Carla Napoli Barbato (IFRJ – Duque de Caxias)

Msc. Karla Mayara Arguelles Simões (EQ/UFRJ)

Dedico este trabalho à minha família, que com muito carinho me permitiram chegar nessa etapa, e em memória do primo e amigo Felipe Ramos de Lima.

AGRADECIMENTOS

À meus pais, Irineu e Sônia, por terem me possibilitado viver mais esse sonho. Vocês com tremenda paciência e amor me ensinaram a respeitar e amar por primeiro, cada um e cada momento. Obrigado por terem me ensinado a valorizar o respeito, dignidade e honestidade. Me ensinaram, ainda, a superar de cabeça erguida tudo que nos impede de ser realizados. Obrigado por tudo que representam e por manter meu ninho quente a cada volta pra casa.

Ao meu irmão, Vitor, por todo amor e carinho em cada visita que me transbordava de alegria e força para continuar o percurso. Agradeço por ter cuidado, de forma inenarrável, do nosso bem mais precioso durante minha ausência: nossa família.

À todos os meus familiares: primos, tios e avós por terem acompanhado minha caminhada até aqui. Obrigado por todos os momentos felizes que tive em todas as férias.

À Carol, por todos os momentos de carinho e cuidado que me fizeram encontrar felicidade no Rio de Janeiro.

À todos os amigos que fiz durante esse percurso e tornaram mais leve a saudade de casa. Agradeço a Karla, por toda parceria, pelos momentos de muita aprendizagem e os momentos felizes dentro e fora do laboratório.

À minha orientadora, Fernanda, que me acompanha desde o meu início na faculdade. Obrigado por toda orientação e todos os conselhos. Obrigado também pelas noites mal dormidas para correção desse trabalho. Você sempre me incentivou a ser melhor.

Ao meu orientador, Bertolino, pela oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa do CETEM. Essa foi uma das experiências mais ricas de aprendizado que tive na minha formação acadêmica. Agradeço por sempre estar presente, pelos incentivos, pela paciência e por todos os momentos que vivi nesses 4 anos no SCT.

Ao meu co-orientador, Vitor Brandão, por me acompanhar na elaboração, na realização e discussão deste trabalho e muitos outros. Sou grata por tudo.

Ao grupo de pesquisa e amigos, Vitor, Luana, Bruna, Patrícia e Karla, por todos os momentos de troca de conhecimento, ajuda e descontração. Vocês tem parte desse trabalho, e agradeço muito por isso.

Ao CETEM pela infraestrutura laboratorial e seus técnicos e funcionários Nininho, Josimar, Tio, Antonieta, Fabinho, Gaspar, Kátia, Manoel, Juninho, Lilian, Andrey, Soninha, Luís Sobral, Jaqueline e tantos outros que sempre se disponibilizaram a ajudar e ensinar.

Ao Instituto de Química, com todos os seus professores, por toda formação acadêmica.

À doutoranda Karla Arguelles e professoras Carla Napoli e Viviane Gomes por terem aceitado participar da banca examinadora e todas as contribuições.

RESUMO

O descarte de metais potencialmente tóxicos em corpos hídricos produz efeitos ambientais e à saúde humana. Técnicas tradicionais de remoção destes metais possuem limitações na aplicabilidade em corpos hídricos. Neste contexto, pesquisas com argilominerais, como a palygorskita, vêm sendo realizadas como alternativa eficiente e menos custosa. A palygorskita é um silicato complexo de magnésio que apresenta estrutura fibrosa e cristais alongados, a sua carga superficial negativa é ideal para a adsorção de cátions, no entanto, a sua aplicação na adsorção de íons metálicos em solução é complexa, pois a granulometria fina do mineral ($< 37 \mu\text{m}$) é um fator limitante no processo de filtração, o que seria facilitado pelo processo de pelotização. Assim, a palygorskita (PI/Brasil) foi beneficiada e caracterizada por meio das técnicas de difratometria de raios X, de espectrometria de fluorescência de raios X, de capacidade de troca catiônica, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. O processo de pelotização da amostra beneficiada envolveu aglomerantes, WAX MERCK e Cimento Portland 32, com concentração entre 1 e 20 % m/m, totalizando 100 gramas para cada ensaio. As pelotas secas foram submersas em solução com valores de pH igual a 2,5, 5,0, 6,0 e 10,0 por 12 h para avaliar a estabilidade. Os ensaios físicos demonstraram estabilidade das pelotas produzidas com 10 % m/m WAX MERCK e 20 % m/m de Cimento Portland 32, utilizadas nos ensaios de adsorção. Os ensaios de adsorção foram realizados em uma coluna de vidro de 125 mL com 60 g do palygorskita pelotizada e 180 mL de solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ com concentrações de 0,005, 0,25, 0,50, 1,50, 2,00, 3,00, 4,00 e 5,00 mmol L^{-1} com auxílio de bomba peristáltica de vazão $2,4 \text{ L h}^{-1}$ para do efeito do tempo e estudo termodinâmico no processo adsorptivo. As concentrações de mercúrio foram quantificadas no LUMEX para o estudo do efeito do tempo e por Espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos no processo de adsorção foram ajustados pelos modelos de adsorção de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushevic. A caracterização mineralógica indicou que a amostra é constituída principalmente por palygorskita, quartzo e caulinita e sua composição química apresentou teores majoritários de MgO , SiO_2 , Al_2O_3 e Ti_2O . O estudo do tempo definiu tempo ótimo de adsorção em 120 min. Por meio do modelo Dubinin-Radushevic ($R^2 = 0,9949$) foi possível calcular capacidade máxima de adsorção de 12,9 mmol de Hg^{2+} por grama de palygorskita e energia livre de adsorção de 11,18 kJ, caracterizando a natureza química da adsorção.

Palavras chave: Palygorskita. Pelotas. Mercúrio. Adsorção

ABSTRACT

The disposal of potentially toxic metals in water bodies produces environmental effects and human health. Traditional techniques of removal of these metals have limitations in the applicability in water bodies. In this context, research with clay minerals, such as palygorskite, has been performed as an efficient and less costly alternative. Palygorskite is a complex magnesium silicate with fibrous structure and elongated crystals, its negative surface charge is ideal for adsorption of cations, however, its application in the adsorption of metal ions in solution is complex, since the fine granulometry of the (<37 μm) is a limiting factor in the filtration process, which would be facilitated by the pelletizing process. Thus, the palygorskite (PI / Brazil) was beneficiated and characterized by X - ray diffraction, X - ray fluorescence spectrometry, cation exchange capacity, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The pelletizing process of the beneficiated sample involved binders, WAX MERCK and Portland Cement 32, with a concentration between 1 and 20% m/m, totaling 100 grams for each test. The dried pellets were submerged in solution with pH values of 2.5, 5.0, 6.0 and 10.0 for 12 h to assess stability. The adsorption tests were performed in a 125 mL glass column with 60 g of the pelletized palygorskite and 180 mL of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ solution with concentrations of 0.005, 0.25, 0.50, 1.50, 00, 3.00, 4.00 and 5.00 mmol L^{-1} with the aid of peristaltic pump of 2,4 L h^{-1} flow for the effect of the time and thermodynamic study in the adsorptive process. The concentrations of mercury were quantified in the LUMEX for the study of the effect of time and by atomic absorption spectrometry. The results obtained in the adsorption process were adjusted by the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushevic adsorption models. The mineralogical characterization indicated that the sample is mainly composed of palygorskite, quartz and kaolinite and its chemical composition presented major contents of MgO , SiO_2 , Al_2O_3 and Ti_2O . The time study defined optimal adsorption time in 120 min. By means of the Dubinin-Radushevic model ($R^2=0.9949$) it was possible to calculate maximum adsorption capacity of 12.9 mmol of Hg^{2+} per gram of palygorskite and adsorption free energy of 11.18 kJ, characterizing the chemical nature of

Keywords: Palygorskite. Pellet. Mercury. Adsorption.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferença entre fisiossorção e quimiossorção (NASCIMENTO et al., 2014).....	26
Tabela 2. Ensaio de pelotização realizados com a amostra C-44.	37
Tabela 3. Composição química elementar da palygorskita bruta (C-bruta) e beneficiada (C-44).....	42
Tabela 4. Perda de massa em relação aos eventos de desidroxilação da amostra C-44.	44
Tabela 5. Resultados da redução na concentração de íons Hg^{2+} ($mol L^{-1}$) após os ensaios de adsorção em diferentes tempos por C-44 pelotizada.....	48
Tabela 6. Percentual de remoção de Hg^{2+} pela palygorskita nos experimentos realizados.....	49
Tabela 7. Parâmetros das equações lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a adsorção de Hg^{2+} em palygorskita beneficiada e pelotizada.....	52

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Sumário dos principais processos e mecanismos envolvidos no ciclo global do Hg na biosfera.	19
Figura 2. Modelos esquemáticos de um argilomineral genérico. Em (a) grupo tetraédrico, em (b) representação de uma folha tetraédrica, em (c) modelo de grupo octaédrico e, em (d) representação de uma folha octaédrica.....	21
Figura 3. Estrutura da palygorskita	22
Figura 4. Ilustração esquemática do empilhamento das lamelas de uma argila 2:1, tipo palygorskita, enfatizando os cátions trocáveis presentes nos canais, na forma de esferas vermelhas.	23
Figura 5. Imagem do tambor de pelotamento (A) e disco de pelotamento (B).....	24
Figura 6. Influência das forças capilares no mecanismo de aglomeração de finos de minério de ferro.	25
Figura 7. Tipos de curvas obtidas com a relação entre q_e e C_e num processo de adsorção.....	27
Figura 8. Mapas ilustrativos, em (A) a região de Guadalupe, PI/Brasil, e, em (B), a região da Mina Cardoso (Adaptado pela autora).	33
Figura 9. Imagem da coluna preenchida com pelotas de palygorskita utilizada na percolação de soluções sintéticas de Hg^{2+}	39
Figura 10. Difratogramas de raios X, $CoK\alpha$, das amostras de palygorskita C-bruta e C-44. .	42
Figura 11. Curva termogravimétrica (TG) e sua respectiva derivada (DTG) da amostra C-44.	43
Figura 12. Ponto de viragem da titulação com azul de metileno.....	45
Figura 13. Imagens obtidas por MEV, em (A), para palygorskita bruta (C-bruta) e, em (B), palygorskita beneficiada (C-44).	45
Figura 14. Imagem das pelotas produzidas na faixa granulométrica de 4,75 e 2,8 mm utilizadas nos ensaios de adsorção	46
Figura 15. Imagem de palygorskita pelotizada com 10% WAX (MERCK) e 20% Cimento Portland 32, como aglomerantes, geradas por microscópio óptico estereoscópio.....	47
Figura 16. Curva de adsorção de íons Hg^{2+} por C-44 pelotizada em função do tempo	49
Figura 17. Curva de adsorção de Hg^{2+} em palygorskita pelotizada.....	50
Figura 18. Isoterma de Langmuir (A), Freundlich (B) e Dubinin Radushkevich (C) para adsorção de Hg^{2+} em palygorskita pelotizada.	51

Figura 19. Imagens obtidas por MEV, em (A) palygorskita beneficiada e pelotizada após a adsorção de 64,4 ppm de Hg^{2+} , e em (B) mapeamento de distribuição do mercúrio na C-44 pelotizada adsorção de 100 ppm.....53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	MERCÚRIO.....	18
3.2	ARGILOMINERAIS.....	20
3.2.1	Palygorskita.....	21
3.3	PELOTIZAÇÃO.....	23
3.4	ADSORÇÃO.....	25
3.4.1	Modelo de Langmuir.....	27
3.4.2	Modelo de Freundlich.....	28
3.4.3	Modelo de Dubinin Radushkevich.....	29
3.5	PALYGORSKITA COMO ADSORVENTE DE CÁTIONS METÁLICOS.....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1	LOCALIZAÇÃO DA MINA DE PALYGORSKITA.....	32
4.2	PREPARAÇÃO E BENEFICIAMENTO DA PALYGORSKITA.....	33
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PALYGORSKITA.....	34
4.3.1	Difratometria de Raios X.....	34
4.3.2	Espectrometria de Fluorescência de Raios X.....	35
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
4.3.4	Determinação da capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	36
4.3.5	Análise Termogravimétrica.....	37
4.4	PELOTIZAÇÃO DA PALYGORSKITA.....	37
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE Hg ²⁺	39
4.6	TESTES DE DESSORÇÃO DE Hg ²⁺ NA PALYGORSKITA.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA PALYGORSKITA BRUTA E BENEFICIADA.....	41
5.2	ENSAIO DA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO PELA PALYGORSKITA BENEFICIADA.....	47

6	CONCLUSÕES.....	54
7	TRABALHOS FUTUROS.....	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

O aumento da concentração de metais potencialmente tóxicos nos ecossistemas aquáticos devido, principalmente, às atividades industriais, agrícolas e rejeitos domésticos, faz com que os mesmos se tornem uma das mais graves formas de contaminação ambiental devendo ser, portanto, tratados para que no futuro o meio ambiente tenha capacidade de depuração (JIMENEZ et al., 2004; PRASAD et al., 2002). Os metais se distinguem de outros poluentes, principalmente, por não serem biodegradáveis e pelo impacto ambiental, econômico e de saúde pública que causam (GUPTA e SHARMA, 2002; SAG e AKTAY, 2003).

Dentre as tecnologias para a remoção de metais pesados em efluentes destacam-se as técnicas de precipitação, de osmose reversa, de eletrodeposição e de troca iônica. No entanto, esses métodos apresentam um elevado custo. Alguns deles ainda produzem o lodo residual inorgânico de difícil tratamento, como é o caso da precipitação (POPURI et al., 2009; GOTOH et al., 2004; NG et al., 2002; NGAH et al., 2002).

Atualmente, métodos de adsorção são amplamente estudados devido à eficácia e aos baixos custos operacionais, intensificando as pesquisas com o uso de adsorventes naturais. Neste contexto, estudos com a aplicação de argilominerais na remediação da contaminação ambiental por metais potencialmente tóxicos estão sendo realizados propondo-se métodos eficientes e menos custosos (SIMÕES et al., 2017).

A palygorskita ou atapulgita é um silicato de alumínio e de magnésio hidratado de hábito fibroso, a sua composição química é dada por $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$, onde tem-se uma folha central de octaedros de óxido de alumínio e de magnésio (Al_2O_3 e MgO) entre duas folhas de tetraedros de óxido de silício (SiO_2),

A estrutura cristalina da palygorskita resulta em uma morfologia fibrosa com canais e microporos, que apresenta alta capacidade adsortiva, elevada área superficial (125 a $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), capacidade de troca catiônica de 20 a $40 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ e propriedades tixotrópicas na presença de eletrólitos, quando comparada a outros argilominerais (HUGGINS et al., 1962).

A aplicação direta da palygorskita na adsorção de íons metálicos em solução é difícil, pois a granulometria fina do mineral ($< 37 \mu\text{m}$) é um fator limitante no processo de filtração. Desse modo, estudos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de pelletizar esse material fino.

O processo de pelletização envolve a adição de aglomerantes que se ligam por forças superficiais atrativas obtendo uma pelota estável e resistente. O processo impede a segregação e a migração de finos e promove a criação de espaços vazios acessíveis ao fluxo de soluções,

aumentando a superfície de contato da solução com a amostra, espaços estes anteriormente impermeáveis devido à presença de zonas mortas.

Pesquisas recentes indicam que a palygorskita pode ser utilizada na remoção de metais potencialmente tóxicos em meio aquoso (XI et al., 2010), pois a sua elevada área superficial específica (25 a 210 m² g⁻¹) e a sua capacidade de troca catiônica (20 a 40 meq 100 g⁻¹) associadas a sua estrutura fibrosa contribuem para a aplicação na adsorção desses metais (LUZ e ALMEIDA, 2005; MURRAY, 1996).

Neste contexto, esse Trabalho de Conclusão de Curso propõe um estudo de caracterização, de beneficiamento e de pelotização da palygorskita de Guadalupe PI/Brasil para sua aplicação na adsorção de Hg²⁺ contido em efluente sintético.

2 OBJETIVOS

Este trabalho consistiu no estudo do processo adsorptivo de íons Hg^{2+} contido em efluente sintético por meio da palygorskita pelletizada proveniente da região de Guadalupe (PI/Brasil).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desse modo, este projeto de pesquisa foi desenvolvido segundo sete fases, descritas a seguir:

- (1^a) Beneficiamento da amostra *head sample* de palygorskita;
- (2^a) Caracterização mineralógica das amostras *head sample* e beneficiada;
- (3^a) Pelotização da palygorskita beneficiada;
- (4^a) Caracterização das pelotas de palygorskita;
- (5^a) Avaliação da capacidade adsorptiva de íons Hg^{2+} pela palygorskita;
- (6^a) Avaliar o efeito do tempo na adsorção de íons Hg^{2+} pela palygorskita;
- (7^a) Avaliar a estabilidade da adsorção dos íons Hg^{2+} na palygorskita.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MERCÚRIO

O mercúrio é um elemento químico presente em toda crosta terrestre. A principal forma em que o mercúrio pode ser encontrado é a elementar ou metálica (Hg^0), que é liberada ao ar por processos naturais. Os principais depósitos são encontrados em regiões mineralizadas, geralmente associadas à zonas de atividade tectônica e, devido à sua natureza e associações, é encontrado em maior abundância em rochas magmáticas intrusivas, em locais de vulcanismo (FITZGERALD e LAMBORG, 2003). Como resultado dessas associações, a distribuição de rochas, com as maiores concentrações de mercúrio, ocorre em regiões de atividade tectônica atual ou pretérita, que tem sido descrita como cinturão global de mercúrio (GUSTIN et al., 2000). O mercúrio pode ser encontrado na forma do mineral cinábrio em três cintos mercuríferos, em escala global, que envolve grandes minas de mercúrio como Almaden, Espanha, MT Amiata, Itália, Wanshan, China e Califórnia e Nevada, EUA (WANG et al., 2005).

Quando o Hg está ligado a outros elementos pode apresentar valência 1+ (mercuroso) ou 2+ (mercúrico). Muitos compostos inorgânicos e orgânicos de mercúrio podem ser formados a partir do cátion de mercúrio (divalente) Hg^{2+} (ATSDR, 1999).

Compostos de mercúrio inorgânico são formados quando o Hg^{2+} se combina com espécies de cloro, enxofre ou oxigênio. Já quando combinado com o carbono, os compostos formados são chamados de mercúrio orgânico, dentre os quais o metilmercúrio ($\text{H}_3\text{C-Hg}$; metil-Hg) é o mais comum e pode ser encontrado como sais, como por exemplo o cloreto de metilmercúrio (CH_3HgCl) (ATSDR, 1999).

Os processos naturais assim como os antrópicos podem redistribuir o mercúrio, principalmente, em sua forma oxidada (Hg^{2+}) como pode ser observado na Figura 4. Apesar de ser menos tóxico, o mercúrio na forma elementar ou inorgânica pode ser convertido em metilmercúrio (metil-Hg) no processo de metilação por bactérias e/ou fungos, sendo, então, incorporado à espécies aquáticas. Devido ao seu longo tempo de residência em organismos, e a propriedade do metil-Hg de formar fortes complexos com radicais SH^- , ao longo da cadeia alimentar, ocorre o fenômeno da biomagnificação. Assim, a principal via de exposição humana ao Hg ocorre por meio do consumo de organismos aquáticos contaminados, principalmente, por peixes de nível trófico superior (LACERDA e MALM, 2008).

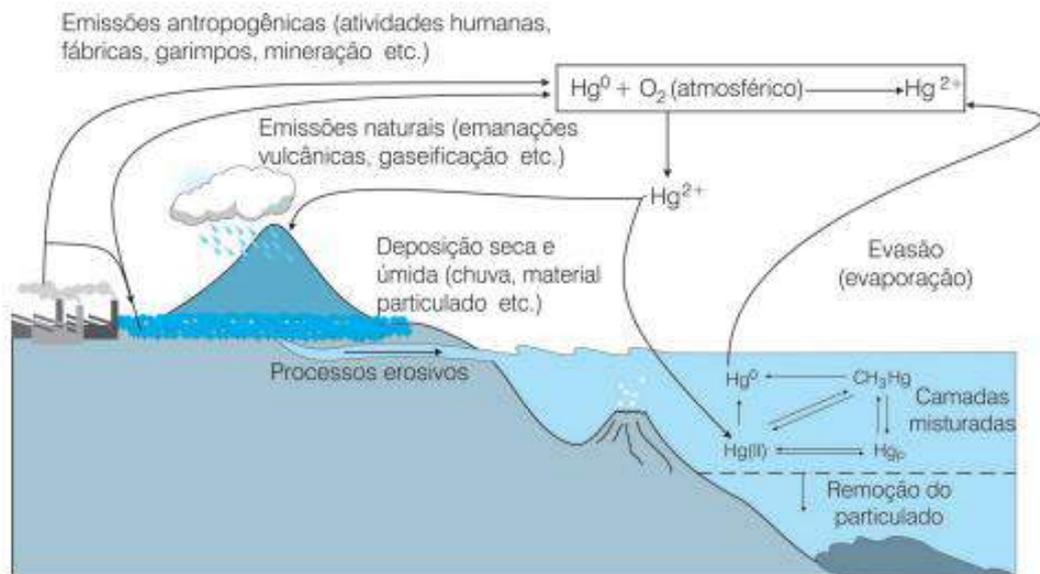


Figura 1. Sumário dos principais processos e mecanismos envolvidos no ciclo global do Hg na biosfera.

Fonte: (RODRIGUES e BARBOSA, 2000)

O composto orgânico metil-Hg possui elevada afinidade com os grupamentos sulfidrílicos (SH^-) presentes na estrutura de proteínas, bioacumulando nos tecidos em geral, predominantemente no sistema nervoso central devido à maior afinidade com os aminoácidos desse sistema, levando a disfunção neural e eventualmente paralisia e morte. A exposição aguda pode acarretar sintomas como fraqueza, fadiga, anorexia, perda de peso e perturbações gastrointestinais.

A atenção aos problemas causados pelo mercúrio teve como marco emblemático os acidentes ocorridos em Minamata e Niigata, no Japão, que teve o descarte de Hg, contido em efluentes industriais, para o meio ambiente. A empresa japonesa *Nippon Nitrogen Fertilize (NN)* utilizava sulfato de mercúrio como catalisador na produção de ácido acético e derivados, e cloreto de mercúrio para produzir cloreto de vinila. Parte do mercúrio era despejado na baía de Minamata, contaminando milhares de pessoas na região. A convenção de Minamata, que conta com mais de 130 países, é um tratado global para proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos adversos do mercúrio.

No Brasil, as principais fontes de resíduo de mercúrio são provenientes do garimpo do ouro, expressivo nas regiões Norte e Centro-Oeste particularmente nos estados do Pará e Mato Grosso. No processo de extração do ouro, o mercúrio no estado líquido é agregado na fase de concentração e amalgamação. O “amalgamado” é esquentado ocorrendo a volatilização do

mercúrio elementar. O rejeito do garimpo do ouro, contaminado por mercúrio, é lançado nos rios contaminando os leitos hídricos e possibilitando metilação por bactérias.

Nas últimas décadas, os problemas ambientais e à saúde humana gerados pelo descarte irregular de metais pesados, como o íon mercúrio, em leitos hídricos fomentou pesquisas envolvendo a remoção desses metais contidos em efluentes aquosos. Alguns processos físico-químicos são utilizados, porém a sua aplicabilidade em corpos hídricos de grande escala se torna limitada. Neste contexto, pesquisas com a aplicação de argilominerais na remediação dessas contaminações estão sendo realizadas propondo-se métodos eficientes e menos custosos (SIMÕES et al., 2016).

3.2 ARGILOMINERAIS

A argila pode ser definida como uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais. São rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar (ABREU, 1973). Santos (1975 e 1989) e Souza (2008) apresentaram os principais fundamentos e aspectos tecnológicos sobre as argilas, e definem argila como uma rocha natural, de granulometria fina (abaixo de 37 μm), terrosa, que geralmente em solução aquosa adquire certa plasticidade, e são essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

A classificação internacional pela “Association Internationale Pour l’Étude des Argiles” subdivide estes materiais cristalinos em dois grupos: (i) silicatos cristalinos com estruturas em camadas ou lamelar e (ii) silicatos cristalinos com estruturas fibrosas. A maioria destes materiais é encontrada na natureza apresentando estrutura cristalina em camadas (AGUIAR et al., 2002).

Os diferentes argilominerais são classificados segundo semelhanças na composição química e na estrutura. As estruturas cristalinas são compostas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédrica de alumínio (hexacoordenado). Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar camadas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas, conforme observado nas Figuras 1(a), 1(b), 1(c) e 1(d), essas camadas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e octaédricas, respectivamente (GOMES, 1986).

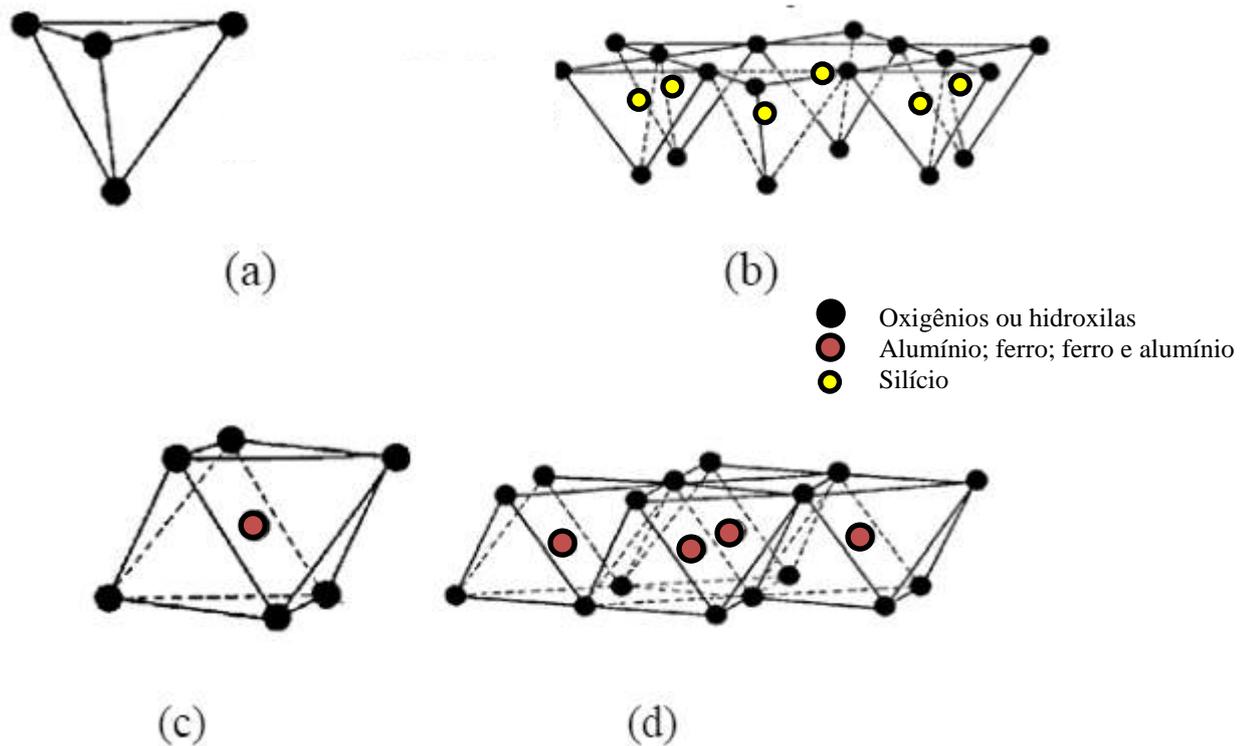


Figura 2. Modelos esquemáticos de um argilomineral genérico. Em (a) grupo tetraédrico, em (b) representação de uma folha tetraédrica, em (c) modelo de grupo octaédrico e, em (d) representação de uma folha octaédrica.

Fonte: AGUIAR, NOVAES, GUARINO, 2002 (adaptada pela autora)

As folhas tetraédricas e octaédricas podem se combinar em proporções diferentes formando estruturas lamelares. As estruturas cristalinas são classificadas nos tipos 1:1 e 2:1 (LUNA e SCHUCHARDT, 1999; BERTOLINO, 2000).

Os argilominerais com estruturas 1:1 são compostos por uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, os quais pertencem os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos (COELHO et al., 2007). Já os argilominerais 2:1 apresentam uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédrica e estão presentes nos grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas (ANAISSI et al., 2009; GUERRA et al., 2007; GRIM, 1953); das vermiculitas (ALVAREZ e GARCIA, 2003); das cloritas; da palygorskita – sepiolita (SANTOS e COELHO, 1988; YARLAGADDA et al., 1995).

3.2.1 Palygorskita

As primeiras ocorrências de palygorskita foram observadas em 1861 nos Monteiis Urais, União Soviética. No ano de 1935 foi chamada de atapulgita uma “terra fuller” descoberta em

Attapulgu, Geórgia (E.U.A) e Mormoiron (França) por achar que essa espécie mineral era diferente da palygorskita (GUGGENHEIM e KREKELER, 2011). Entretanto, foi concluído por meio de técnicas modernas como a difratometria de raios X, microsonda eletrônica e análise termodiferencial que palygorskita e atapulgita dizem respeito a mesma espécie de mineral (HEIVILIN e MURRAY, 1994; LUZ et al., 1988). Apesar disso, esta denominação é aceita pela comunidade científica e persiste o nome atapulgita na literatura americana (HUGGINS et al., 1962).

A palygorskita ou atapulgita é um silicato de alumínio e magnésio hidratado de hábito fibroso, onde a sua composição química é dada por $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$, que se cristaliza no grupo espacial C2/m (GUGGENHEIM E KREKELER, 2011). Faz parte do grupo das hornitas e possui estrutura cristalina 2:1, apresentando uma folha central de octaedros de óxido de alumínio e de magnésio (Al_2O_3 e MgO) entre duas folhas de tetraedros de óxido de silício (SiO_2), conforme observado na Figura 2 (GARCIA-ROMERO et al., 2004; AMORIM e ANGÉLICA, 2011).

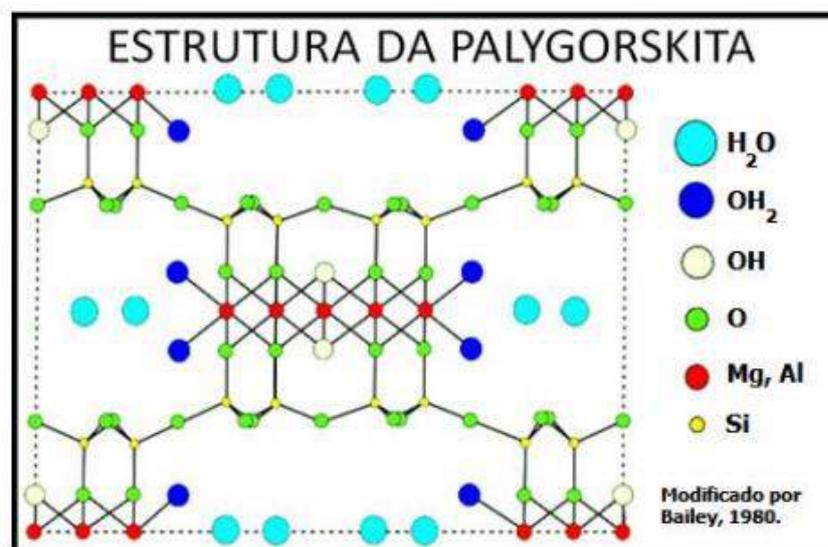


Figura 3. Estrutura da palygorskita

Fonte: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/seppaly.htm>

A estrutura cristalina da palygorskita resulta em uma morfologia fibrosa com canais e microporos. As fibras são ripiformes com comprimentos de até 5 μm e largura de 50 a 100 Å e os canais de 5,6 a 11,0 Å (SANTOS, 1984).

De acordo com a sua estrutura cristalina a palygorskita apresenta alta capacidade adsorptiva, elevada área superficial (125 a 210 $m^2 g^{-1}$), capacidade de troca catiônica de 20 a 40

meq 100g^{-1} e propriedades tixotrópicas na presença de eletrólitos, quando comparada a outros argilominerais (HUGGING et al., 1962).

O elevado poder de sorção na palygorskita é decorrente das substituições isomórficas que podem ocorrer na sua estrutura cristalina. As substituições mais comuns são as de Si^{4+} , dos tetraedros, por cátions trivalentes (Al^{3+} ou Fe^{3+}) e de Al^{3+} , dos octaedros, por cátions divalentes (Mg^{2+} ou Fe^{2+}), levando a uma deficiência de cargas positivas e, conseqüentemente, a um potencial negativo na superfície do argilomineral (GUERRA et al., 2007). Afim de manter a eletroneutralidade, esse potencial é compensado por cátions trocáveis adsorvidos na região interlamelar (Figura 3).

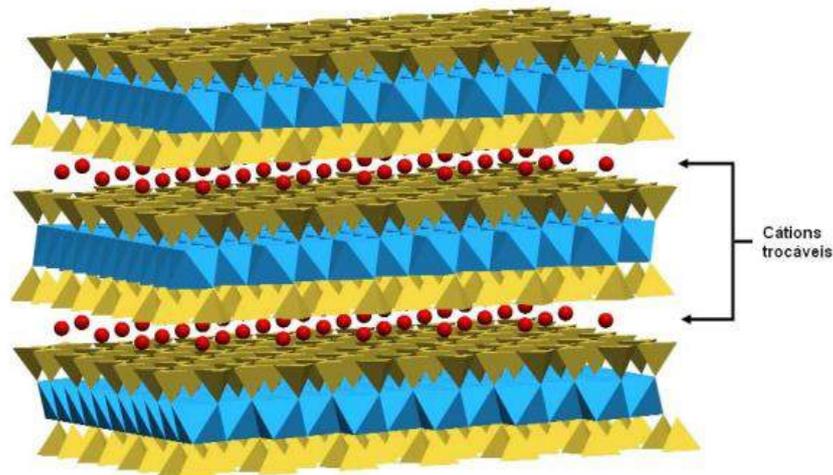


Figura 4. Ilustração esquemática do empilhamento das lamelas de uma argila 2:1, tipo palygorskita, enfatizando os cátions trocáveis presentes nos canais, na forma de esferas vermelhas.

Fonte: (SIMÕES, 2017), adaptado de Carastan, 2007.

3.3 PELOTIZAÇÃO

A aplicação direta da palygorskita na adsorção de íons metálicos em efluente aquoso é difícil, pois a granulometria fina do mineral é um fator limitante nos processos de filtração. O processo de pelotização tem como o objetivo o aproveitamento da fração de granulometria mais fina (abaixo de $37\ \mu\text{m}$) e mais pura (após beneficiamento). Desenvolvido no início do século XX, o processo de pelotização foi criado, inicialmente, com o objetivo de aproveitar os finos de minério de ferro gerados durante sua lavra e beneficiamento e que não eram aproveitados nos processos de redução devido a sua dificuldade de manuseio e transporte (LUZ

e FRANÇA, 2010). Na trajetória de desenvolvimento da técnica foram desenvolvidos discos e tambores de pelotização para pelotamento de finos (Figura 5).

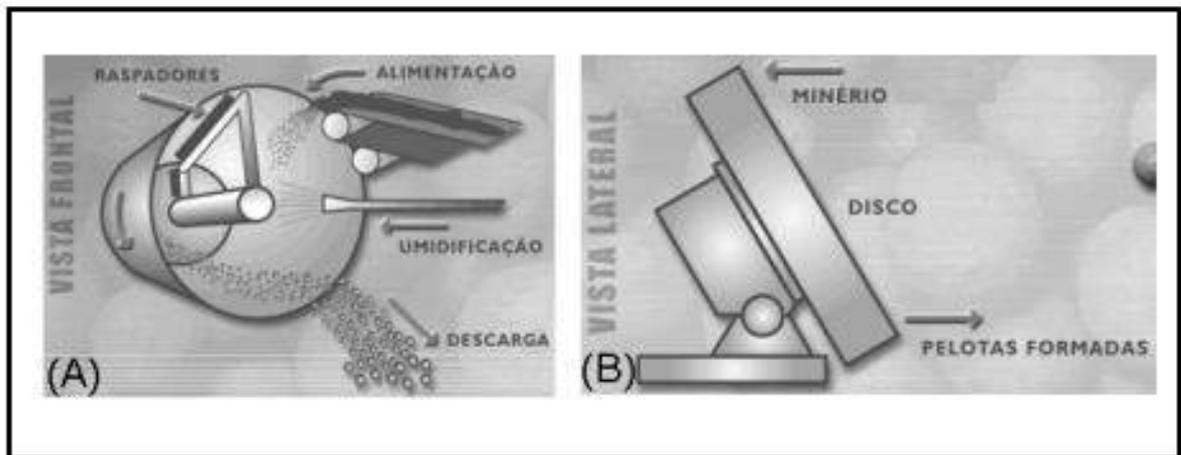


Figura 5. Imagem do tambor de pelotamento (A) e disco de pelotamento (B)

FONTE: LUZ e FRANÇA, 2010

Inicialmente, a amostra é disposta em discos ou tambores e há a dispersão de água que promove a criação de um filme aquoso fino ao redor da superfície das partículas. Ao rotacionar o equipamento há o contato entre os filmes possibilitando a ligação entre eles, formando núcleos de aglomeração. Na rotação dos núcleos de aglomeração há coalescência de partículas menores formando múltiplos sistemas capilares. Nas situações em que as extremidades dos capilares atingem a superfície externa da pelota (constituindo poros externos), a sucção capilar desenvolvida na interface ar/água provoca uma reação de igual intensidade sobre os grãos, mantendo as partículas unidas (MEYER, 1980).

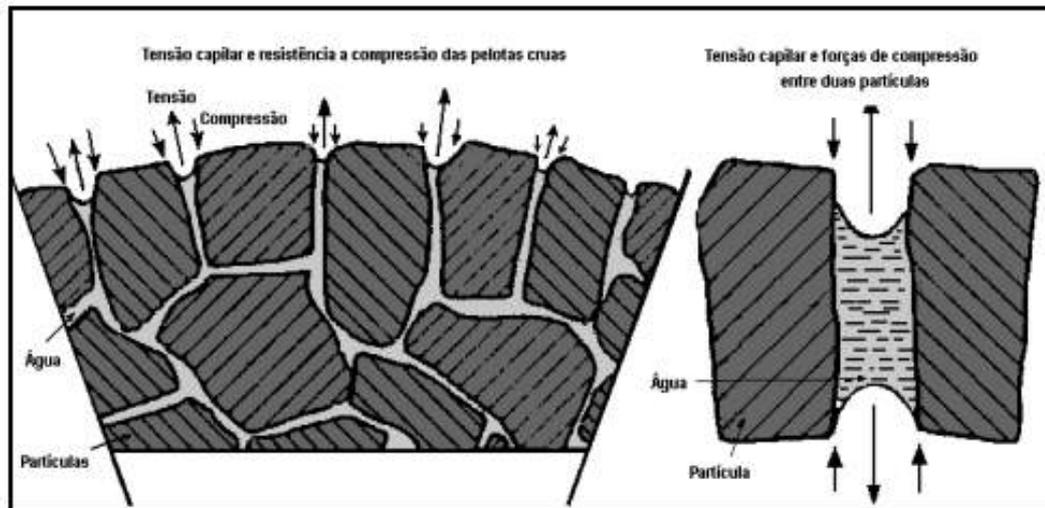


Figura 6. Influência das forças capilares no mecanismo de aglomeração de finos de minério de ferro.

Fonte: LUZ et al., 2010.

O processo de aquecimento é essencial para remoção da água de umidade, promovendo resistência mecânica necessária para manuseio e utilização do pellet. A utilização destes pellets em coluna permite a criação de espaços interpartícula vazios que aumentam a superfície de contato com a solução.

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico, no qual um componente em fase líquida ou gasosa, adsorvato, é transferido para a superfície de uma fase sólida, adsorvente. Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja a superfície interna dos poros é acessível a uma interação seletiva entre o sólido e o soluto (AVELINO, 2009).

Existem basicamente dois tipos de adsorção, a adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção. A adsorção física ocorre pela diferença de energia e/ou forças de atração entre o adsorvato e a superfície, é caracterizada pela adsorção em multicamadas, de baixa especificidade e energia de ativação, e regidas por interações de dipolo induzido ou permanente fracas, porém de longo alcance, não ocorrendo alterações nos orbitais atômicos ou moleculares. A adsorção física é acompanhada por uma diminuição na energia livre de Gibbs e na entropia, sendo um processo exotérmico (DABROWSKI al., 2000; ABUSAFSA e YUCCEL, 2002).

A adsorção química ocorre segundo o rearranjo dos elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, caracterizando uma reação química. Nesse caso, ocorre a conformação em

monocamadas, de alta especificidade e elevada energia de ativação. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e reversível (MASSEL, 1996).

As principais características e diferenças entre essas adsorções química e física detalhadas podem ser observadas na Tabela 1 (NASCIMENTO et al., 2014).

Tabela 1. Diferença entre fisiossorção e quimiossorção (NASCIMENTO et al., 2014).

	Fisiossorção	Quimiossorção
Interação adsorvato/adsorvente	(força de van der Waals)	(ligação covalente)
Variação de entalpia	> 10 kJ mol ⁻¹ (ordem de condensação/vaporização)	> 20 kJ mol ⁻¹ (ordem de calor de reação)
Energia de ativação	Baixa (próximo de zero)	Alta (similar a reações químicas)
Camadas	Multicamadas	Monocamada
Tipo de interação	Não específica	Específica

Dentre as variáveis que afetam nos processos de adsorção, é importante destacar a velocidade de agitação (contato), a temperatura, o tamanho de partícula, o pH do meio, a solubilidade do soluto neste meio e a natureza dos envolvidos no processo, ou seja, o adsorvente e o adsorvato, bem como as suas estruturas moleculares e as suas composições químicas (SILVA, 2010; REIS, 2013).

Para descrever o fenômeno adsorptivo são utilizadas as isotermas de adsorção, gráficos que representam a relação entre a quantidade de soluto adsorvida no fluido em equilíbrio quando em contato com o adsorvente em uma dada temperatura (GUERRA et al., 2007).

Desse modo, ao entrar em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons do adsorvato tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do sólido. No estado de equilíbrio, a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permanece constante, e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser determinada (GUERRA et al., 2007).

Curvas que relacionam a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) com a concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e) podem ter diferentes formas que expressam a capacidade adsorptiva do material (Figura 6). Aplicando modelos matemáticos que descrevem a relação q_e versus C_e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada

experimentalmente. Assim pode-se determinar o melhor adsorvente em decorrência dos parâmetros obtidos por meio dos modelos de isotermas (COONEY, 1999).

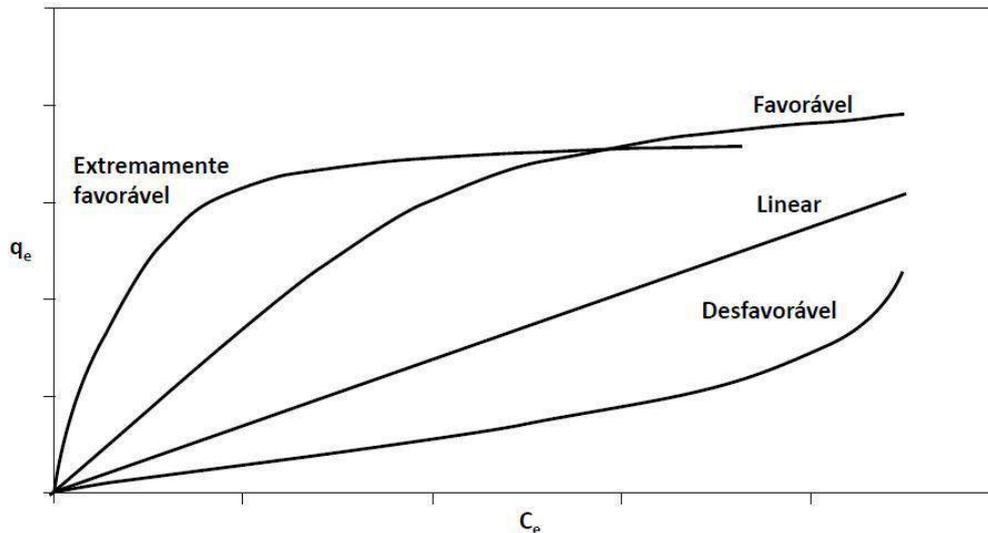


Figura 7. Tipos de curvas obtidas com a relação entre q_e e C_e num processo de adsorção.

Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, 2014.

Dentre os principais modelos teóricos e empíricos de isoterma que descrevem o comportamento de adsorção e dessorção os mais utilizados são os de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) (CHEN et al., 2009; FEBRIANTO et al., 2009; ÜNLÜ e ERSOZ, 2006).

3.4.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir foi desenvolvido por Irving Langmuir em 1916 e parte do pressuposto no qual a superfície adsorvente é energeticamente homogênea, sendo todos os sítios ativos com a mesma afinidade pelo adsorvato, não ocorrendo interação entre os mesmos. Sua capacidade máxima de adsorção ocorre com a formação de uma monocamada sobre a superfície adsorvente. A Equação de Langmuir pode ser observada por meio da Equação 2.1 (CHEN, 2007).

$$Q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot Q_m}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde:

Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mol g^{-1});

C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mol L^{-1});
 K_L é a constante de afinidade de Langmuir (L mol^{-1}), ou seja, constante relacionada à energia de ligação do adsorvato com o adsorvente; constante de interação adsorvato/adsorvente;
 Q_m é a capacidade máxima de adsorção do material (mol g^{-1}) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente (ROYER, 2008).

A Equação 2.1 pode ser escrita em diferentes formas lineares (FEBRIANTO et al., 2009; AYAR et al., 2008) como descrita nas Equações 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \left(\frac{1}{K_L \cdot Q_m} \right) \frac{1}{C_e} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$Q_e = Q_m - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Equação 3.4})$$

$$\frac{Q_e}{C_e} = K_L \cdot Q_m - K_L \cdot Q_e \quad (\text{Equação 3.5})$$

Os parâmetros de adsorção, Q_m e K_L , podem ser determinados a partir dos coeficientes linear e angular das retas obtidas (VASCONCELOS et al., 2008; NG et al., 2002). O parâmetro K_L também favorece o cálculo da energia livre de Gibbs (ΔG) que é definida pela Equação 2.6.

$$\Delta \text{int}G = -RT \ln K_L \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde:

R é a constante universal dos gases $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T é a temperatura em Kelvin.

3.4.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Max Finley Freundlich, 1906, considera a não uniformidade das superfícies reais, descrevendo melhor superfícies heterogêneas, isto é, os sítios de adsorção apresentam energias diferentes. A sua capacidade máxima de adsorção tende ao infinito, devido

à formação de multicamadas sobre a superfície adsorvente, caracterizado como um modelo de fisiossorção.

O modelo de Freundlich pode ser descrito por meio da Equação 2.7.

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (\text{Equação 3.7})$$

Onde:

Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mol g^{-1});

K_f é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mol g^{-1});

C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mol L^{-1});

n é a constante de Freundlich (adimensional).

É possível avaliar a adsorção pelo parâmetro de afinidade entre adsorvente e adsorvato (n). Para valores de n entre 1 a 10, há uma adsorção favorável. Se o valor de $1/n$ for maior que 1, os sítios são predominantemente heterogêneos, já se for menor que 1 predomina-se sítios homogêneos (NASCIMENTO et al., 2014).

A Equação 2.7 pode ser linearizada aplicando logaritmo conforme descrito na Equação 2.8.

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 3.8})$$

A determinação dos parâmetros de adsorção K_f e n podem ser feita a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, do gráfico de $\log Q_e$ em função do $\log C_e$.

3.4.3 Modelo de Dubinin Radushkevich

O modelo de Dubinin Radushkevich (D-R) é utilizado para distinguir o processo em quimiossorção e fisiossorção. A isoterma é definida pela Equação 2.9.

$$\ln Q_e = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \quad (\text{Equação 3.9})$$

Onde:

Q_m é a capacidade máxima de adsorção do material (mol g^{-1})

Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mol g^{-1});

k é a constante de D-R

ε é o potencial de Polanyi (Equação 2.10)

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Equação 3.10})$$

Onde:

C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mol L^{-1});

R é a constante universal dos gases $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

T é a temperatura em Kelvin.

Os parâmetros de adsorção, q_m e k , poderão ser determinados a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, obtidos do gráfico de $\ln Q_e$ em função do ε^2 (TRIPATHY e RAICHUR, 2008; ÜNLÜ e ERSOZ, 2006; ÖZCAN et al., 2005). Por meio do parâmetro k é possível calcular a energia livre de adsorção (Equação 2.11), definida como a energia envolvida na transferência de um mol de soluto para superfície adsorvente. Além disso, valores inferiores a 8 kJ mol^{-1} , indicam que o processo de adsorção é de natureza física, enquanto um valor entre 8 e 16 kJ mol^{-1} , indica que o processo é de natureza química (CHEN et al., 2009; TRIPATHY e RAICHUR, 2008; ÜNLÜ e ERSOZ, 2006; ÖZCAN et al., 2005).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2k}} \quad (\text{Equação 3.11})$$

3.5 PALYGORSKITA COMO ADSORVENTE DE CÁTIOS METÁLICOS

Segundo Guerra et al, 2008, a adsorção de metais por superfícies minerais é um processo importante que controla a biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos. Estudos têm sido realizados com palygorskita na adsorção de cátions metálicos fomentando as pesquisas de remoção desses metais em efluentes minimizando os impactos ambientais e à saúde humana.

Simões, 2017, caracterizou a palygorskita proveniente do município de Guadalupe-PI para aplicação na remoção de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas. Os experimentos foram realizados em batelada utilizando como variáveis a concentração, o pH, o tempo de agitação e o tempo em ultrassom. Os resultados indicaram percentual de adsorção aproximadamente de 99% e 97% de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente, indicando a elevada capacidade adsortiva do argilomineral. Os resultados da adsorção de ambos os cátions demonstraram a espontaneidade do processo adsortivo, uma vez que os valores de energia livre de Gibbs apresentaram valores negativos.

No que tange o estudo de adsorção de cátions metálicos pela palygorskita, Chen et al, 2007, realizaram estudos sobre os efeitos da ativação ácida da palygorskita com HCl na adsorção de Cu^{2+} . Tal metodologia foi utilizada no intuito de remover impurezas, como carbonatos, e disponibilizar mais grupamentos silanóis, um dos possíveis sítios ativos de adsorção. Os efeitos do tempo de contato, quantidade de adsorvente e pH da suspensão também foram estudados. Os resultados indicaram aumento da capacidade adsorptiva de Cu^{2+} proporcionalmente a quantidade de HCl adicionado, demonstrando a eficácia da palygorskita ativada por ácido na remoção de íons Cu^{2+} .

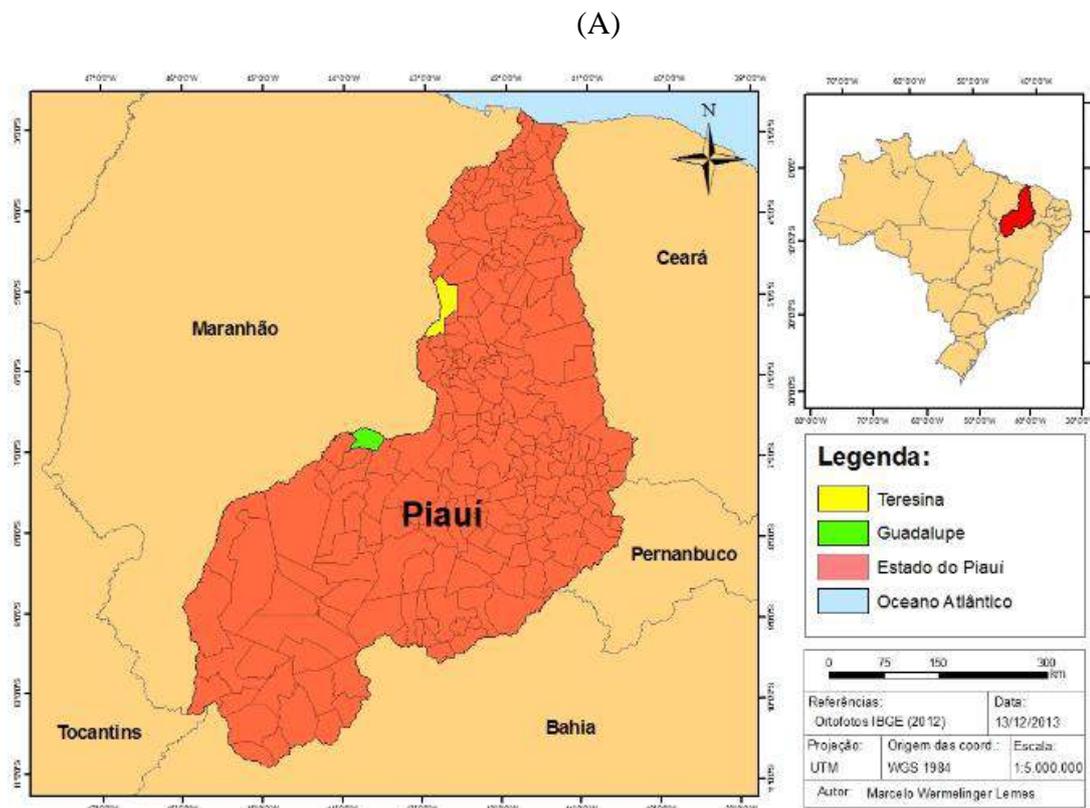
Fan et al, 2009, realizaram estudos dos efeitos do pH, força iônica e temperatura na adsorção de Pb^{2+} pela palygorskita em diferentes condições experimentais. Os experimentos foram realizados em batelada com suspensão de palygorskita e soluções de NaNO_3 e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ com ajuste em toda faixa de pH e temperatura, sob agitação por 24 h. A adsorção de Pb^{2+} pela palygorskita demonstrou dependência dos valores de pH, pouca dependência da força iônica e maior taxa de remoção em 40°C .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A região de Guadalupe, no Estado do Piauí, concentra a maior quantidade de palygorskita do Brasil, em uma área de aproximadamente 700 km² (LUZ e ALMEIDA, 2005). Esse município tem algumas minas, inclusive a mina onde foi coletada a amostra utilizada neste estudo.

4.1 LOCALIZAÇÃO DA MINA DE PLYGORSKITA

A palygorskita estudada pertence à mina Cardoso (C), da Mineração Coimbra, localizada de acordo com os mapas representados na Figura 7(A) e (B) em Coordenadas Universal Transversa de Mercator (UTM) 23M 0640318 UTM 9243990.



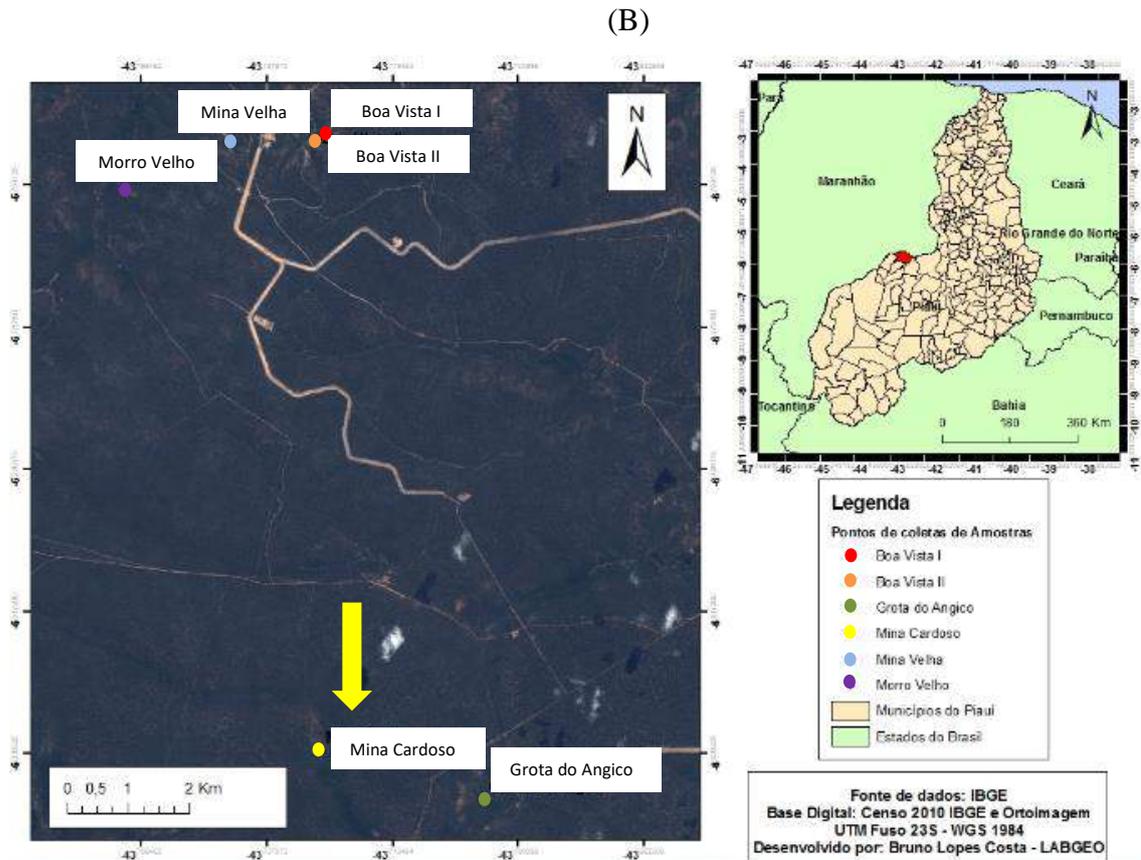


Figura 8. Mapas ilustrativos, em (A) a região de Guadalupe, PI/Brasil, e, em (B), a região da Mina Cardoso (Adaptado pela autora).

4.2 PREPARAÇÃO E BENEFICIAMENTO DA PLYGORSKITA

Uma amostra de palygorskita representativa da mina Cardoso (C), com aproximadamente 2 kg, foi coletada e enviada ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC) para o desenvolvimento deste trabalho. De início, a amostra foi preparada seguindo o procedimento padrão desenvolvido no CETEM/MCTIC (OLIVEIRA e AQUINO, 2007) e beneficiada.

De início, a amostra foi quarteada e colocada em estufa a, aproximadamente, 50 °C para a secagem. Assim, a amostra foi cominuída em britador de mandíbula e homogeneizada por meio de pilhas prismática e longitudinal e quarteadas em alíquotas de 1 kg.

A amostra foi moída a úmido (polpa 1:1- amostra:água), em moinho de barras de aço inoxidável, contendo 10 barras de 20 mm de diâmetro, a 88 rpm por 30 minutos e, posteriormente, classificada em fração menor que 44 µm, com um conjunto de peneiras em um peneirador vibratório operando a 761,5 rpm, por aproximadamente 30 minutos.

A fração de palygorskita abaixo de 44 μm foi submetida ao processo de separação magnética a úmido no equipamento BOXMAG RAPID em campo de alta intensidade (15.000 Gauss). A fração não magnética foi filtrada em filtro prensa a uma pressão de 5 bar, submetida à secagem em estufa (60 °C) e desagregada em moinho de disco.

A separação magnética é um método de separação de misturas heterogêneas de componentes sólidos através da atração de componentes magnéticos com auxílio de um eletroímã. A palygorskita, mineral de interesse, não possui propriedades magnéticas. A fração magnética foi descartada devido à presença de alta concentração de materiais magnéticos, considerados impurezas, e baixa concentração de palygorskita. As amostras de palygorskita tal qual veio da mina (bruta) e a beneficiada (< 44 μm) foram denominadas C-bruta e C-44, respectivamente. Desse modo, a amostra bruta e a beneficiada foram submetidas à caracterização tecnológica.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PLYGORSKITA

As amostras de palygorskita C-bruta e C-44 foram submetidas à caracterização por meio das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), capacidade de troca catiônica (CTC) por meio do método de azul de metileno, análise termogravimétrica diferencial e termogravimétrica (TG - DTG).

4.3.1 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X é uma técnica amplamente utilizada na caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Dentre as vantagens da DRX para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e a rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina) e a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases (ALBERS et al., 2002).

Um cristal é organizado pela repetição de uma mesma estrutura elementar. A grande maioria das redes cristalinas dos sólidos são organizadas em planos cristalinos separados por uma distância na mesma ordem de grandeza dos comprimentos de raios-X. A radiação incide no cristal e é defletida cada um dos planos de átomos paralelos. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 4.1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (PAN et al, 2006).

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 4.1})$$

A difração de raios X (DRX) foi realizada por meio do método do pó. Os difratogramas das amostras foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a 70° 2 θ . As interpretações qualitativas do espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker AXS Diffrac Plus.

4.3.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A espectrometria de raios X é uma técnica utilizada na identificação e quantificação dos elementos presentes em uma amostra. Nesta análise, uma fonte de radiação de energia elevada promove a excitação dos elétrons dos átomos da substância dos seus respectivos níveis fundamentais à níveis mais energéticos. No retorno desses elétrons aos níveis fundamentais, ocorre a emissão de energia. Esta radiação é característica do elemento e emite um espectro de fluorescência de raios X que permite detectar a presença de átomos na amostra determinando a quantidade e o tipo presentes (NAYAK e SINGH, 2007).

A análise química foi realizada no espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), modelo AXIOS MAX – Panalytical. Inicialmente, foi realizada a determinação de perda por calcinação (PPC) em mufla, em duplicata. Pesou-se 0,2000 g da amostra em um cadinho, que foi submetido a forno mufla com temperatura de 1.000°C por 16 h e após o resfriamento em dessecador, as amostras foram pesadas para verificar a PPC.

Para o preparo da amostra para a análise química por FRX, cerca de 5 g da amostra foi disposta em um pesa filtro na estufa a 100°C. Após 24 h, a amostra foi levada pra o dessecador para esfriar. Após a etapa de resfriamento foram adicionados 3,0 g da amostra a 0,3 g de ácido bórico, aglomerantes. Posteriormente, a amostra foi desagregada em grau e pistilo de ágata e formou-se a pastilha com base de ácido bórico em uma prensa automática VANEON (molde de 20 mm) por 3 séries de 10 segundos com pressão de 20 toneladas.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento amplamente utilizado na análise microestrutural de sólidos devido a alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm, a elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e possibilidade de microanálise química quando acoplado ao sistema EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva).

Um microscópio eletrônico de varredura faz uso de um feixe de elétrons no lugar de fótons, como em microscópios óticos convencionais, o que permite solucionar o problema de

resolução, sendo capaz também de produzir imagens com alta ampliação (DEDAVID, et al., 2007).

As análises no microscópio eletrônico de varredura foram realizadas em um equipamento *Tabletop microscope*, da marca *HITACHI TM303 Plus*. As amostras foram metalizadas com ouro para amostra posterior ao processo adsorptivo de Hg^{2+} e carbono para as demais amostras utilizando o equipamento *BAC-TEC-SCD005 Sputter Coater* e analisadas nos módulos elétrons retroespalhados a espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) para determinação qualitativa de Hg^{2+} adsorvido pela palygorskita.

4.3.4 Determinação da capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A CTC da amostra C-44 e C-Bruta foram determinadas segundo o método de titulação com azul de metileno, de acordo com a norma da *American Society for Testing and Materials* ASTM C837-09, 2009. O azul de metileno, de composição química $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ trata-se de um corante catiônico. Segundo CHEN et al, 1974, o cátion azul de metileno substitui os cátions Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e H_3O^+ adsorvidos nos argilominerais, ocorrendo o processo de adsorção irreversível, caracterizando-se como uma boa forma de medida de capacidade de troca catiônica.

Para realização deste experimento, adicionou-se cerca de 2 g da amostra, previamente seca em estufa a 60 °C, em um béquer contendo 30 mL de água deionizada de modo a promover uma homogeneização com auxílio de um agitador magnético. Após a obtenção da suspensão de argila em água, o pH da mesma foi verificado e ajustado utilizando uma solução de ácido sulfúrico ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) até se chegar a um valor de pH entre 2,5 a 3,8. A agitação foi mantida por 10 a 15 minutos para homogeneizar a suspensão e então, iniciou-se a titulação com a solução de azul de metileno $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Inicialmente foi adicionado, à suspensão, 10 mL da solução de azul de metileno $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e a mesma foi mantida sob agitação durante 5 min. Após a adição, com auxílio de um conta-gotas, a suspensão foi gotejada em papel de filtro para a observação da aparência da gota. A cada 1 a 2 min foi adicionado 1 mL da solução de azul de metileno até o ponto de viragem, no qual há excesso do corante e a difusão da gota no papel de filtro apresenta uma mancha circular escura envolta à um halo de luz de cor mais clara. A formação do halo ocorre devido à saturação do corante.

Assim, por meio do cálculo do índice do azul de metileno (IAM), Equação 4.1, determina-se a CTC da amostra.

$$IAM = \frac{0,01 \times V}{2} \times 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde V é o volume gasto na titulação.

4.3.5 Análise Termogravimétrica

A TG, termogravimetria, é uma técnica de análise térmica qualitativa e quantitativa utilizada no estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, a fim de se poder estabelecer a faixa de temperatura em que se começa a decompor, bem como para se seguir o andamento de reações de desidratação, oxidação, decomposição, entre outros (IONASHIRO, 2004).

A DTG, termodiferencial gravimétrica, corresponde a derivada de variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) sendo registrada em função do tempo ou temperatura. O gráfico de DTG apresenta picos que delimitam áreas proporcionais de massa sofridas pela amostra com o aumento da temperatura, apresentando maior facilidade de visualização das informações.

As análises termogravimétrica (TG) e termodiferencial gravimétrica (DTG) foram realizadas no equipamento METTLER TOLEDO TGA/DSC1 STAR^e System. As curvas das análises termogravimétricas foram obtidas nas seguintes condições de operação: a faixa de temperatura variou de 25 a 1.000 °C com taxa de aquecimento de 10,00 °C min⁻¹, porta amostra de platina, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.4 PELOTIZAÇÃO DA PLYGORSKITA

Neste trabalho os ensaios de adsorção foram realizados com palygorskita pelotizada. Inicialmente, para os testes de pelotamento foram utilizados WAX (MERCK) e cimento Portland 32 para produção de pelotas cruas produzidas com a amostra C-44, totalizando 100 gramas por ensaio. Cimento Portland 32 e WAX (cera pura e micropulverizada) foram utilizados como aglomerantes para a formação de pelotas com boa resistência mecânica. Os ensaios de pelotização evidenciando as concentrações (% m/m) dos aglomerantes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Ensaios de pelotização realizados com a amostra C-44.

Ensaio	WAX (% m/m)	Cimento Portland 32 (% m/m)
--------	-------------	--------------------------------

1	1	-
2	-	1
3	5	-
4	-	5
5	1	5
6	5	1
7	10	-
8	-	10
9	10	5
10	5	10
11	20	-
12	-	20
13	10	20
14	20	10

As pelotas foram produzidas em um disco de pelotização da MXI MOTOR modelo SRK 63 L contendo um disco rígido de 35 cm de diâmetro com rotação de 50 r.p.m, inclinação de 45° e tempo de empelotamento de 20 min. O procedimento utilizado para a pelotização da palygorskita seguiu o descrito por LUZ e FRANÇA, 2010, com ajustes para a amostra em questão, uma vez que os procedimentos são descritos para finos de minério de ferro.

Após a confecção, as pelotas foram dispostas em bandejas e colocadas para secar por 12 h em estufa a temperatura de, aproximadamente, 35 °C, então, classificadas em peneiras de abertura de 6,35; 4,75; 2,8; 1,18 e 1,00 mm. A faixa de trabalho escolhido foi entre 4,75 e 2,8 mm devido a melhor acomodação na coluna utilizada nos processos de adsorção.

Alíquotas contendo 5,0 g das pelotas escolhidas para a realização dos ensaios de adsorção foram colocadas num bécher e submersas em 20,0 mL de água destilada. O pH da água destilada foi ajustado para 2,5; 5,0; 6,0 e 10,0, com HCl e NaOH a 0,1 mol L⁻¹. Após 12 h de submersão, a fase aquosa foi vertida e as pelotas foram dispostas em bandejas e secas em temperatura ambiente. Os ensaios tiveram como objetivo avaliar a estabilidade do material.

As pelotas foram caracterizadas por microscopia em microscópio óptico estereoscópio da marca Zeiss discovery v8.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE Hg^{2+}

Os ensaios de adsorção de Hg^{2+} por meio de palygorskita pelletizada foram realizados em coluna de vidro de 125 mL, com leito de quartzo de, aproximadamente, 5316 μm na base e 60 g de palygorskita pelletizada, até altura de 10 cm, segundo o esquema apresentado na Figura 9.

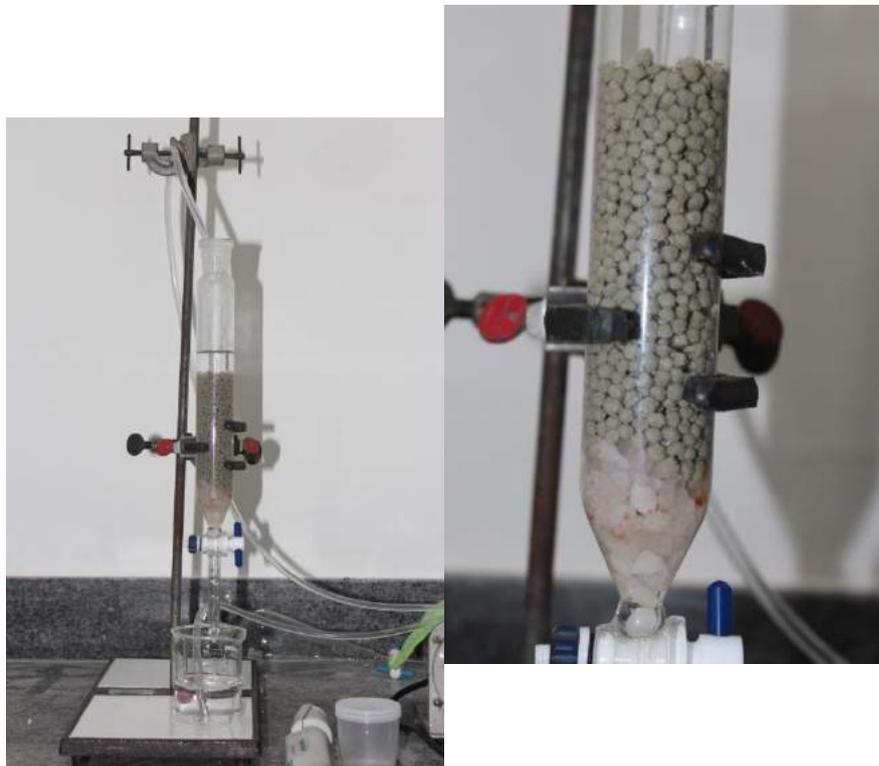


Figura 9. Imagem da coluna preenchida com pelotas de palygorskita utilizada na percolação de soluções sintéticas de Hg^{2+} .

Solução de 0,005 mmol L^{-1} de nitrato mercúrico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) foi percolada na coluna com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão de 2,4 L h^{-1} , com o objetivo de avaliar a variável tempo no processo de remoção de íons Hg^{2+} pela palygorskita. Assim, alíquotas foram coletadas nos tempos de percolação de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 105 e 120 min para determinar a concentração de mercúrio.

Para a determinação da concentração de mercúrio da solução foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica portátil LUMEX modelo “Mercury Analyzer RA-915+” acoplado a um acessório de pirólise para sólidos LUMEX modelo RP-91C. Para a construção da curva de calibração do equipamento foi utilizado o material de referência certificado *Buffalo River Sediment 2704*, com valor certificado de 1.470 ppb de Hg^{2+} , fornecido pelo *National Institute of Standards and Technology*.

Posteriormente, a fim de avaliar o mecanismo que controla o processo adsorptivo, soluções de 0,25, 0,50, 1,50, 2,00, 3,00, 4,00 e 5,00 mmol L^{-1} de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ foram preparadas e percoladas nas condições supracitadas, no entanto, o tempo foi de 120 min. As alíquotas foram encaminhadas para determinação da concentração de Hg^{2+} por espectrometria de absorção atômica por chama (AA) em espectrômetro da marca Varian, modelo 50B, com chama de acetileno.

O processo adsorptivo foi avaliado segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich.

4.6 TESTES DE DESSORÇÃO DE Hg^{2+} NA PALYGROSKITA

Após os ensaios de adsorção de Hg^{2+} pela amostra C-44 pelotizada, foram realizados testes de fixação para avaliar se o Hg^{2+} adsorvido permaneceria na pelota após a adsorção e após a imersão em água destilada com variação de pH.

Desse modo, após o ensaio de adsorção com 0,50 mmol L^{-1} de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 5 g de pelotas, foram imersas em água destilada com ajuste de pH para 2,0, 3,95, 7,74 e 9,91, com HCl e NaOH a 1 mol L^{-1} . Após 24 h de imersão, as soluções contendo as pelotas foram filtradas e as alíquotas analisadas por espectrometria de absorção atômica por chama (AA) para determinação do teor de Hg^{2+} . As pelotas após os ensaios de desorção foram caracterizadas por MEV conforme detalhado no item 4.3.3.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao estudo de caracterização e beneficiamento da palygorskita de Guadalupe-PI/Brasil, assim como os resultados referentes à pelotização, aos ensaios de adsorção de Hg^{2+} , aos testes de dessorção e a caracterização das pelotas após o processo de adsorção.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA PLYGORSKITA BRUTA E BENEFICIADA

A amostra de palygorskita bruta (C-bruta) e beneficiada (C-44), isto é, não magnética, com granulometria abaixo de 44 μm foi caracterizada por meio das técnicas de DRX, FRX, MEV, CTC e TG-DTG.

A análise dos resultados dos difratogramas de raios X (Figura 8) indicou que as amostras são constituídas por palygorskita ($(\text{Mg,Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e impurezas como quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) e goethita (FeOOH).

Após as etapas de classificação granulométrica e separação magnética pode-se observar a diminuição proporcional na intensidade dos picos relacionados às impurezas enquanto há um aumento na intensidade dos picos associados à palygorskita, indicando a concentração do argilomineral.

A separação magnética foi utilizada com o objetivo de remover as impurezas minerais contendo ferro e titânio, visto que a presença destes poderia mascarar a eficiência da palygorskita no processo de adsorção.

A composição química elementar da palygorskita convertida em teores de óxidos foi determinada por meio da FRX. A Tabela 2 apresenta os teores expressos em % m/m que foram determinados por análise semiquantitativa.

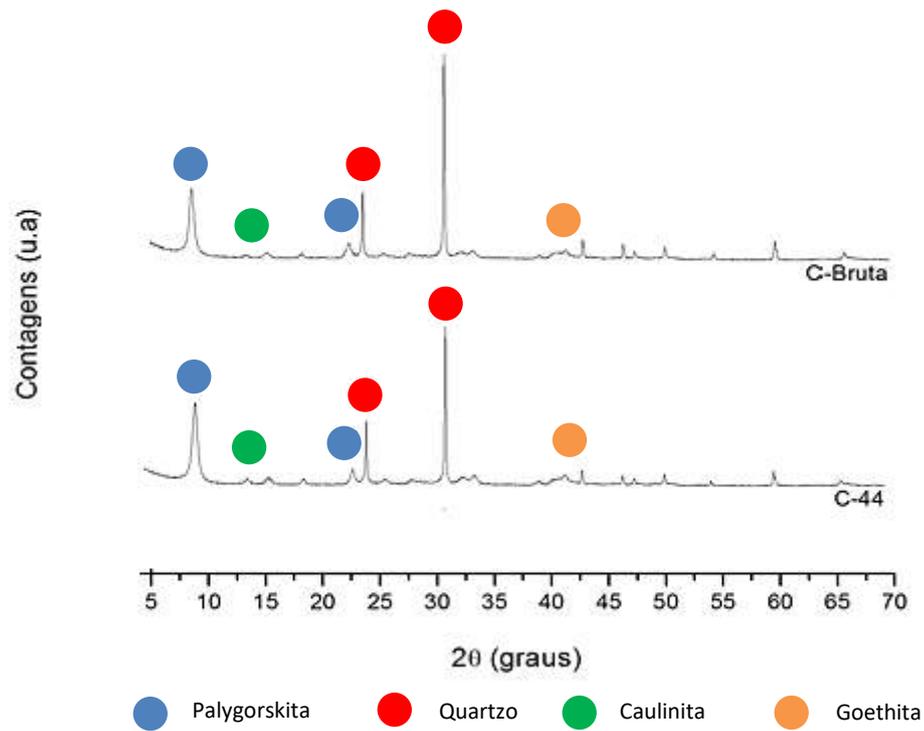


Figura 10. Difratogramas de raios X, $\text{CoK}\alpha$, das amostras de palygorskita C-bruta e C-44.

Tabela 3. Composição química elementar da palygorskita bruta (C-bruta) e beneficiada (C-44).

% m/m	Amostras	
	C-bruta	C-44
SiO₂	60,40	54,70
Al₂O₃	15,80	15,15
Fe₂O₃	7,14	8,41
K₂O	6,63	2,60
MgO	4,08	5,69
Ti₂O	0,85	0,66
MnO	0,27	0,19
CaO	0,27	0,13
Na₂O	0,07	0,12
PF*	7,95	9,94
TOTAL	99,46	97,60

*Perda por calcinação

Os resultados das concentrações (% m/m) dos óxidos presentes na amostra bruta indicam que a palygorskita proveniente da região de Guadalupe-PI/Brasil é composta por SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e Fe_2O_3 referentes aos minerais quartzo, caulinita, palygorskita e goethita que corroboram com os resultados obtidos por meio da DRX.

A amostra beneficiada, C-44, apresentou um aumento no teor de óxido de magnésio (MgO) em torno de 1,6% e uma diminuição nos teores de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) em torno de 5,70 e 0,65%, respectivamente, ambos referentes às impurezas quartzo e caulinita, removidos durante a classificação granulométrica e redução no teor de óxido de titânio (Ti_2O) em 0,19% após a classificação granulométrica e a separação magnética a úmido.

No que tange o teor de Fe_2O_3 observa-se um aumento de, aproximadamente, 1,3% na amostra beneficiada. Esse aumento pode estar relacionado à concentração da palygorskita nesta fração e por este mineral, possivelmente, apresentar Fe^{3+} como substituição isomórfica do Si^{4+} das camadas tetraédricas. O aumento de 1,6% no teor de MgO reforça essa observação.

Os resultados de DRX e FRX indicaram que as etapas de beneficiamento promoveram diminuição de impurezas como SiO_2 e Al_2O_3 e concentração de MgO referente à palygorskita.

O comportamento térmico da palygorskita foi investigado de modo a entender a sua estabilidade térmica diante da variação da temperatura. A Figura 11 indica as curvas TG/DTG para a amostra beneficiada (C-44).

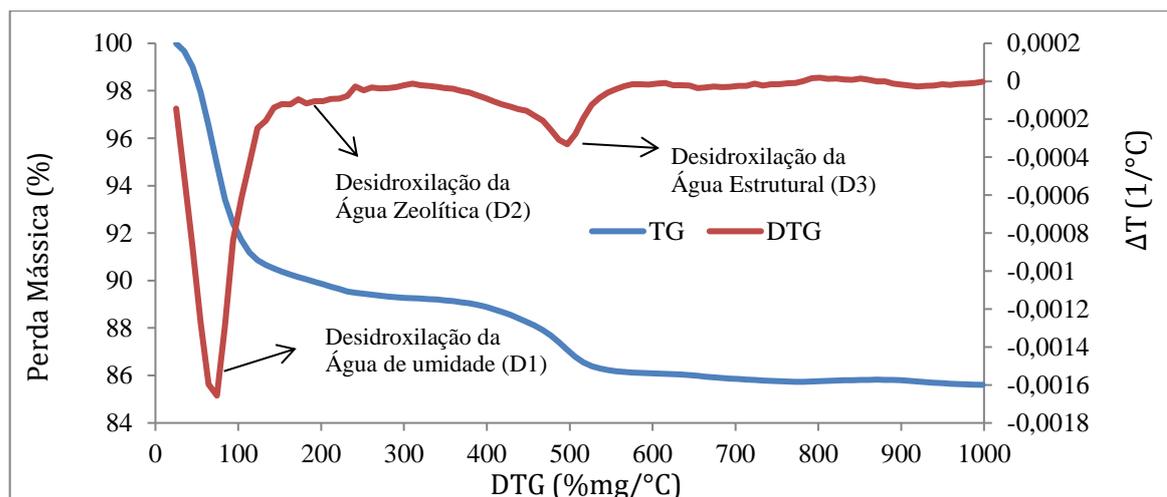


Figura 11. Curva termogravimétrica (TG) e sua respectiva derivada (DTG) da amostra C-44.

A curva de DTG apresenta três patamares nomeados como D1, D2 e D3. O evento D1 está associado à desidroxilação da água de umidade ocorrendo entre 50 a 120 °C. O evento D2

é associado à perda da água zeolítica, que é encontrada nos canais livres da palygorskita, na temperatura de 200 a 300 °C. O evento D3 está relacionado a desidroxilação da água estrutural que ocorre a partir de 400 °C, sendo que a partir desta temperatura a estrutura da palygorskita entra em colapso, e o mineral perde suas qualidades adsorptivas (FOLDIVARI, 2011). Na Tabela 3 estão apresentadas as perdas de massa da amostra C-44 em função do aumento da temperatura.

Tabela 4. Perda de massa em relação aos eventos de desidroxilação da amostra C-44.

Evento	Perda de Massa (mg)	Perda de Massa (%)
D1	3,77	9,77
D2	0,26	0,67
D3	1,35	3,49

O método de capacidade de troca catiônica (CTC) por azul de metileno tem como objetivo determinar a capacidade total da amostra de adsorver e trocar os cátions presentes em sua estrutura e é indicado por ser um método simples, rápido, de boa reprodutibilidade e de baixo custo (SIMÕES, 2016).

O resultado de CTC para as amostras C-bruta e C-44 foi de 19 e 31 meq 100 g⁻¹, respectivamente. Quanto maior o valor da capacidade de troca catiônica da argila, maior será o número de cátions que a mesma pode adsorver. Assim, de acordo com os resultados, observa-se que as etapas de beneficiamento foram essenciais para aumentar o grau de pureza da palygorskita e, conseqüentemente, aumentar a sua CTC.

É importante ressaltar que a CTC encontrada condiz com o previsto pela literatura, onde a CTC da palygorskita varia entre 20 a 40 meq 100 g⁻¹ e quanto maior a sua capacidade de troca catiônica maior será a sua capacidade em adsorver cátions (SIMÕES et al., 2016).

A saturação é atingida quando ocorre a formação de um halo azul ao redor da gota depositada no papel de filtro. A Figura 12 representa a viragem no ponto final da titulação da amostra C-44 utilizando o azul de metileno.

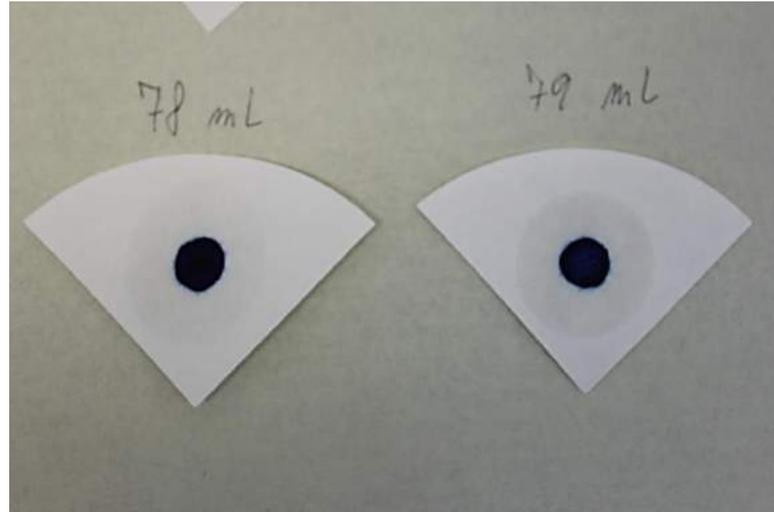
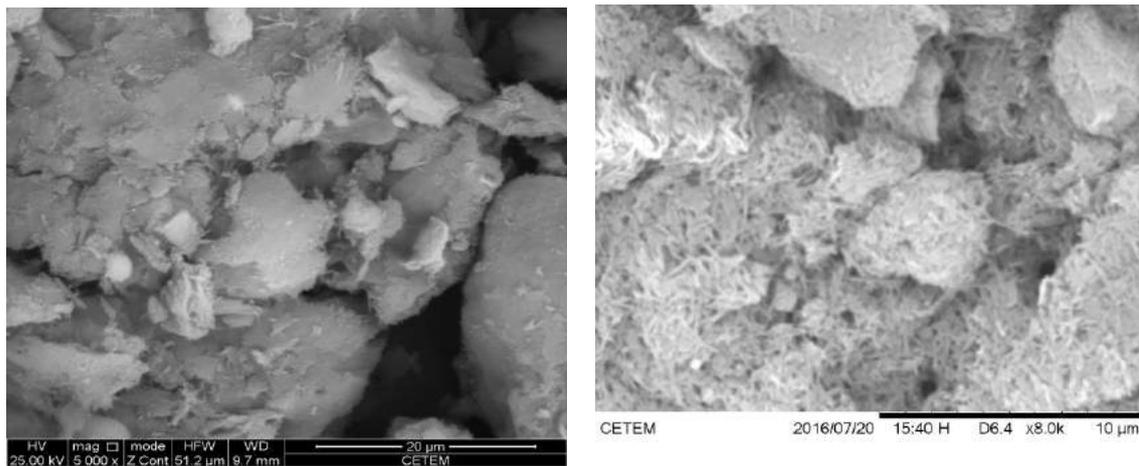


Figura 12. Ponto de viragem da titulação com azul de metileno

Com o objetivo de caracterizar a palygorskita antes e após as etapas de beneficiamento e observar a sua morfologia com estrutura fibrosa foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

De acordo com as imagens, Figuras 13(A) e (B), pode-se observar na Figura 13(A) grãos maiores característicos de quartzo associado a uma estrutura fibrosa em aglomerados tipo agulha característica da palygorskita de acordo com GAN et al., 2009. Após as etapas de beneficiamento, observa-se a manutenção da estrutura fibrosa da palygorskita com aglomerados de formato tipo agulhas com comprimentos variados.



(A)

(B)

Figura 13. Imagens obtidas por MEV, em (A), para palygorskita bruta (C-bruta) e, em (B), palygorskita beneficiada (C-44).

Os ensaios de pelotização com a amostra beneficiada (C-44), conforme descrito na Tabela 2, indicaram esfacelamento das pelotas nos ensaios físicos no qual as pelotas foram submersas por 12 h em água destilada com pH ajustado para 2,5; 5,0; 6,0 e 10,0, exceto para o ensaio 13 (20 %m/m de cimento Portland 32 e 10 %m/m de WAX). Neste ensaio, observou-se que não houve perda de massa, uma vez que a massa antes e após os experimentos permaneceu constante, isto é, 5,0 g de pelotas, e as mesmas não apresentaram esfacelamento. Esses resultados indicam que as pelotas produzidas com 20 %m/m de cimento Portland 32 e 10 % m/m de WAX como aglomerantes (Figura 13) possuem resistência física quando submersas à solução aquosa em diferentes valores de pH.



Figura 14. Imagem das pelotas produzidas na faixa granulométrica de 4,75 e 2,8 mm utilizadas nos ensaios de adsorção

Após a melhor condição para a pelotização da palygorskita beneficiada, as pelotas foram caracterizadas por Microscópio Óptico Esteroscópio. De acordo com os resultados (Figura 14) pode-se observar homogeneidade, contornos arredondados e sem fissuras.



Figura 15. Imagem de palygorskita pelotizada com 10% WAX (MERCK) e 20% Cimento Portland 32, como aglomerantes, geradas por microscópio óptico estereoscópio.

5.2 ENSAIO DA ADSORÇÃO DE MERCÚRIO PELA PALYGORSKITA BENEFICIADA

A palygorskita beneficiada e pelotizada (C-44) foi utilizada nos ensaios de adsorção de solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ em coluna e em sistema de batelada em bancada.

De início, uma solução de $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ foi percolada à coluna com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão de $2,4 \text{ L h}^{-1}$, com o objetivo de avaliar o efeito da variável tempo no processo de adsorção.

De acordo com os resultados, Tabela 4, pode-se observar que após 5 min de ensaio a concentração de Hg^{2+} diminuiu 11,32%, indicando que o Hg^{2+} ficou adsorvido nas pelotas. Após 30 min de ensaio a concentração de Hg^{2+} diminuiu 22,64%. Na faixa entre 30 e 60 min ocorreu a maior remoção, de 22,64 para 83,02%, do íon Hg^{2+} pela palygorskita

Tabela 5. Resultados da redução na concentração de íons Hg^{2+} (mol L^{-1}) após os ensaios de adsorção em diferentes tempos por C-44 pelotizada.

Tempo (minutos)	Concentração de Hg (mmol L^{-1})	Redução da concentração de Hg^{2+} (%)
0	0,005284	0
5	0,004686	11,32
10	0,004636	12,26
20	0,004586	13,21
30	0,004088	22,64
60	0,000897	83,02
90	0,000797	84,91
120	0,000698	86,79

Entre 60 e 90 min de percolação a diminuição da concentração não foi expressiva, e chegou a uma diminuição de 86,79% na concentração de Hg^{2+} com 120 min de experimento. É importante ressaltar que após 120 min de percolação a concentração de Hg^{2+} estava abaixo do limite de detecção do equipamento, assim definiu-se como 120 min o tempo máximo de adsorção.

A Figura 15 apresenta a curva de adsorção de íons Hg^{2+} em C-44 pelotizada em função do tempo.

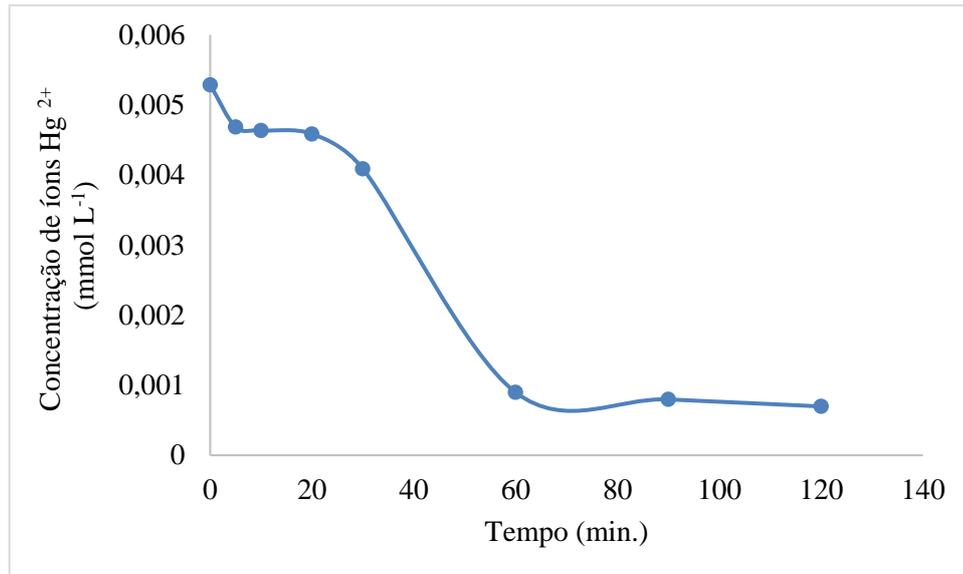


Figura 16. Curva de adsorção de íons Hg²⁺ por C-44 pelotizada em função do tempo

Após definir o tempo ótimo de adsorção em 120 min, novos experimentos foram realizados com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo adsorptivo. Para tanto, variou-se a concentração inicial do efluente sintético de Hg(NO₃)₂ em 0,25, 0,50, 1,50, 2,00, 3,00, 4,00 e 5,00 mmol L⁻¹. Após 120 min de percolação, as alíquotas eram coletadas e encaminhadas para a determinação da concentração de Hg²⁺ num espectrometro de absorção atômica (AA).

O processo adsorptivo foi avaliado segundo os modelos de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin Radushkevich. As concentrações iniciais e no equilíbrio de Hg²⁺ utilizadas na construção das isotermas de adsorção podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 6. Percentual de remoção de Hg²⁺ pela palygorskita nos experimentos realizados

Ensaio	Concentração inicial (mmol L ⁻¹)	Concentração final (mmol L ⁻¹)	% de remoção
I	0,090732	-	-
II	0,321053	0,099706	31,05
III	1,096765	0,376888	34,36
IV	1,351015	0,528441	39,11
V	2,173588	0,832544	38,30
VI	3,120794	1,410838	45,20
VII	3,419911	1,550426	45,33

Os resultados apresentados por AA indicaram maior taxa de remoção de Hg^{2+} no valor de 45,33%. O ensaio de adsorção I foi considerado inválido qualitativamente pois apresentou concentração final abaixo do limite de detecção do equipamento ($0,0005 \text{ mmol L}^{-1}$), assim não foi utilizado na construção das isotermas de adsorção. A partir dos resultados experimentais válidos a isoterma de adsorção foi plotada, Figura 16. No eixo das ordenadas, tem-se as quantidades de Hg^{2+} adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e), enquanto que, no eixo das abscissas tem-se a concentração de Hg^{2+} em solução após o equilíbrio (C_e) ser atingido.

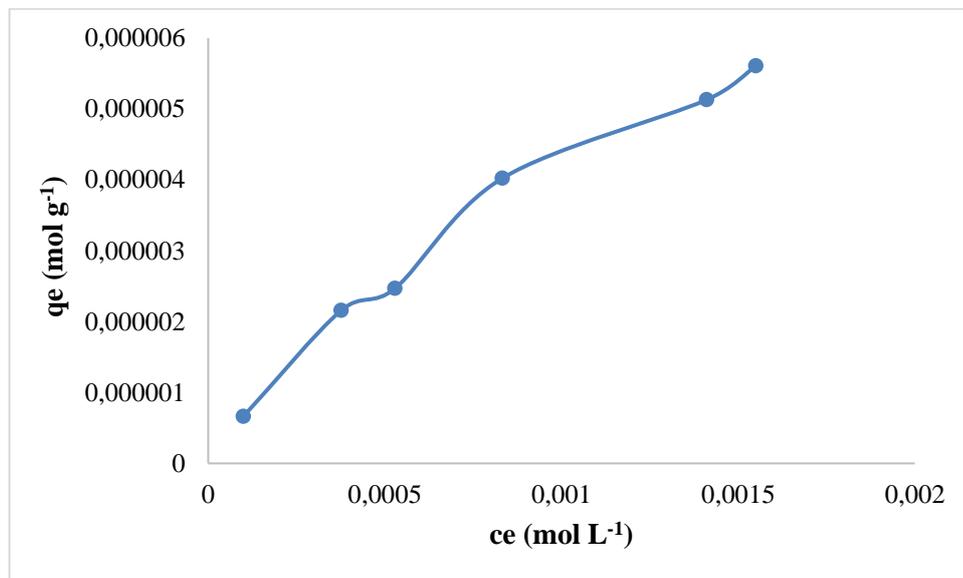
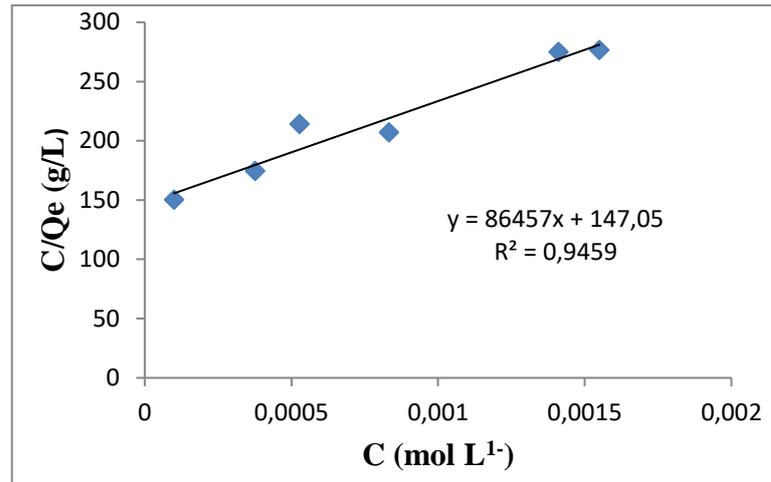


Figura 17. Curva de adsorção de Hg^{2+} em palygorskita pelotizada.

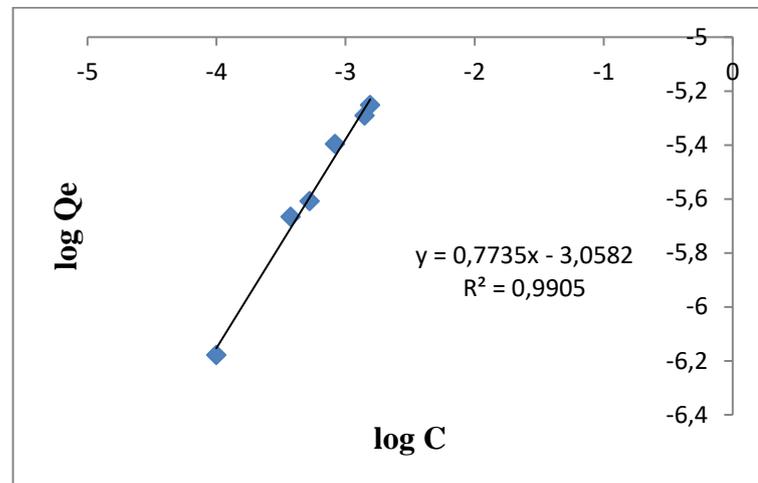
Observa-se que a quantidade máxima de soluto calculada por grama de palygorskita no equilíbrio, Q_e , foi de $5,60 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 16), no entanto, não houve a saturação do processo de acordo com os experimentos realizados, no qual a maior concentração utilizada foi de $3,41 \text{ mmol L}^{-1}$ ($5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ teórica).

O perfil da isoterma de acordo com o proposto por NASCIMENTO, 2004 (Figura 6), demonstra que o processo adsortivo de Hg^{2+} pela palygorskita beneficiada e pelotizada é favorável.

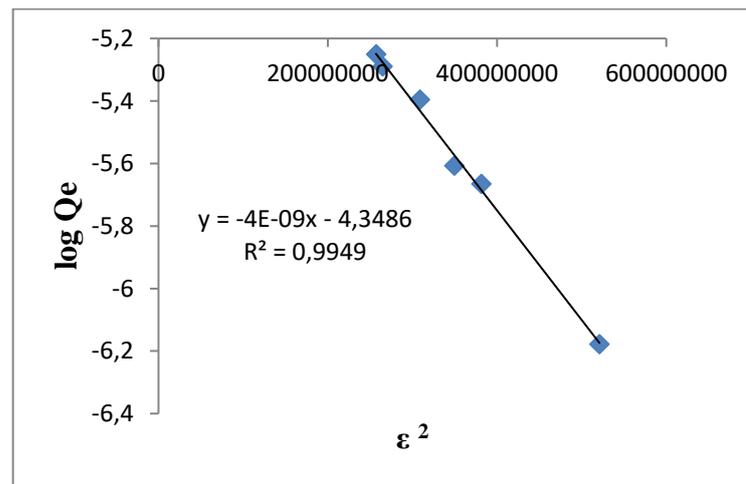
As Figuras 17(A), (B) e (C) ilustram os ajustes às isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushevich respectivamente. O modelo de Dubinin Radushevich se adequou melhor a adsorção de Hg^{2+} pela C-44 pelotizada devido apresentar R^2 igual a 0,9949 contra R^2 igual a 0,9459 e 0,9905 obtidos nos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.



(A)



(B)



(C)

Figura 18. Isoterma de Langmuir (A), Freundlich (B) e Dubinin Radushkevich (C) para adsorção de Hg^{2+} em palygorskita pelotizada.

De acordo com os coeficientes lineares e angulares obtidos com os modelos de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin- Radushkevich para a adsorção de Hg^{2+} em palygorskita beneficiada e pelletizada, foram calculados os parâmetros de cada modelo conforme apresentado na Tabela 6.

Segundo o modelo de Dubinin- Radushkevich a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) foi de 12,9 mmol de Hg^{2+} para 1 g de C-44 pelletizada e o valor da constante de Dubinin- Radushkevich (k) foi de -4.10^{-9} . A energia livre de adsorção calculada para a adsorção de um mol de Hg^{2+} na superfície da pelota (k) foi de 11,18 kJ, indicando a natureza química da adsorção de mercúrio pela palygorskita.

Os parâmetros obtidos por meio da isoterma de Freundlich indicaram para a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (K_f) e constante de Freundlich (n) valores de 0,87 (L mmol^{-1}) e 1,2928, respectivamente. Devido a adição de aglomerantes no processo de pelletização do argilomineral, a palygorskita pelletizada (palygorskita, WAX e Cimento Portland 32) se torna um adsorvente heterogêneo. De acordo com Aguiar (2009), quanto maior o valor de n maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

A isoterma de Langmuir apresentou o menor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9459$), entretanto, a fim elucidativo, a energia livre de Gibbs foi calculada a partir da constante de Langmuir (K_L) e apresentou o valor de $-15,64 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que o processo adsorptivo é espontâneo.

Tabela 7. Parâmetros das equações lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin- Radushkevich para a adsorção de Hg^{2+} em palygorskita beneficiada e pelletizada.

Modelo	Parâmetros
Langmuir	$K_L = 588,23 \text{ (L mol}^{-1}\text{)}$ $Q_{\text{máx}} = 0,11 \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$ $R^2 = 0,9459$
Freundlich	$K_F = 0,87 \text{ (L mmol}^{-1}\text{)}$ $n = 1,2928$ $R^2 = 0,9905$
Dubinin-Radushkevich	$Q_{\text{máx}} = 12,9 \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$ $k = -4 \times 10^{-9} \text{ (mol}^2 \text{ kJ}^{-2}\text{)}$ $R^2 = 0,9949$

Após o processo adsorptivo no qual se utilizou uma solução de Hg^{2+} $1,09 \text{ mmol L}^{-1}$ as pelotas foram analisados por MEV e acordo com os resultados, observa-se os íons Hg^{2+} adsorvidos na pelota, Figuras 18(A) e (B).

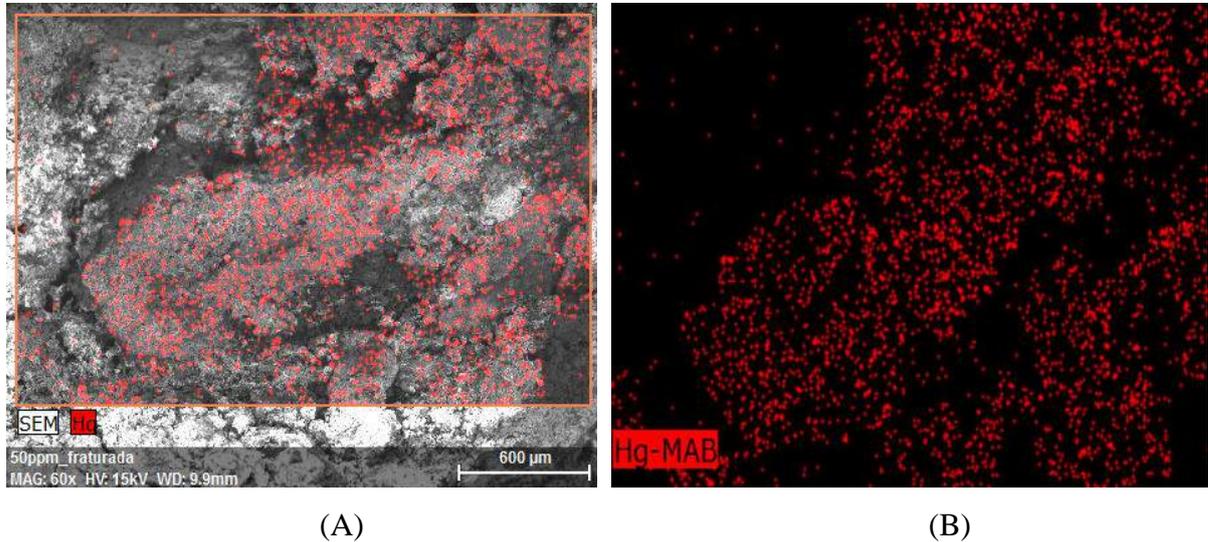


Figura 19. Imagens obtidas por MEV, em (A) palygorskita beneficiada e pelletizada após a adsorção de 64,4 ppm de Hg^{2+} , e em (B) mapeamento de distribuição do mercúrio na C-44 pelletizada adsorptivo de 100 ppm.

Após os ensaios de adsorção de Hg^{2+} pela amostra C-44 pelletizada, foram realizados testes para avaliar se o Hg^{2+} adsorvido permaneceria na pelota após a adsorção e após a imersão em água destilada com a variação de pH.

Nos ensaios de dessorção as pelotas posteriores ao ensaio de adsorção de $0,32 \text{ mmol L}^{-1}$ de Hg^{2+} ficaram submersas por 24 h em solução com valores de pH igual a 2,0, 3,95, 7,74 e 9,91. A análise dos resultados indicaram que a concentração de Hg^{2+} estava abaixo do limite de detecção do equipamento de AA, isto é, $0,0005 \text{ mmol L}^{-1}$. Tal resultado evidencia a força de interação do Hg^{2+} com a superfície adsorvente, corroborando com a elucidação de um processo adsorptivo por quimiossorção, descrito no modelo de Dubinin-Radushkevich.

6 CONCLUSÕES

A caracterização mineralógica (DRX) da palygorskita do município de Guadalupe-PI/Brasil antes (C-bruta) e após o beneficiamento (C-44) indicou que as amostras são constituídas prioritariamente por palygorskita tendo como impurezas o quartzo, a caulinita e a goethita.

De acordo com os difratogramas, também, foi possível observar a eficiência do beneficiamento, uma vez que ocorreu um aumento na intensidade dos picos da palygorskita e uma redução na intensidade dos picos associados as impurezas na fração abaixo de 44 μm quando comparada à amostra bruta.

Os resultados das concentrações (% m/m) dos óxidos presentes na amostra indicam que a palygorskita é composta majoritariamente por SiO_2 , Al_2O_3 e MgO . A amostra beneficiada, C-44, apresentou um aumento no teor de óxido de magnésio (MgO) em torno de 1,6% e uma diminuição nos teores de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) em torno de 5,70 e 0,65%, respectivamente, ambos referentes às impurezas quartzo e caulinita, removidos durante a classificação granulométrica e redução no teor de óxido de titânio (Ti_2O) em 0,19% após a classificação granulométrica e a separação magnética a úmido.

Ao analisar as curvas de TG/DTG observam-se três eventos de desidroxilação associados a água de umidade entre 50 a 120 $^\circ\text{C}$, à perda da água zeolítica, entre 200 e 300 $^\circ\text{C}$, e a desidroxilação da água estrutural que ocorre a partir de 400 $^\circ\text{C}$. A amostra não apresentou colapso ao realizar a pelotização e os ensaios de adsorção, pois os mesmos foram conduzidos a temperatura ambiente.

O resultado de CTC para as amostras C-bruta e C-44 foi de 19 e 31 meq 100 g^{-1} , respectivamente, sendo possível observar um aumento de 63% na capacidade de troca catiônica após as etapas de beneficiamento. Os testes físicos realizados para pelotas secas indicou que não houve perda de massa percentual das pelotas produzidas com 20 % m/m de cimento Portland 32 e 10 % m/m de WAX como aglomerantes quando foram submersas em água destilada com ajuste do valor de pH para 2,5; 5,0; 6,0 e 10,0.

Os resultados para o processo adsorativo de Hg^{2+} pela amostra C-44 pelotizada indicaram a adsorção de 50% de íons de mercúrio no intervalo de 30 a 60 min, seguidos da remoção de aproximadamente 87% de Hg^{2+} da solução com concentração de 0,005 mmol L^{-1} percolada por 120 min, concluiu-se que a palygorskita possui elevada capacidade de adsorção. A interpretação dos dados de equilíbrio de adsorção indicou que o modelo de Dubinin-Radushkevich ($R^2 = 0,9984$) apresenta a melhor correlação com os resultados experimentais. Neste modelo, os

parâmetros apresentaram capacidade máxima de adsorção de 12,9 mmol de Hg^{2+} por grama de palygorskita e $k = -4.10^{-9}$ ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$). Por meio do parâmetro k , a energia livre de adsorção foi calculada e apresentou valor de 11,18 kJ por mol de Hg^{2+} adsorvido na superfície do argilomineral, indicando a natureza química da interação do cátion metálico com o argilomineral.

De acordo com os resultados da MEV após a adsorção de Hg^{2+} observa-se que não há uniformidade nos sítios adsortivos da pelota, o que sugere que a adsorção ocorra também nos sítios internos indicando a passagem do cátion Hg^{2+} pelos macros, meso e microporos das pelotas.

7 TRABALHOS FUTUROS

Considerando a natureza multielementar dos efluentes contaminados com Hg^{2+} e com outros metais potencialmente tóxicos, o estudo de adsorção em ambientes competitivos permite a avaliação detalhada das características de um processo adsortivo. Assim, propõem-se como trabalhos futuros as seguintes etapas:

- (1º) Estudo da adsorção de outros metais potencialmente tóxicos com o uso de palygorskita pelotizada, para entender as diferenças nos processos adsortivos;
- (2º) Estudo do efeito do valor de pH na adsorção de Hg^{2+} e outros metais;
- (3º) Adsorção competitiva entre dois ou mais metais potencialmente tóxicos;
- (4º) Estudo cinético do processo adsortivo;
- (5º) Estudo da atuação dos aglomerantes no processo adsortivo;
- (6º) Estudo da dessorção de mercúrio e reutilização da palygorskita pelotizada;
- (7º) Caracterização do ferro estrutural do argilomineral por meio da técnica de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. 2 ed São Paulo/ Rio de Janeiro: Edgard Blücher, p. 324, 1973
- ABUSAFSA, A., YUCCEL, H. **Removal of ¹³⁷Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite**. Sep. Purif. Technol. 28, 103–116, 2002
- AGUIAR, M.R.M. de., NOVAES, A.C., GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados em efluentes por aluminossilicatos. **Química Nova**. v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- ALBERS, A. P. F., F. G. MELCHIADES., R. MACHADO., J. B. BALDO., A. O. BOSCHI. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. *Cerâmica* [online], vol.48, n.305, pp.34-37, 2002.
- ALVAREZ A.E., GARCIA S. A. Removal of heavy metals from waste waters by vermiculites. **Environ. Technol.** v. 24, p. 615–625, 2003
- AMORIM, K. B. ANGÉLICA, R. S. **Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão**. *Cerâmica*, v.57, p. 483-490, 2011.
- ANAISSI F. J. A., VILLALBA J. C., FUJIWARA S. T. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado β -FeOOH/Bentonita **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 8, 2009.
- ASTM C 837: **Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay**. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 2009
- ATSDR, **Agency for toxic substances and disease registry**. Mercury. Center for disease control, Atlanta, 676, 1999.
- AVELINO, M. C. **Vermiculita organofuncionalizada com molécula surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado-UFP, 2009
- AYAR, A., GÜRSAL, S., GÜRTEN, A. A., GEZICI, O. **On the removal of some phenolic compounds from aqueous solutions by using a sporopollenin-based ligand-exchange fixed bed - Isotherm analysis**. Desalination, v. 219, p. 160-170, 2008.
- BERTOLINO L. C. **Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim da região de Prado-BA, visando a sua utilização na indústria do papel**. Rio de Janeiro: Pontifica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 137f. Tese (Doutorado), 2000.
- CARASTAN, D. J. **Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Departamento de

Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CHEN, H., Wang, A. **Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay.** J. Colloid. Interface Sci., v. 307, p. 309-316, 2007.

CHEN, H., ZHAO Y., WANG A. Removal of Cu (II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 346-354, 2007

CHEN, A. H., YANG, C. Y., CHEN, C. Y., CHEN, C. Y., CHEN, C. W. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu (II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1068- 1075, 2009.

COELHO, A.C.V., SANTOS, S.P., SANTOS, H.S. Special calys: chemically modified clays - a review **Quím. Nova** vol.30, nº5, São Paulo, 2007.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** Florida: CRC Press, 1999.

DABROWSKI A. **Adsorption – from theory to practice.** Adv. Colloid Interface Sci., 93:135 – 224, 2000

DEDAVID, Berenice A.; GOMES, Carmem I.; Machado, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

FAN, Q., LI, Z., ZHAO, H., JIA, Z., XU, J., WU, W. Adsorption of Pb (II) on palygorskite from aqueous solution: Effects of pH, ionic strength and temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 45, p. 111-116, 2009

FEBRIANTO, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FITZGERALD, W.F., LAMBORG, C.H. **Geochemistry of Mercury in the Environment.** Elsevier Ltd., Amsterdam, 2003

FOLDIVARI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice.** In: Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary. v.213. 180p. 2011.

GAN, F.Q., ZHOU, J.M.,WANG, H.Y.,DU, C.W.,CHEN, X.Q.; **Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite.** Water Research, v. 43, n. 11, p. 2907-2915, Jun. 2009.

GARCIA-ROMERO., BARRIOS, M.S., REVUELTA, M.A.B.; Characteristics of a Mg-palygorskite in miocene rocks, Madrid Basin (Spain). **Clays and Clay Minerals**, v. 52, n. 4, p. 484-494, Aug. 2004.

GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste, 1986.

GOTOH, T.; MATSUSHIMA, K.; KIKUCHI, K. I. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. **Chemosphere**, v. 55, p. 57-64, 2004

GRIM, R.E. **Recent developments in clay mineral technology**. Clay and Laterite Genesis, p.191, AIMME, New York, 1953

GUERRA D. L.; AIROLD C., LEMOS V. P., Angélica R.S., Viana R.R. **Aplicação de Al-PILC na adsorção de Cu²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺ utilizando modelos físico-químicos de adsorção**. Eclet. Quím., vol.32, nº3, p.51-60, 2007

GUERRA D.L., AIROLDI C., LEMOS V.P. VIANA R.R. Desempenho de argila montmorilonita modificada no processo de adsorção de mercúrio e estudos de termodinâmica, **Inorganic Chemistry Communications**, Vol. 11, Fac. 1, pp.20-23, Amsterdam, Holanda, 2008

GUGGENHEIM, S; KREKELER, M. P. S. 2011. The structures and microtextures of palygorskite – sepiolite group minerals. In Galán, E., Singer, A. **Developments in Clay Science - Volume 3. Developments in Palygorskite – Sepiolite Research**. 3-32.

GUPTA, V. K.; SHARMA, S. **Removal of zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash – a low cost adsorbent**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 42, p. 6619-6624, 2003.

GUSTIN, M.S., LINDBERG, S.E., AUSTIN, K., COOLBAUGH, M., VETTE, A. & ZHANG, H. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. **Science of the Total Environment** 259, 61-71, 2000

HEIVILIN, F. G.e MURRAY, H. H. **Hormites: Palygorskite (Attapulgit) and Sepiolite**. In: **Industrial Minerals and Rocks**, p.249-254, 6th Edition, Donald D. Carr, Senior Editor, 1994

HUGGINS, C. W.; DENNY, M. V.; SHELL, H. R. **Properties of polygorskite, an Asbestiform mineral**. Washington, Bureau of Mines (Report of Investigations, no 6071), 1962.

IONASHIRO, M. G.: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004, p. 82.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, p. 734-738, 2004.

LACERDA, L.D e MALM, O. **Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos brasileiros: uma análise das áreas críticas**. Estudos Avançados (USP) 22: 173-190, 2008

LUNA, F. J., SCHUCHARDT, V., 1999. **Argilas pilarizadas- uma introdução**. Quim. Nova , v. 22, p. 104

LUZ, A.B., ALMEIDA, S.L.M., RAMOS, L.T.S. **Atalpigita e sepiolita, Rochas & minerais industriais: Usos e especificações**, p 201 a 205, CETEM, 2005

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. e RAMOS, L. T. S. **Estudos tecnológicos para aproveitamento da atalpigita de Guadalupe-PI**, Série Tecnologia Mineral no 42, CETEM, 43 p, Brasília, 1988

LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A. **Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios**, 5ª Edição – Cap. 16 - pág. 716, 2010

MEYER, K. Pelletizing of Iron Ore. 1ª Edição Düsseldorf, Alemanha: **Springer-Verlag Berlin**, p.44, 45, 139, 152, 301, 1980.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, p.256, 2004.

NAYAK, P. S., SINGH, B. K. **Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR**. Chemistry and Materials Science, v. 30, p. 235-238, 2007.

NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H.; McKAY, G. Equilibrium studies of the sorption of Cu (II) ions onto chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 255, p. 64-74, 2002.

NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive & Functional Polymers**, v. 50, p. 181-190, 2002.

OLIVEIRA, M.L.M. e AQUINO, J.A. “Amostragem”, In: Sampaio, J.A., França, S.C., Braga, P.F.A. (eds.), **Tratamento de Minérios Práticas Laboratoriais**, 1 ed., capítulo 1, Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, 2007.

ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; TUNALI, S.; AKAR, T.; KIRAN, I. **Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of Capsicum annum**. Journal of Hazardous Materials, v. 124, p. 200-208, 2005.

PAN, B., YUE, Q., REN, J., WANG, H., JIAN, L., ZHANG, J., YANG, S. **A study on attapulgite reinforced PA6 composites**. Polymer Testing, v. 25, p. 384-391, 2006

POPURI, S. R.; VIJAYA, Y.; BODDU, V. M.; ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 194-199, 2009.

PRASAD, M.; SAXENA, S.; AMRITPHALE, S. S. Adsorption models for sorption of lead and zinc on francolite mineral. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 105-111, 2002.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do Estudo da Área Superficial Específica e Porosidade do Estearato de Magnésio para o Setor Farmacêutico**. Monografia apresentada ao Curso de Pós-Graduação *Latu Sensu*. Rio de Janeiro, realizado pelo Instituto de Tecnologia em Fármacos (Farmanguinhos) da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ). Rio de Janeiro, 2013.

RODRIGUES, J.S; BARBOSA, A.C. **Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia**. Química Nova na escola, v. 12, 2000.

ROYER, B. 2008. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como biossorvente**. Tese de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, realizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2008

SAĚ, Y.; AKTAY, Y. Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus. **Biochemical Engineering Journal**, v. 12, p. 143-153, 2002.

SANTOS, P S, COELHO V. Argilas como catalisadores industriais - uma revisão – 1º parte - **Revista Brasileira de Eng. Química**, v. 11, p. 35-44, 1988.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas**. São Paulo: EdUSP, 1975.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blucher, 1989.

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

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, realizado pelo Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

SIMÕES K. M. et al., 2017. **Caracterização e beneficiamento da palygorskita do Piauí para futura aplicação como adsorvedor de chumbo e cádmio em efluentes sintéticos**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Rio de Janeiro, realizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2017.

SOUZA, J.A. **Caracterização de caulinita natural e quimicamente modificada com uréia e aplicação em processo de adsorção com metais pesados-Cinética e termodinâmica do processo**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiabá, 2008.

TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. **Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 1043-1051, 2008.

ÜNLÜ, N.; ERSOZ, M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymer sorbent from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 272-280, 2006.

VASCONCELOS, H. L.; CAMARGO, T. P.; GONÇALVES, N. S.; NEVES, A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper (II) ions adsorption. **Reactive & Functional Polymers**, v. 68, p. 572-579, 2008.

WANG, S., FENG, X., QIU, G., 2003. The study of mercury exchange rate between air and soil surface in Hongfeng reservoir region, Guizhou, PR China. **Journal de Physic IV** 107, 1357–1360.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R.. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. **Applied Clay Science**, v.49, p.255-261, 2010.

YARLAGADDA, P.S., MATSUMOTO, M.R., VANBENSCHOTEN, J.E., KATHURIA, A. **Characteristics of Heavy Metals in Contaminated Soils**. **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. *Journal of Environmental Engineering*, 121, 4: 276-286, 1995