



ALINE AUXILIADORA TIRELI

**PREPARAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS A BASE DE
ARGILA NATURAL PARA APLICAÇÃO COMO
ADSORVENTES NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**

LAVRAS-MG

2011

ALINE AUXILIADORA TIRELI

**PREPARAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS A BASE DE ARGILA NATURAL
PARA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES NA REMEDIAÇÃO
AMBIENTAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS - MG

2011

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Tireli, Aline Auxiliadora.

Preparação de novos materiais a base de argila natural para aplicação como adsorventes na remediação ambiental / Aline Auxiliadora Tireli. – Lavras : UFLA, 2011.

101 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Mario César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Descontaminação ambiental. 2. Argila pilarizada. 3. Metais pesados. 4. Corantes orgânicos. I. Universidade Federal de Lavras.
II. Título.

CDD – 541.33

ALINE AUXILIADORA TIRELI

**PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS A BASE DE ARGILA NATURAL
PARA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES NA REMEDIAÇÃO
AMBIENTAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 21 de fevereiro de 2011

Dr. Alexandre dos Santos Anastácio UFES

Dra. Zuy Maria Magriotis UFLA

Dr. Mário Cesar Guerreiro
Orientador

LAVRAS – MG

2011

A todos que participaram direta e indiretamente deste trabalho.

A toda minha família que sempre me apoiou em todas decisões: especialmente a minha mãe, que é meu maior exemplo de ser humano honesto, sincero e sereno, ao meu pai por todos ensinamentos, por ter me ensinado os princípios mais básicos e importantes na vida de uma pessoa como honestidade, dedicação e luta por aquilo que se deseja. Ao meu irmão, Lucas, pessoa essencial na minha vida, sendo um irmão maravilhoso, muito responsável, exemplar e por quem eu faria qualquer coisa...

AGRADECIMENTOS

À minha Mãe, por tudo. Que mesmo não sabendo exatamente o que está acontecendo, sabe exatamente como me acalmar, me ajudar e me direcionar a decisão correta. Por todo amor, pelo carinho, por tudo!

Pai, por tudo que aprendi, por tudo que eu sei e por tudo que eu sou.

Lucas, meu irmão, que sempre me apoia nas decisões, me da força pra continuar lutando. Pela companhia, conversas, e por tantas outras coisas que nem caberiam numa página.

Aos membros da banca avaliadora, doutora Zuy Maria Magriotis e doutor Alexandre dos Santos Anastácio, pela disponibilidade e boa vontade em aceitar meu convite.

A minha amiga de todas horas Raphaela do Vale Baracho, pessoa maravilhosa, alegre, motivadora, a quem amo, que é para mim um exemplo de humildade, amor, carinho.

A minha amiga DeJane Santos Alves, por toda ajuda desde a monografia, por sua paciência e compreensão. Por tudo que me ensinou e ajudou na vida acadêmica. Boa parte do que está escrito aqui, aprendi com ela.

As amigas de república: Glasi e Flávia, pela paciência, amizade, compreensão e pelos ótimos momentos de alegria divididos na casa.

Aos colegas do laboratório: Paulize, Eliane, Cleiton, Dedé, Iara, Cris, Anelise, Guilherme, Adilson que sempre me ajudaram tanto. Estando todos sempre disponíveis para tirar qualquer dúvida, ajudar e ensinar. Muito obrigada a todos! Sem cada um de vocês este trabalho nunca teria se concluído.

Ao meu orientador Mário Guerreiro, pela chance de realizar o mestrado, por toda ajuda, disponibilidade, idéias, amizade, por tudo.

Ao professor Joaquim, Juliana, e Laís pela ajuda na elaboração do trabalho, pelas idéias e dicas, uso dos aparelhos do laboratório, e em especial a Laís, pela ideia inicial, pela disponibilidade em ajudar, paciência, pelas dicas e pela amizade.

Aos professores do departamento de Química, em especial o professor Teodorico pelos ensinamentos, pela confiança e oportunidade de lecionar e aprender muito durante a disciplina de fisico-química; as professoras Adelir e Zuy, pela disposição em ajudar, aos

professores Jonas e Luiz Carlos, por toda ajuda e todo tempo dispensado em bancas e também pelas dicas no trabalho.

Ao pessoal do laboratório de Análise Foliar, especialmente Marcelo e Wilsinho, pela ajuda na elaboração do trabalho, por toda ajuda e paciência. Em especial ao Marcelo, por acreditar nas minhas diluições, e me ajudar a realizar parte do trabalho.

Ao pessoal do laboratório: Silvânia, pela amizade, pela simpatia e sempre boa recepção durante os dias de trabalho. Joalis, por toda amizade, pelos cafézinho e conselhos na escadinha do bloco.

Ao pessoal do programa de Pós-Graduação, Mirian, Shirley e Angelita, por toda ajuda (que não foi pouca), pelos esclarecimentos, ajuda e amizade.

À CAPES pela bolsa concedida, foi muito bem utilizada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela oportunidade de executar este mestrado.

RESUMO GERAL

O desenvolvimento de novos materiais baseados em argila naturais para aplicação como adsorventes tem aumentado significativamente nos últimos anos. Neste trabalho uma montmorilonita foi modificada por duas diferentes rotas: 1) método convencional de troca catiônica com oligômero de ferro seguida de calcinação com fluxo de ar sintético (FePILC), e 2) modificação no tratamento térmico após o processo de troca, sendo calcinada em forno aberto (FeMAG). Os materiais foram caracterizados por meio de: difratometria de raios-X (DRX), redução a temperatura programada (TPR), análise termogravimétrica (TG), área superficial BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho (IV) e para a argila natural a análise química e determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) ainda para FeMAG a espectroscopia de absorção de raios-X (XANES). O potencial catalítico dos materiais foi avaliado por meio da decomposição de peróxido de hidrogênio em presença de água, e do corante azul de metileno, também foi realizado o teste de lixiviação. As argilas foram testadas quanto sua capacidade de remoção dos metais Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} e das moléculas modelo de corantes orgânicos, azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR). Um teste complementar de adsorção dos corantes foi realizado na presença de campo magnético, monitorado por UV-Vis e análise de carbono orgânico total (TOC). A argila FePILC apresentou espaçamento basal de 17,86 Å, um aumento em relação a argila natural, já FeMAG teve sua estrutura colapsada, e apresentou propriedades magnéticas comprovadas por atração com magneto permanente. O resultado do teste de decomposição de H_2O_2 mostrou que FeMAG e FePILC têm capacidade de decomposição maior que a argila natural. O teste de lixiviação confirma que não há saída da fase ativa e que a decomposição se processa em fase heterogênea. Na adsorção dos metais a argila natural e pilarizada apresentaram bons resultados de remoção destes contaminantes. A argila natural apresentou melhores resultados de adsorção para o cátion Pb^{2+} , e FePILC para Cr^{3+} , sendo que os valores de q_{max} para estes foram de 44,91 e 50,56 mgg^{-1} , respectivamente. Os resultados de adsorção dos corantes tiveram aumento significativo na presença de campo magnético para FeMAG, sendo que seu q_{max} aumentou de 258,42 $\text{mg}_{\text{de corante}}/\text{g}_{\text{de argila}}$ para o AM e 14,99 para o VR para 834,65 e 236,57 mgg^{-1} , respectivamente. Os resultados de TOC mostraram que o processo de adsorção removeu quase todo corante AM do meio aquoso para as três primeiras concentrações. Os testes de adsorção conduzidos sem a presença do campo resultaram em maiores capacidades de adsorção de AM para a argila natural e FeMAG. Para o VR o melhor resultado foi para FePILC atingindo valores de q_{max} de 151,31 mgg^{-1} . FePILC se mostrou como um promissor adsorvente de contaminantes metálicos, e FeMAG apresentou propriedade magnética e se sobressaiu nos testes de adsorção na presença de campo atingindo os maiores valores de remoção do corante AM em meio aquoso. Os materiais se mostraram como potenciais fontes de remoção, tanto de metais pesados quanto de corantes orgânicos.

Palavras-chave: Descontaminação ambiental. Argila pilarizada. Metais pesados. Corantes orgânicos.

GENERAL ABSTRACT

The development of new materials based on natural clay for application as adsorbents has increased significantly in recent years. This work a montmorillonite was modified by two different routes: 1) conventional method with oligomer cation exchange followed by calcination of iron with a synthetic air flow (FePILC), and 2) modification in the heat treatment after the exchange process, being calcinated an open hearth furnace (FeMAG). The materials were characterized by: X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), thermogravimetric (TG), BET surface area, scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (IR) and for the natural clay the chemical analysis and determination of cation exchange capacity (CEC) also for FeMAG, X-ray absorption spectroscopy (XAS) was used. The catalytic potential of the materials was evaluated by the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of water, and methylene blue dye. A leaching test was also performed. The clays were tested for their ability to remove metals Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} and the model molecules of the organic dyes, methylene blue (MB) and reactive red (RV). A complementary test for dye adsorption was performed in the presence of a magnetic field, monitored by UV-Vis and analysis of total organic carbon (TOC). Clay FePILC showed basal spacing of 17.86 Å, an increase over the natural clay. The FeMAG presented a collapsed structure and presented magnetic properties proven by attraction with a permanent magnet. The H_2O_2 decomposition test result showed that FeMAG and FePILC are capable of greater decomposition than the natural clay. The leaching test confirms that there is no exit from the active phase and that the decomposition proceeds in heterogeneous phase. In the adsorption of metals, the natural and pillared clay showed successful removal of these contaminants. The natural clay showed a better adsorption for the cation Pb^{2+} , and FePILC for Cr^{3+} , and the q_{max} values for these were 44.91 and 50.56 mg g^{-1} , respectively. The dye adsorption results showed a significant increase in the presence of magnetic field for FeMAG, and its q_{max} increased from 258.42 $\text{mg dye} / \text{g}_{\text{clay}}$ for MB and 14.99 for RV mg g^{-1} to 834.65 and 236.57, respectively. The results showed that the TOC adsorption process removed nearly all MB dye from the aqueous medium for the first three concentrations. The adsorption tests conducted without the presence of the field resulted in higher adsorption capacities of natural clay for MB and FeMAG. For the VR the best result was for FePILC, reaching values q_{max} of 151.31 mg g^{-1} . FePILC was shown as a promising adsorbent for metal contaminants, and FeMAG presented magnetic properties and has excelled in adsorption tests in the presence of the field reaching the highest values of the MB dye removal in aqueous medium. The materials were shown as potential removal sources for both heavy metals and organic dyes.

Keywords: environmental decontamination. Pillared clay. Heavy metals. Organic dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Grupo tetraédrico de um argilomineral genérico (a); Modelo esquemático de uma lâmina tetraédrica (b); Grupo octaédrico de um argilomineral (c); e Modelo esquemático de uma lâmina octaédrica (d).....	18
Figura 2	Representação esquemática de um argilomineral genérico com arranjo 1:1 (a); e arranjo esquemático de um argilomineral genérico com arranjo 2:1 (b).....	19
Figura 3	Estrutura cristalográfica da montmorilonita.....	20
Figura 4	Representação esquemática do processo de pilarização com o íon de Keggin.....	25
Figura 5	Estrutura proposta para o íon de Keggin.....	25
Figura 6	Formação do complexo-pilar por intercâmbio seguido de coordenação.....	25
Figura 7	Tipos de isotermas de adsorção de nitrogênio.....	30
Figura 8	Estrutura representativa da molécula modelo de corante catiônico o azul de metileno.....	37
Figura 9	Estrutura representativa da molécula modelo de corante catiônico o azul de metileno.....	38
Figura 10	Esquema das etapas de síntese do complexo de ferro.....	45
Figura 11	Dispositivo Indutor de Adsorção (DIA): (a) recipiente de polipropileno com água para resfriamento do sistema; (b) abertura para introdução da amostra; (c) fonte de alimentação e (d) multímetros para controle da corrente e tensão.....	52
Figura 12	Representação do sistema de monitoramento da formação de O ₂	53
Figura 13	Estrutura do oligômero acetato trinuclear de ferro III e legenda, proposta por Doff et al (1988).....	55
Figura 14	Micrografias das argilas: (a) natural, (b) pilarizada FePILC e (c) magnética FeMAG.....	65
Figura 15	Exemplo de interação metal-óxido de ferro que ocorre na estrutura da argila pilarizada.....	71
Figura 16	Esquema da estrutura de argilas pilarizadas com diferentes quantidades e distribuições de pilares.....	72
Figura 17	Imagens das soluções após contato com FeMAG por 24 horas. Comparação com as soluções padrão: (a) 25 ppm, (b) 50 ppm e (c) 100 ppm.....	78
Figura 18	(a) Aspecto da argila magnética (FeMAG) antes do processo de adsorção, (b) após o processo de adsorção da solução 25 ppm de AM e (c) atração pelo ímã do material contendo AM adsorvido.....	79
Figura 19	Esquema da adsorção reativa da molécula de azul de metileno (i) e esquema da regeneração dos sítios ativos do argilomineral (ii) propostos por Nogueira et al (2009).....	80

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Distribuição da produção de argila bentonítica no mundo em 2007.....	22
Gráfico 2	Espectro na região do infravermelho médio do oligômero de ferro.....	56
Gráfico 3	Análise termogravimétrica do complexo oligomérico de ferro e sua derivada.....	58
Gráfico 4	Difratogramas de raios-X das argilas: (a) SGA natural e (b) magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC).....	59
Gráfico 5	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para: (a) argila natural e (b) argilas magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC).....	60
Gráfico 6	Perfis de redução a temperatura programada para as argilas: natural, magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC).....	60
Gráfico 7	Espectros de infravermelho para: argila natural, magnética e modificada.....	63
Gráfico 8	Análise termogravimétrica das argilas: natural, magnética e pilarizada.....	64
Gráfico 9	Espectro de absorção de raios-X (XANES), monitoramento in situ da argila magnética (FeMAG) na borda do ferro.....	65
Gráfico 10	Isotermas de adsorção dos metais cádmio, cromo, chumbo e zinco, em pH 7, para as argilas natural, magnética e pilarizada.....	70
Gráfico 11	Isotermas de adsorção das moléculas azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR) na argila natural, pilarizada (FePILC) e magnética (FeMAG).....	74
Gráfico 12	Isotermas de adsorção de azul de metileno e vermelho reativo empregando FeMAG como adsorvente na presença de campo magnético.....	78
Gráfico 13	Porcentagens de remoção do azul de metileno determinados por meio de: UV-Visível e Carbono orgânico total (TOC).....	80
Gráfico 14	Cinética de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR) nas argilas natural, magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC).....	82
Gráfico 15	Decomposição do peróxido de hidrogênio das argilas natural, magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC), na presença de água e azul de metileno (AM).....	84
Gráfico 16	Teste de lixiviação na decomposição de peróxido de hidrogênio, em meio aquoso, para argila magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC).....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação sistemática de alguns argilominerais.....	19
Tabela 2	Produção mundial de bentonita no mundo.....	21
Tabela 3	Capacidade de troca catiônica (CTC) de alguns argilominerais, determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio.....	22
Tabela 4	Espaços basais de argilas naturais e argilas pilarizadas.....	29
Tabela 5	Classificação de poros de acordo com o diâmetro, sistema IUPAC.....	31
Tabela 6	Resultado de pesquisa em quatro bases de dados de patentes e artigos utilizando como palavras-chave argila ou argilas e ‘clay’ e ‘pillared clay’, evidenciando o grande número de publicações e patentes envolvendo estes materiais.....	32
Tabela 7	Exemplos de processos industriais que utilizam íons de metais pesados.....	39
Tabela 8	Processos físico-químicos dados ao tratamento de efluentes (CLARISSE et al, 1999).....	41
Tabela 9	Tabela 9 Comprimentos de onda em nanômetros, recomendados para cada metal, respeitando a faixa de concentração trabalhada.....	50
Tabela 10	Identificação das principais bandas características encontradas para o complexo oligomérico de ferro.....	57
Tabela 11	Parâmetros da caracterização textural das argilas natural, pilarizada e modificada com ferro.....	60
Tabela 12	Análise química da argila SGA natural.....	64
Tabela 13	Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção dos cátions Cd^{2+} e Zn^{2+} em argila natural, com diferentes valores de pH e temperatura de $25\pm 2^{\circ}C$	67
Tabela 14	Valores da constante R_L , calculado para os valores obtidos na adsorção segundo o modelo de Langmuir, em diferentes pH's, concentrações e no tempo fixo de 24 horas de contato.....	69
Tabela 15	Valores de adsorção do cátion Cd^{2+} na temperatura de $25\pm 2^{\circ}C$ e diferentes tempos de contato com a argila natural.....	70
Tabela 16	Valores das constantes de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotermas de adsorção dos metais: cádmio, cromo, chumbo e zinco, para as argilas natural, magnética e pilarizada.....	72
Tabela 17	Valores da constante R_L , calculado para os valores obtidos na adsorção segundo o modelo de Langmuir, das argilas com os cátions metálicos.....	73
Tabela 18	Parâmetros de Langmuir e Freundlich calculados para adsorção das moléculas azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR) na argila natural, magnética e pilarizada.....	75
Tabela 19	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção das moléculas azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR) na presença de campo magnético com a argila magnética (FeMAG).....	79

LISTA DE ABREVIATURAS

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemist
FePILC	Argila pilarizada com ferro
FeMAG	Argila magnética
AM	Azul de Metileno
VR	Vermelho reativo
DRX	Difratometria de raios-X
TG	Análise termogravimétrica
IV	Espectroscopia na região do Infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TPR	Redução a temperatura programada
BET	Área superficial
TOC	Teor de carbono orgânico total
XANES	Espectroscopia de absorção de raios-X
CTC	Capacidade de troca catiônica
PCZ	Ponto de carga zero
DIA	Dispositivo indutor de adsorção
q_{\max}	Capacidade máxima de adsorção
C_{eq}	Concentração do adsorvato no equilíbrio
q_{eq}	Quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente
K_L	Coefficiente de adsorção de Langmuir
K_F	Coefficiente de adsorção de Freundlich
N	Coefficiente de Freundlich
R^2	Coefficiente de correlação
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Argilas.....	18
2.1.1	Estrutura e classificação dos argilominerais	18
2.1.2	Argilas Bentoníticas.....	21
2.1.2.1	Panorama mundial	22
2.1.2.2	Situação atual no Brasil	23
2.1.3	Modificações em argilominerais	23
2.1.3.1	Ativação ácida.....	24
2.1.3.2	Processo de intercalação	25
2.1.3.3	Processo de pilarização	25
2.1.4	Caracterização dos argilominerais: natural e modificados	27
2.1.4.1	Análise Química	28
2.1.4.2	Difratometria de raios-X.....	29
2.1.4.3	Análise Textural.....	30
2.1.4.4	Análise Térmica.....	32
2.1.4.5	Espectrometria na Região do Infravermelho	33
2.2	Emprego e utilização das argilas pilarizadas	33
2.2.1	Utilização em reações de catálise	34
2.2.2	Argilas pilarizadas como adsorventes.....	35
2.3	Substâncias contaminantes do meio ambiente.....	37
2.3.1	Efluentes têxteis.....	38
2.3.1.1	Azul de metileno.....	38
2.3.1.2	Vermelho reativo	39
2.3.1.3	Tratamentos de efluentes têxteis.....	39
2.3.2	Metais pesados.....	40
2.3.2.1	Tratamento de efluentes contendo metais pesados	41
2.4	O processo de adsorção.....	42
2.4.1	Modelo de adsorção de Langmuir.....	43
2.4.2	Modelo de adsorção de Freundlich.....	44
2.5	Reciclagem e reutilização de argilas.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	Síntese do complexo metálico de ferro.....	46
3.2	Preparação dos materiais	46
3.3	Caracterizações	47
3.3.1	Caracterização do complexo metálico de ferro.....	47
3.3.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho	47
3.3.1.2	Análise Térmica.....	47
3.3.2	Caracterização das argilas.....	48
3.3.2.1	Difratometria de raios-X (método do pó)	48
3.3.2.2	Área superficial BET e distribuição de poros	48
3.3.2.3	Redução à temperatura programada (TPR).....	48
3.3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho	48
3.3.2.5	Análise Térmica.....	48
3.3.2.6	Análise química e capacidade de troca catiônica.....	49
3.3.2.7	Espectroscopia de absorção de raios-X (XANES).....	49
3.3.2.8	Microscopia eletrônica de varredura.....	49
3.4	Testes de adsorção	50

3.4.1	Estudo da adsorção dos metais	50
3.4.1	Estudo da adsorção dos corantes.....	51
3.4.1.1	Estudo da influência do campo magnético na adsorção dos corantes.....	52
3.4.1.2	Cinética de adsorção dos corantes	53
3.5	Testes catalíticos	54
3.5.1	Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio	54
3.5.2	Teste de lixiviação	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	Caracterizações	55
4.1.1	Caracterização do complexo metálico de ferro.....	55
4.1.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho	56
4.1.1.2	Análise Térmica.....	57
4.1.2.1	Difratometria de raios-X.....	58
4.1.2.2	Área superficial BET e distribuição de poros	59
4.1.2.3	Redução à temperatura programada (TPR).....	61
4.1.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho	62
4.1.2.5	Análise Térmica	63
4.1.2.6	Análise química e capacidade de troca catiônica.....	64
4.1.2.7	Espectroscopia de absorção de raios-X (XANES).....	65
4.1.2.8	Microscopia eletrônica de varredura.....	66
4.2	Testes de adsorção	67
4.2.1	Adsorção dos metais	67
4.2.2	Adsorção dos corantes	74
4.2.2.1	Estudo da influência do campo magnético na adsorção dos corantes.....	77
4.2.2.2	Cinética de adsorção dos corantes	82
4.3	Testes catalíticos	83
4.3.1	Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio	83
4.3.2	Teste de lixiviação	84
5	CONCLUSÃO	86
	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	88

1 INTRODUÇÃO

Argilas têm sido utilizadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas; na medicina popular, e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). As argilas pilarizadas, também citadas pela sigla PILC's (Pillared InterLayered Clays), têm alcançado um considerável interesse no seu uso como catalisadores e adsorventes nos últimos anos (GIL et al, 2010). A bibliografia contendo a obtenção e aplicação destes materiais é muito extensa, sendo possível encontrar diversos artigos e patentes que cobrem vários aspectos do tema na literatura recente. As argilas pilarizadas já foram descritas como adsorventes para pesticidas (KONSTANTINO et al, 2000), metais pesados (GUERRA et al, 2008; OLIVEIRA et al, 2003; KUBILAY et al, 2007), compostos orgânicos (YU e YANG, 2010), entre outros; em processos de clareamento na indústria têxtil e remediação de solos (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009); no campo da catálise apresentam vasta aplicação como: fotodegradação de corantes e compostos nitrofenólicos (ZHANG et al, 2010), oxidação fotocatalítica de azul de metileno (AWATE & SUZUKI, 2001), na oxidação do tolueno para tratamento de água (BANKOVIC et al, 2009), produção de biodiesel tanto por esterificação de ácidos graxos quanto por transesterificação de óleos vegetais (REZENDE, 2006), catalisadores do tipo Fenton heterogêneo para degradação do ácido cinâmico (TABET et al, 2006), redução catalítica seletiva de NO a N₂ (DORADO et al, 2010), dentre várias outras atividades citadas na literatura para estes materiais.

O conceito de transformar um sólido lamelar em uma estrutura porosa pela inserção de moléculas volumosas entre as lamelas de uma esmectita natural foi descrito pela primeira vez por Barrer em 1955 (BARRER e MACLEOD, 1955). De fato, o conceito de argilas pilarizadas foi introduzido por volta de 1979, uma vez que o desenvolvimento da química das zeólitas ainda era insipiente para a resolução do problema do processamento do petróleo. Processos alternativos e mais econômicos passaram a ser de grande interesse para as refinarias. Dessa forma, diversos autores propuseram independentemente a primeira intercalação de poli-oxo-cátions de alumínio com argilas. Os materiais obtidos tiveram como características marcantes: alta área superficial, estabilidade térmica e poros mais largos (BRINDLEY e SEMPELS, 1977; LAHAV et al, 1978; VAUGHAN et al, 1979).

As argilas podem ser encontradas em quase todos os tipos de solo e também encontradas em estado puro em depósitos minerais, apresentam comportamento plástico depois de serem pulverizadas e umedecidas, se forem secas apresentam alta rigidez e se queimadas em elevadas temperaturas adquirem dureza semelhante ao aço (SOUZA, 1989; LUNA e SCHUCHARDT, 1999; GRIM, 1968).

As argilas naturais possuem baixa capacidade para reações catalíticas, porém, as propriedades estruturais destes materiais podem ser modificadas por métodos simples como: pilarização, intercalação, ativação ácida, entre outros produzindo materiais com alta acidez, alta área específica, alta porosidade e termicamente estáveis e outras características dependendo do processo empregado (MORONTA et al, 2002). A aplicação de argilas pilarizadas como adsorventes é sugerida pelo fato destes materiais apresentarem pilares que mantêm separadas as camadas de sua estrutura e propiciam que as dimensões de seus poros se tornem bem superiores às das zeólitas (AIROLDI e FARIA, 2000) e dos materiais de origem.

Sendo assim, com base nos problemas e nas motivações aqui apresentadas, a proposta central desta dissertação foi o desenvolvimento de novos materiais obtidos a partir de uma argila natural, de baixo custo e que pudesse ser empregado como adsorventes e/ou catalisadores na remoção de contaminantes do meio aquoso.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Argilas

A argila pode ser definida como uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo também conter minerais que não são argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, piritita, entre outros) matéria orgânica e outras impurezas. É caracterizada por possuir elevada fração de partículas com diâmetro inferior a 2 μm (micrometros), alta capacidade de troca de cátions, tornar-se plástica quando pulverizada e umedecida com água, após secagem é dura e rígida e se queimada com elevadas temperaturas (acima de 1000°C) adquire dureza semelhante ao aço. Quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio, entre outros (SANTOS, 1989). Uma classificação internacional dada 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, sendo que este último grupo é constituído de apenas dois argilominerais. Pode então, se considerar que a maior parte destes materiais é encontrada na natureza apresentando estrutura cristalina em camadas (AGUIAR et al, 2002). As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais.

2.1.1 Estrutura e classificação dos argilominerais

As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado). Os vértices dos grupos tetraédricos (Figura 1a) e octaédricos (Figura 1b) são compostos por átomos ou íons oxigênio e por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica.

Os grupos tetraédricos (Figura 1a) estão ligados entre si para formar camadas hexagonais contínuas (Figura 1c); os grupos octaédricos (Figura 1b) também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas (Figura 1d); essas camadas são

usualmente chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente (GOMES, 1986).

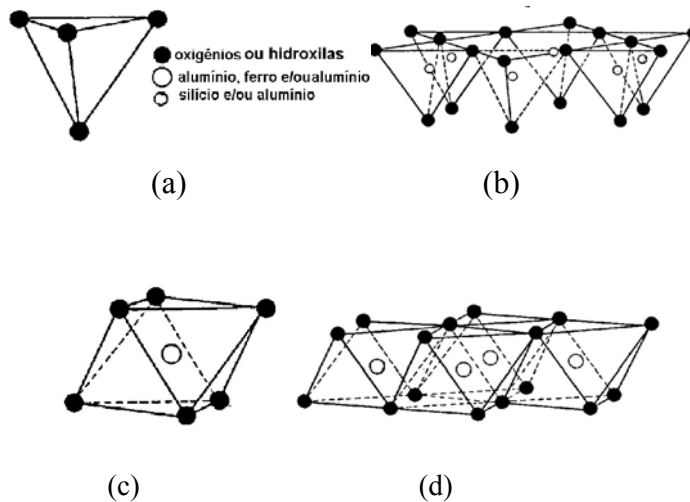


Figura 1 Grupo tetraédrico de um argilomineral genérico (a); Modelo esquemático de uma lâmina tetraédrica (b); Grupo octaédrico de um argilomineral (c); e Modelo esquemático de uma lâmina octaédrica (d).

As lâminas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1 (Figura 2a); b) camadas 2:1 (Figura 2b) e c) camadas 2:2 ou 2:1:1 (SANTOS, 1989). A nomenclatura 1:1 e 2:1 se refere ao número de folhas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral. Assim, o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1, o empilhamento de duas folhas tetraédricas e entre elas uma folha octaédrica forma uma camada 2:1.

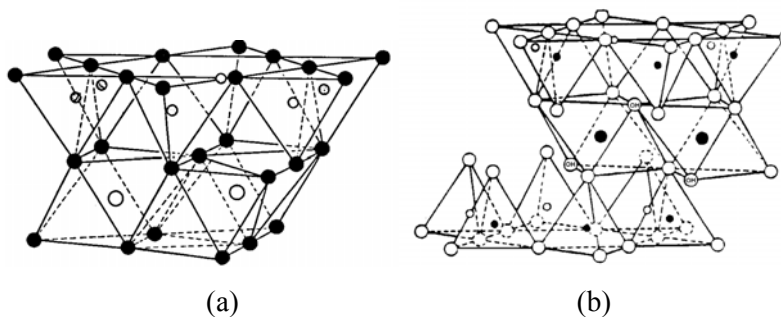


Figura 2 Representação esquemática de um argilomineral genérico com arranjo 1:1 (a); e arranjo esquemático de um argilomineral genérico com arranjo 2:1 (b).

Com a utilização de técnicas como difratometria de raios-x, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura entre outras é possível estudar a estrutura das argilas, identificando e classificando estes materiais quanto ao seu arranjo espacial. A maioria delas tem estrutura lamelar, existindo então subdivisões feitas em função de propriedades estruturais tais como: à distância interplanar basal; o grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária; a possibilidade de expansão das camadas basais pela introdução de moléculas polares e o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

Dessa forma, existem atualmente algumas principais subdivisões dentro do grupo dos argilominerais:

- a) grupo da caulinita;
- b) grupo da esmectita;
- c) grupo da vermiculita;
- d) grupo das micas hidratadas;

entre outros. Vale ressaltar a considerável abundância dos dois primeiros grupos. A tabela 1 apresenta a classificação sistemática de alguns grupos.

Tabela 1 Classificação sistemática de alguns argilominerais

Grupo	Arranjo das camadas	Exemplo de espécies
Esmectita	(2:1)	Montmorilonita $E^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
Caulinita	(1:1)	Caulinita: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Mica	(2:1)	Lepidolita $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
Vermiculita	(2:1)	Vermiculita $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$

Fonte: Adaptado de AGUIAR et al, 2002

Os argilominerais do grupo 2:1 diferem entre si principalmente pelos cátions intercalados, presentes entre as camadas de sua estrutura. Por exemplo, nas micas o

cátion mais frequente é o potássio, enquanto nas esmectitas existem diferentes cátions hidratados, sendo os dois mais comuns o sódio (Na^+) e o cálcio (Ca^{2+}).

Dentre as argilas, o grupo das esmectitas é particularmente importante. Sua principal representante é a montmorilonita (Figura 3).

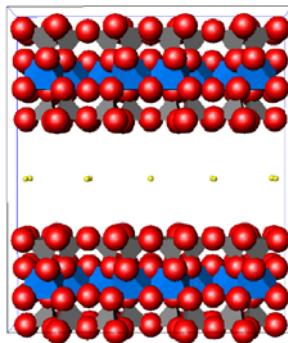


Figura 3 Estrutura cristalográfica da montmorilonita.

O espaçamento basal normalmente pode variar, de 10 a 20 Å, de acordo com o cátion trocável presente entre as lamelas da argila e/ou moléculas presentes.

2.1.2 Argilas Bentoníticas

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de taylorite, sugerindo em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada (DARLEY e GRAY, 1988). Bentonita é o nome genérico da argila composta essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico). Montmorilonita (também anteriormente denominada de esmectita) é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (SILVA e FERREIRA, 2008).

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível (BRINDLEY, 1955).

2.1.2.1 Panorama mundial

As reservas mundiais de bentonita, calculadas pela US Geological Survey em 2008, atingem o montante de 360 milhões de toneladas. Os Estados Unidos possuem mais de metade deste total, sendo também o principal produtor mundial de bentonita sódica (USGS, 2009).

Em 2007, conforme pode ser verificado na Tabela 2, a produção mundial de bentonita em 2007, foi da ordem de 15.700.000 toneladas, sendo os Estados Unidos o maior produtor com 5.070.000 t, o que representa cerca de 30% do total da produção mundial, seguido por China 20% e Grécia 7%.

Tabela 2 Produção mundial de bentonita no mundo

Produção de bentonita no mundo (toneladas)				
País	2004	2005	2006	2007
Brasil	432.224	459.679	419.214	329.647
EUA	4.060.000	4.710.000	4.940.000	5.070.000
China	2.250.000	2.300.000	3.200.000	3.200.000
Outros	6224067	4132791	3674786	4510353
Produção mundial total	13.300.000	14.400.000	14.800.000	15.700.000

Fonte: Ministério de Minas e Energia (MME), 2009.

Os Estados Unidos, em 2008, mantiveram a liderança com a mesma produção (USGS, 2009). O Brasil, com uma produção de 329.647 t em 2007, representou cerca de 2% mundial (Gráfico 1).

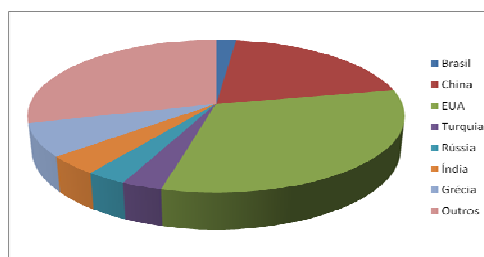


Gráfico 1 Distribuição da produção de argila bentonítica no mundo em 2007

2.1.2.2 Situação atual no Brasil

As principais jazidas de bentonita em operação no Brasil estão localizadas no município de Boa Vista, estado da Paraíba (PB). Existem outros depósitos de bentonita, no município de Vitória da Conquista, estado da Bahia, com aproveitamento econômico (Ministério de Minas e Energia, MME, 2009).

De acordo com o Sumário Mineral, 2008, as reservas oficiais medida e indicada brasileiras alcançam, respectivamente, 41,4 e 27,5 milhões de toneladas. O estado do Paraná tem a maior parcela das reservas medidas (38,6%), enquanto a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2%). No total (medida + indicada), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses, 24%.

2.1.3 Modificações em argilominerais

Variações na natureza química e estrutural entre as argilas proporcionam a estes materiais aplicações em diversos campos. As características de adsorção, bem como as propriedades coloidais e realógicas, podem ser otimizadas e ajustadas para atender as aplicações de interesse. Dentre as principais propriedades dos argilominerais que podem ser modificadas estão o aumento do espaço interlamelar e a capacidade de troca iônica, definida como a quantidade de íons, particularmente cátions, que estes podem trocar (AGUIAR et al, 2002). A tabela 3 apresenta valores típicos de capacidade de troca catiônica para alguns argilominerais.

Tabela 3 Capacidade de troca catiônica (CTC) de alguns argilominerais, determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio

Argilomineral	CTC (mmol de carga/ 100g da argila)
Caulinita	3-15
Clorita	10-40
Esmectita	80-150
Montmorilonita	70-200
Vermiculita	100-150

Fonte: adaptado AGUIAR et al, 2002.

Existem diversos métodos de se modificar um argilomineral como: reação de troca catiônica, recobrimento com ânions inorgânicos e orgânicos, inserção de

compostos orgânicos, reações com ácidos orgânicos e inorgânicos, pilarização, intercalação e tratamentos físicos como liofilização, ultra-som e plasma (BERGAYA e LAGALY, 2001), que será definido dependendo da aplicação que se deseja dar ao argilomineral modificado, pois proporcionam diferentes resultados. Os mais utilizados para este fim são os tratamentos com ácidos inorgânicos (H_2SO_4 e HCl), e os processos de intercalação e pilarização, descritos com maiores detalhes nos três próximos subitens:

2.1.3.1 Ativação ácida

As propriedades estruturais das argilas naturais podem ser modificadas pelos métodos de ativação ácida, produzindo materiais com áreas superficiais maiores que o material de partida, maior acidez, e também boa estabilidade térmica (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4), as variáveis envolvidas são tipo e concentração do ácido, tempo e temperatura de tratamento e de secagem do catalisador entre outros.

O efeito das concentrações de ácido clorídrico e sulfúrico no tratamento de uma argila bentonítica foi investigado por FOLETTO et al., 2001. Com base nos resultados fornecidos pela difratometria de raios-X e análise termogravimétrica, o estudo mostrou que o tratamento com ácido sulfúrico originou um produto com maior modificação estrutural comparado ao tratamento com ácido clorídrico, em iguais condições operacionais, e que a remoção dos cátions estruturais foi maior com o aumento da concentração de ácido utilizada.

O tratamento com ácido promove a troca iônica dos cátions interlamelares (Ca^{2+} ou Na^+) por H^+ o que faz com que os cátions das lamelas cristalinas, como o Al^{3+} das folhas octaédricas sejam retirados de suas posições na estrutura cristalina, deixando, porém os grupos SiO_4 intactos (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008). Este processo na maioria das vezes resulta num aumento da área superficial e da acidez das argilas naturais, já que proporciona a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas.

As principais aplicações das argilas ativadas por ácidos orgânicos, quase totalidade, são no refino (branqueamento ou descoramento) de óleos e gorduras comestíveis; sabões e sabonetes para toalete e usos específicos; na reciclagem de óleos

lubrificantes usados em motores à explosão e para purificação de óleos isolantes para transformadores e turbinas elétricas (COELHO et al, 2007).

2.1.3.2 Processo de intercalação

A obtenção de derivados das argilas minerais, pela incorporação de espécies orgânicas ou inorgânicas por meio de intercalação nas redes lamelares é possível e tem sido obtida com sucesso em argilominerais. Este processo permite a obtenção de uma nova classe de materiais com distribuição homogênea de poros e aumento de espaçamento basal, e, muitas vezes, de sua atividade catalítica (REZENDE, 2006; FERREIRA, 2008).

Durante a preparação de argilas intercaladas existem seis principais variáveis que devem ser levadas em consideração: a) basicidade da solução intercalante; b) concentrações do intercalante e do argilomineral; c) temperatura e o tempo de intercalação; d) composição química da rede cristalina da argila; e) tamanho médio de partícula em suspensão; e f) método de secagem do material resultante (REZENDE, 2006).

2.1.3.3 Processo de pilarização

O conceito de pilarizar um sólido lamelar como um meio de formar derivados microporosos (isto é, com diâmetro de poros menor que 2,0 nm) foi demonstrado em 1955 por Barrer, do Imperial College of Science and Technology, Londres. Ele substituiu o Na^+ em montmorilonitas sódicas pelo íon quaternário de amônio $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, sintetizando a montmorilonita-TMA com galerias entre os cátions quaternários de amônio (BARRER e MACLEOD, 1955).

O processo de pilarização (Figura 4) envolve a troca dos cátions presentes no espaço interlamelar por espécies oligoméricas que após calcinação criam estruturas porosas e rígidas dos respectivos óxidos metálicos. A presença desses pilares induz a importante mudança no seu comportamento químico.

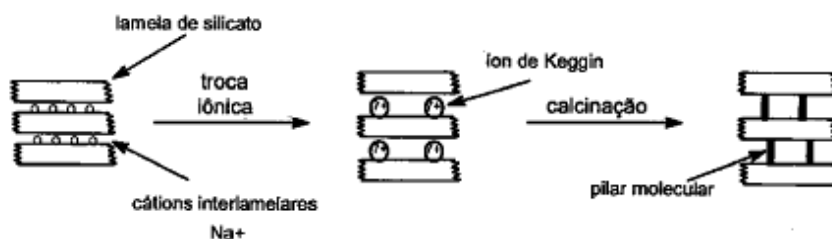


Figura 4 Representação esquemática do processo de pilarização com o íon de Keggin

Na figura 4, observa-se que a pilarização foi realizada com o íon de Keggin (Figura 5) normalmente representado por Al_{13} , amplamente estudado e utilizado (LEITE et al, 2000; VAUGHAN et al, 1979). Mas a pilarização também pode ser feita com outros poli-hidroxi-cátions de outros compostos como gálio, cromo, zircônio, ferro, titânio, nióbio, tântalo, vanádio, cobre, podendo inclusive ser sintetizados compostos contendo pilares com óxidos mistos. Nesse sentido foram obtidos com sucesso por Bancovic e colaboradores (2009) argilas com pilares mistos de alumínio e cobre. O processo sempre envolve a formação de um oligômero (complexo metálico) do composto que se deseja pilarizar. Na Figura 5 está representada a estrutura do oligômero de alumínio, o íon de Keggin os círculos maiores são átomos de Alumínio e os menores átomos de oxigênio.

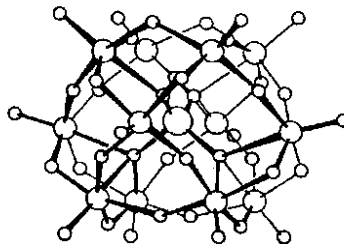


Figura 5 Estrutura proposta para o íon de Keggin

Após a intercalação, o espaçamento interlamelar aumenta consideravelmente e, após a calcinação, na qual as espécies intercalantes são transformadas em óxidos (Figura 6), o espaço diminui um pouco. Obtêm-se assim materiais que apresentam uma porosidade permanente, com maioria de microporos (poros com diâmetro inferior a 20 Å), embora também possam ser obtidos materiais com mesoporosidade (diâmetro ente 20 e 50 Å) (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

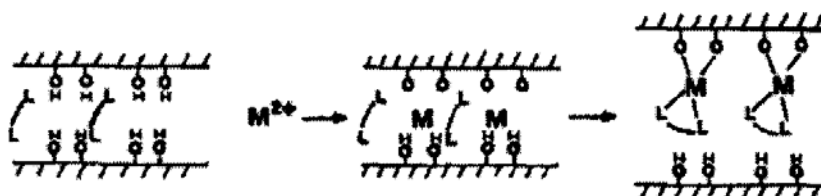


Figura 6 Formação do complexo-pilar por intercâmbio seguido de coordenação

A acidez das argilas pilarizadas é um fator muito importante a ser considerado para a sua aplicação catalítica. Então deve se atentar muito bem para escolha da argila de partida e o tipo de pilar a ser preparado para que o resultado final seja uma argila pilarizada útil para o fim em que este catalisador será empregado (DING et al, 2001). A acidez de Brønsted é muito verificada nas argilas e devida principalmente à substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nas folhas tetraédricas, já a acidez de Lewis é derivada principalmente do pilar de óxido metálico (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

2.1.4 Caracterização dos argilominerais: natural e modificados

Existem várias técnicas que podem ser empregadas para identificação de um argilomineral presente em uma argila assim como para a caracterização de catalisadores obtidos como resultado da modificação estrutural do argilomineral. Dentre as técnicas possíveis para caracterização destes materiais estão (GIL et al, 2010):

- a) Análise química por via úmida e por fluorescência de raios-X;
- b) Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC);
- c) Análise térmica gravimétrica e diferencial (TG e DTA);
- d) Determinação do espaçamento interlamelar e composição mineralógica por difração de raios-X (DRX);
- e) Análise textural: área específica e porosidade por adsorção/dessorção de N_2 ;
- f) Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{27}Al e ^{29}Si ;
- g) Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- h) Avaliação de sítios ácidos com adsorção de piridina, por FTIR;
- i) Avaliação da acidez/basicidade por reação com 2-propanol;
- j) Redução a temperatura programada (TPR);
- l) Espectroscopia Mössbauer;
- m) Espectroscopia de ultravioleta-visível.

Essas técnicas podem ser empregadas na caracterização de argilas, tanto em sua forma natural, quanto após os diversos processos de modificação que podem ser aplicados a estes materiais. Algumas delas somente serão importantes dependendo do processo de modificação empregado na argila, por exemplo, o perfil de TPR só trará informações relevantes quando o material tiver sido pilarizado/modificado por cátions

redutíveis, como Fe^{3+} e Cr^{3+} , já a espectroscopia Mössbauer tem sido utilizada somente no caso de materiais pilarizados com ferro ou estanho (GIL et al, 2010). Em termos gerais as argilas devem ser caracterizadas por procedimentos mínimos (SCHOONHEYDT et al, 1999; ROUQUEROL et al, 1994) citados por diversos autores como os principais, sendo eles:

- a) espaçamento basal: medida do espaço presente entre as lamelas por meio da DRX em que é observada a reflexão relativa ao espaço basal (d_{001}),
- b) porosidade e área superficial específica, obtidas por meio da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e cálculos matemáticos.

Algumas destas técnicas, sua importância e a maneira como são realizadas são descritas mais detalhadamente nos subitens seguintes:

2.1.4.1 Análise Química

A análise química resulta em valiosas informações sobre a composição química da argila, mas não são suficientes para a caracterização estrutural do argilomineral (REZENDE, 2006).

No que se refere à argila que foi submetida a tratamentos ácidos, a análise química se torna indispensável, uma vez que este tratamento ocasiona na maioria das vezes a lixiviação de cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e Fe^{3+} . Sendo assim a análise química permite avaliar a extensão das mudanças ocorridas na argila pelo processo de modificação empregado acompanhando a saída destes cátions. De acordo com BREEN e colaboradores (1997), quanto mais agressivo for o tratamento ácido, maior será o grau de retirada dos cátions estruturais.

A análise química é obtida por meio da espectroscopia de absorção atômica (AAS) ou então, pela espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e reporta à quantidade, normalmente expressa em porcentagem, dos óxidos presentes na argila.

Como exemplo os resultados obtidos por Mojovic e colaboradores (2009). Estes autores determinaram a porcentagem dos óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO , CaO , MgO , Na_2O e K_2O , em amostras de argila natural, pilarizada com alumínio e com pilares mistos de alumínio e cobre, verificando a variação destes componentes após o processo de pilarização. Os autores verificaram a variação dos componentes da argila e

observaram que o teor de Al_2O_3 teve um aumento significativo, além da diminuição no teor de CaO e Na_2O , a qual eles relacionaram ao processo de pilarização.

2.1.4.2 Difractometria de raios-X

Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios-X torna-se muito indicada. É o emprego dela, que permite a identificação rápida dos minerais comumente presentes em materiais argilosos (ALBERS et al, 2002), como por exemplo, o quartzo, feldspato e outros são facilmente detectados.

Para a classificação dos argilominerais nos grupos principais é necessário o conhecimento da distância interplanar basal. A classificação é feita com base nas reflexões basais d_{001} e os argilominerais naturais podem ser divididos nos seguintes grupos:

- a) grupo de 7,0 Å;
- b) grupo de 9,3 Å;
- c) grupo de 10-11 Å;
- d) grupo de 12-15 Å;
- e) minerais com distâncias interplanares longas e
- f) misturas de grupos (SANTOS, 1989).

Para a determinação da distância entre planos em um material cristalino é empregada a lei de Bragg (Equação 1):

$$d \cdot 2 \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Em que d é o espaço basal a ser calculado, θ é o ângulo referente à reflexão da camada do argilomineral, n é um número natural ($n = 1, 2, 3 \dots$) e λ é o comprimento de onda referente ao anticátodo que foi utilizado na análise de difratometria de raios-X, sendo os mais comuns o anticátodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$) e o de cobalto ($\lambda = 1,789 \text{ nm}$), com esses dados é possível determinar o espaçamento basal (d) tanto da argila natural, quanto do material quimicamente modificado por quaisquer processos. Sabendo a medida exata do espaçamento basal inicial, da argila natural, pode-se medir a variação após modificação química, sabendo o quanto o espaço interlamelar aumentou,

diminuiu, ou mesmo se houve o colapso da estrutura lamelar inicial, este evidenciado pela presença de uma reflexão de pouca intensidade e com valor de espaço basal variando entre 8 e 10 Å (PERGHER et al, 1999)

É importante ressaltar que, enquanto a intercalação aumenta consideravelmente o espaço basal da argila natural, a calcinação, após o processo de intercalação, reduz o espaço interlamelar na faixa de aproximadamente 1 a 2 Å. Esta redução é atribuída à remoção de hidroxilas (ALBERS et al, 2002).

Numa esmectita natural, por exemplo, a espessura de uma camada normalmente é igual a 9,6 Å sem a presença de água. Tipicamente, vários picos são encontrados no difratograma de uma argila, por exemplo, as reflexões basais, que podem variar de acordo com o número de monocamadas de água presentes (Tabela 4) e também reflexões relativas aos minerais presentes no argilomineral, como quartzo, feldspato e outros.

Tabela 4 Espaços basais de argilas naturais e argilas pilarizadas

Argila genérica	Espaço basal comum (Å)
Desidratada	9,6
Com uma monocamada de água	12,5
Com duas monocamadas de água	15-15,5
Com três monocamadas de água	18
Pilarizada e calcinada	18-19

(Fonte Luna e Schuchardt, 1999).

No que diz respeito ao preparo de catalisadores, adsorventes ou suportes a partir de argilas, a análise da variação no espaço interlamelar é fundamental, uma vez que o sucesso dos processos de intercalação e pilarização, por exemplo, é verificado pela determinação da variação do espaçamento interlamelar.

2.1.4.3 Análise Textural

A acessibilidade dos reagentes aos sítios é fundamental para seleção de materiais sólidos a serem empregados como catalisadores heterogêneos ou adsorventes. A análise das propriedades texturais é de extrema importância e as mais

relevantes são: área superficial, volume de poros (microporos e volume total) e distribuição de poros.

A avaliação textural é feita por meio das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio. A forma da isoterma revela a estrutura de poros do adsorvente (DOAN et al, 2001). As isotermas de adsorção têm formas correspondentes a um dos seis tipos mostrados na Figura 7.

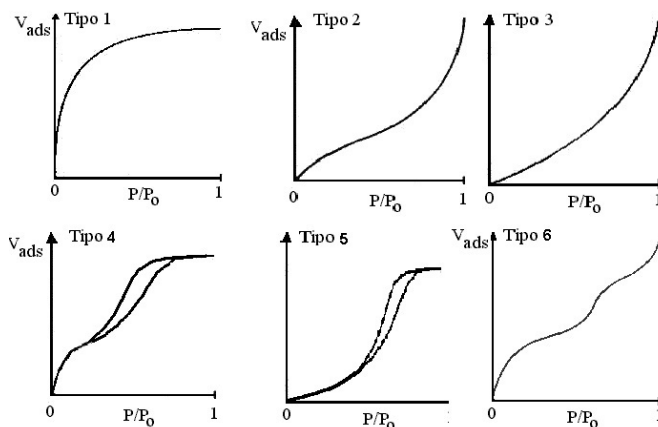


Figura 7 Tipos de isotermas de adsorção de nitrogênio

O cálculo da área superficial é realizado normalmente por dois tipos de cálculos, são estes: o BET (Brunauer, Emmett e Teller), desenvolvido para multicamadas independentes e imóveis; e o modelo de Langmuir, desenvolvido para monocamadas, sendo que o primeiro modelo é o mais empregado para avaliar os resultados (MEZZARI, 2002). O modelo BET é descrito pela equação 2:

$$q_s = V q_m \cdot b \cdot \frac{C_{eq}}{C_s - C_{eq}} \cdot \left[1 - \frac{(b-1) C_{eq}}{C_s} \right] \quad (2)$$

Na equação BET (Equação 2), q_{eq} é capacidade máxima de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio, q_m é a capacidade máxima de adsorção, b está relacionado à saturação em todas as camadas, C_{eq} é a concentração de equilíbrio no fluido e C_s é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas (CIOLA, 1981).

O tamanho médio e a distribuição de tamanho de poros são comumente determinados pelo modelo de BJH (Barrett, Joyner e Halenda). É um modelo aplicável

na faixa de dessorção de pressão relativa de 0,3 até 1. O volume de microporos é estimado a partir do modelo *t-plot* e a forma dos poros são estimadas a partir da forma do *loop* de histerese na isoterma. Uma vez determinado o tamanho médio dos poros presentes no material, estes podem ser classificados de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 Classificação de poros de acordo com o diâmetro, sistema IUPAC

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporos	0 ~ 20
Mesoporos	20~ 500
Macroporos	500 ~ 75000
Megaporos	> 75000

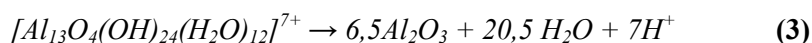
2.1.4.4 Análise Térmica

Segundo Pimentel e Arbilla (1999) por meio da análise térmica é possível mensurar propriedades como estabilidade térmica, calor específico, dentre outras.

As técnicas clássicas para o estudo do comportamento térmico de argilas, especificamente, são as análises térmicas gravimétricas (ATG) e diferenciais (ATD), e a calorimetria de varredura diferencial (DSC). Apesar de importantes, os termogramas dos argilominerais não são suficientes, quando utilizados isoladamente.

A primeira argila pilarizada sintetizada não podia ser aquecida acima de 250°C, que era a temperatura de decomposição dos pilares moleculares do íon quaternário de amônio (R_4N^+) utilizado no processo de pilarização. O uso de polioxocátions, que não contêm ligações C-C, fez com que a resistência térmica fosse elevada a 500 °C. Estabilidade térmica e hidrotérmica são muito importantes de se considerar quando o catalisador for empregado para o craqueamento (LUNA & SCHUCHARDT, 1999).

Como já citado, a temperatura de calcinação e a rampa de aquecimento são as peças chave no processo de pilarização, pois é quando as espécies metaestáveis dos polioxocátions se transformam nos pilares moleculares estáveis que se ligam permanentemente às camadas do argilomineral. Como descrito por GIL e colaboradores (2010), pode se fazer uma aproximação dizendo que os polioxocátions se ligam a estrutura da argila por um processo simples que é a desidratação do oligômero, como por exemplo, na formação de uma argila pilarizada com alumínio, a desidratação do íon de Keggin é descrita pela equação 3:



Esta equação é uma aproximação do que acontece ao material durante o processo de pilarização e pode ser considerada também para a desidratação dos oligômeros na formação de argilas pilarizadas com gálio $[Ga_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, titânio $[(TiO)_8(H_2O)_{12}]^{4+}$, zircônio $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, entre outras.

2.1.4.5 Espectrometria na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho tem sido relatada para caracterização de argilas pilarizadas. Vicente e colaboradores citaram a caracterização de saponitas pilarizadas com esta técnica (VICENTE e LAMBERT, 2001; VICENTE et al, 2004).

É possível utilizar técnicas de infravermelho de duas maneiras na caracterização de argilas pilarizadas. Uma delas obtendo informações sobre a estrutura das lamelas e a outra caracterizando os sítios ácidos normalmente gerados com o processo de pilarização (LUNA & SCHUCHARDT, 1999). Por meio dos espectros de infravermelho é possível obter informações como identificação, quantificação, aspectos estruturais dos materiais, a natureza das substituições isomórficas, a presença ou não de impurezas cristalinas.

Na maioria dos casos a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostra bandas de absorção bem características da estrutura das argilas, como vibrações de deformações Si-O e Al-OH, como descrito por Tyagi e colaboradores (2006) e Nogueira e colaboradores (2009).

2.2 Emprego e utilização das argilas pilarizadas

Um levantamento de trabalhos científicos e patentes foi realizado recentemente nas bases de dados da Web of Science[®], Scopus[®], Espacenet e INPI[®]. Na base de dados Scopus o resultado foi de 103.252 artigos dos quais 2.790 eram de autores brasileiros além das 2.484 patentes encontradas, dentre as quais 335 foram desenvolvidas por pesquisadores do nosso país. O resultado final da busca pode ser mais bem observado na tabela 6.

Tabela 6 Resultado de pesquisa em quatro bases de dados de patentes e artigos utilizando como palavras-chave argila ou argilas e 'clay' e 'pillared clay', evidenciando o grande número de publicações e patentes envolvendo estes materiais

Base de dados	Palavra-chave	Patentes	Artigos
INPI	Argila (s)	228	-
Espacenet	Clay (s)	50.998	-
Scopus	Clay (s) and Pillared	2.484	103.252
Web of Science	Clay (s) and Pillared	-	50.173

A observação dos resultados deixa clara a participação relevante dos pesquisadores acadêmicos brasileiros e a necessidade do nosso país em continuar fomentando pesquisas que envolvam o desenvolvimento desses materiais, dada a grande disponibilidade do material de partida no Brasil.

2.2.1 Utilização em reações de catálise

Dentre todos catalisadores, os heterogêneos merecem destaque, pois apresentam diversas vantagens sobre os homogêneos. O maior exemplo é a reutilização e recuperação por meio de processos simples como a filtração. A argila é particularmente um catalisador heterogêneo que desperta grande interesse, uma vez que é considerada bastante promissora por sua alta versatilidade, propriedades facilmente manipuláveis, seletividade, baixo custo da matéria-prima, entre outros (VACCARI, 1999). Além, é claro, do fato que as argilas não são agressivas ao meio ambiente.

Apesar de, apresentarem menor atividade catalítica em sua forma natural, existem trabalhos que relatam o uso dos argilominerais naturais ou ainda após impregnação com sais inorgânicos. Alguns exemplos destes são os catalisadores obtidos a partir de cloreto de zinco, cloreto de níquel e nitrato de ferro (III) suportado em argilominerais (REZENDE, 2006).

As argilas pilarizadas são muito citadas na literatura para fins catalíticos, por exemplo, montimorilonitas pilarizadas com titânio foram empregadas para redução catalítica seletiva (RCS) de NO_x (BOUDALI et al, 2006); cromo e paládio suportados em bentonitas pilarizadas com alumínio tiveram suas atividades investigadas para oxidação de compostos orgânicos voláteis como clorobenzeno e xileno, apresentando bons resultados para oxidação destes compostos, o catalisador impregnado com paládio

mostrou uma alta estabilidade catalítica e atividade para a conversão de clorobenzeno (OLIVEIRA et al, 2008); argilas pilarizadas com cobre (Cu-PILC) foram estudadas e comparadas com argilas pilarizadas com ferro (Fe-PILC) na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio de compostos fenólicos modelos (ácido p-cumárico e ácido p-hidroxibenzóico), estes catalisadores demonstraram desempenhos comparáveis e a argila Cu-PILC mostrou uma menor formação de ácido oxálico (principal intermediário da reação) (CAUDO et al, 2008).

2.2.2 Argilas pilarizadas como adsorventes

Os minerais argilosos em solos desempenham o papel de agentes de limpeza naturais, atuando na remoção e acúmulo de contaminantes na água que passa por meio do solo tanto por troca iônica como por adsorção (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2007). Sua alta área específica, estabilidade química, tendência de retenção de água entre suas camadas, alta capacidade de troca catiônica e também a presença de acidez de Brønsted e Lewis fazem das argilas bons adsorventes naturais (NASEEM e TAHIR, 2001).

Outros materiais também podem ser empregados como adsorventes, como por exemplo os carvões ativados, que possuem altas áreas superficiais e possibilidade de regeneração por dessorção térmica. Contudo há uma grande perda da matriz durante o processo de recuperação desses materiais, essa é uma importante consideração já que, em aplicação em grande escala, esse fator é determinante (KONSTANTINOU et al, 2000). Surge então, nos últimos anos, um crescente interesse no desenvolvimento de adsorventes inorgânicos que sejam recicláveis, especialmente as argilas pilarizadas, para a remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas.

Vermiculitas e bentonitas (sódicas e cálcicas) foram testadas quanto sua capacidade de adsorção de cobre, tendo como variáveis o pH, tempo de contato e concentração do adsorvente. Foi constatado pelos pesquisadores a grande influência do pH, sendo concluído que o melhor para a adsorção do metal foi pH 5, valor de pH no qual argilas demonstraram capacidade de remoção de até 40% de cobre (SANTOS et al, 2002). Montmorilonitas modificadas por meio do processo de ativação ácida também foram testadas quanto sua capacidade de adsorção de metais como cádmio (Cd^{2+}), cobalto (Co^{2+}), cobre (Cu^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}) por Bhattacharyya e Gupta (2007). Os resultados foram satisfatórios, sendo que o argilomineral apresentou altos valores de capacidade de remoção dos metais.

Argilas naturais foram empregadas no processo de adsorção de hidrocarbonetos voláteis (n-hexano, iso-octano, benzeno, tolueno e p-xileno), como resultado as argilas apresentaram grande capacidade de sorção dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, valores bem maiores do que os encontrados para zeólitas, no mesmo trabalho (BREUS et al, 2008).

Porém, esta capacidade de adsorção pode ser aumentada em várias vezes depois que o argilomineral é submetido ao processo de pilarização. Nesse sentido argilas pilarizadas com titânio por meio de duas diferentes rotas de obtenção (modificação no processo de calcinação do método descrito por Yamanaka e colaboradores (1987) e método convencional) apresentaram resultados satisfatórios na adsorção dos corantes azul de metileno e victoria azul, sendo que o material obtido pela modificação no tratamento térmico final mostrou maior eficiência, sendo capaz de remover 99% das moléculas dos corantes em meio aquoso, enquanto o material convencional removeu 85%. Os autores atribuíram a maior capacidade de adsorção ao fato do primeiro material ter apresentado maior volume de poros quando comparado com a argila pilarizada pelo método convencional (AWATE e SUZUKI, 2001). Argilominerais pilarizados com alumínio foram empregados na adsorção de pesticidas em meio aquoso atingindo valores de 95,3% de remoção para a atrazina, 92,2% para a propazina, 98,5% para prometrina, 86,6% para propacloro e 70,2% para o molinato (KONSTANTINO et al, 2000). Também argila pilarizada com pilares mistos de zircônio e titânio (Zr/Ti-PILC) foram produzidas e testadas quanto à adsorção de cobre, cobalto e níquel, resultando em um material poroso com características favoráveis para a utilização em processos de adsorção com diferentes íons em meio aquoso, a afinidade prevaleceu na seguinte ordem para os metais estudados $Cu > Co > Ni$ (GUERRA et al, 2008). Ainda, foram preparadas argilas pilarizadas utilizando SiO_2 e TiO_2 , e também materiais com pilares mistos destes óxidos em quatro diferentes proporções, eles foram testados quanto sua capacidade de adsorção e degradação da molécula modelo de poluente organoclorado: 2,4,6-triclorofenol (TCP). Os resultados experimentais indicaram que a capacidade de adsorção das montmorilonitas pilarizadas aumentaram com o aumento da proporção molar de SiO_2 para TiO_2 . Por outro lado o aumento na proporção de TiO_2 proporcionou maior atividade catalítica dos materiais. Os valores de adsorção variaram de 2,55 até 6,38 miligramas do poluente por grama do material pilarizado, e o maior valor encontrado foi para argila pilarizada somente com

óxido de silício, que apresentou dentre outras características, área superficial de $137 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (CHEN et al, 2010).

Montmorilonitas pilarizadas com alumínio foram utilizadas como suporte para diferentes proporções da fase ativa de óxido de titânio (TiO_2) variando desde 0,6 até 20% (m/m) e testadas quanto sua capacidade de degradação da molécula modelo do corante catiônico azul de metileno (AM). O material impregnado com 1,0% de TiO_2 apresentou uma das menores áreas superficiais com apenas $66,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, porém a esse material foi reportada a maior capacidade de remoção de AM, sendo que com 90 minutos o material foi capaz de remover 95% da coloração. Os resultados encontrados pelos autores sugeriram que a remoção do corante foi realizada por meio do mecanismo de adsorção (FATIMAH et al, 2010).

2.3 Substâncias contaminantes do meio ambiente

No início do século 21 a humanidade se deparou com o problema da escassez de água como uma ameaça para a saúde humana e a vida do planeta (BRITTO e RANGEL, 2008). A falta de água afeta mais que 40% da população mundial. E são estimados que mais de 25% da população mundial sofra de problemas de saúde ou de higiene relacionados à falta desta (TITUS et al, 2004).

O uso doméstico e as atividades industriais, especialmente em países desenvolvidos, geram elevadas quantidades de resíduos e efluentes que são, muitas vezes, dispostos diretamente em cursos naturais e impactam consideravelmente o meio ambiente (TITUS et al, 2004).

Nas últimas décadas o homem vem se preocupando cada vez mais em criar meios de solucionar os problemas gerados por suas atividades industriais. Os problemas devido à ação antrópica têm atingido grandes dimensões, podendo ser vistas modificações na qualidade do solo, ar e água (KUNZ et al, 2002).

Como a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde tornam-se cada vez mais restritivos, surgem demandas para a definição de estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água (BARRAULT et el, 2000; CENTI et al, 2002). Com estas ações, pretende-se buscar soluções para os problemas estabelecidos e se antecipar com relação a novas fontes poluidoras.

2.3.1 Efluentes têxteis

Os corantes sintéticos são muito empregados em diversos processos industriais como os da indústria têxtil, gráfica, fotográfica e também são utilizados como aditivos em derivados de petróleo. São estimados que anualmente sejam consumidos cerca de 10.000 diferentes corantes e pigmentos, o que representa um consumo anual de cerca de 700.000 toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Dentro do contexto da contaminação ambiental, os efluente gerados pela indústria têxtil merecem destaque pela grande quantidade de parques industriais e pelos grandes volumes que são produzidos, os quais, quando não tratados podem ser nefastos ao meio ambiente (KUNZ et al, 2002). Os efluentes quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, podem modificar o ecossistema natural, diminuindo a transparência da água e dificultando a penetração da radiação solar, o que pode ter efeito inibidor sobre a fotossíntese e na disponibilidade de gases (GARG et al, 2004). Estes efluentes são caracterizados por possuir elevada carga orgânica e por serem altamente coloridos, devido principalmente aos corantes que não fixaram na fibra durante o processo de tingimento (O'NEILL et al, 1999).

2.3.1.1 Azul de metileno

O azul de metileno (Figura 8) é uma molécula modelo de corante catiônico, que vem sendo largamente utilizada na caracterização de adsorventes, como indicativo de capacidade de adsorção de moléculas grandes (BESTANI et al, 2008). É um composto que possui forte absorção na região do UV-Visível ($\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$), muito difícil de ser degradado e por esta característica também é empregado como modelo para reações de degradação (SOUZA et al, 2007).

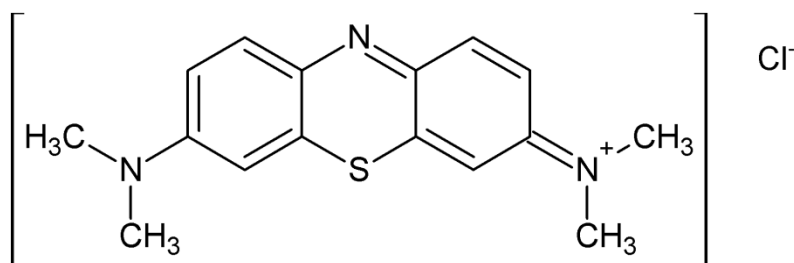


Figura 8 Estrutura representativa da molécula modelo de corante catiônico o azul de metileno

2.3.1.2 Vermelho reativo

Dentre todas as classes de corantes existentes, o grupo mais representativo e empregado são os azocorantes. Estes representam cerca de 60 % dos corantes utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (KUNZ et al, 2002; VANDEVIVERE et al, 1998) e são assim denominados por apresentarem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. O vermelho reativo é um corante aniônico, muito utilizado na indústria, pertencente à classe dos azocorantes, uma vez que apresenta o grupo $(-N=N-)$, e sua estrutura está representada na figura 9.

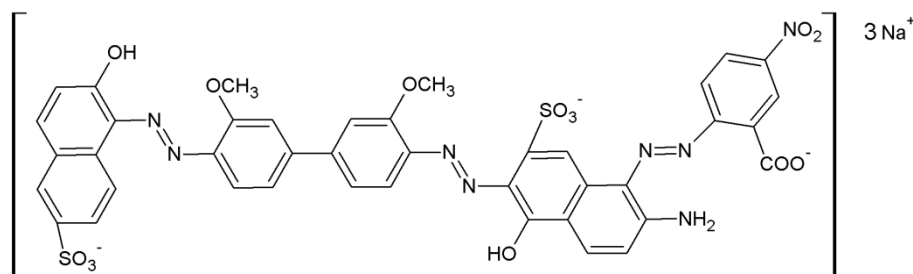


Figura 9 Estrutura representativa da molécula modelo de corante aniônico vermelho reativo

2.3.1.3 Tratamentos de efluentes têxteis

Vários processos são empregados pelas indústrias visando tratar de forma eficiente os efluentes que contém contaminantes orgânicos, dentre esses, os processos biológicos e físico-químicos são os mais utilizados.

O processo de tratamento biológico é o método mais amplamente empregado no tratamento de efluentes domésticos e utiliza-se de microorganismos capazes de metabolizar os contaminantes orgânicos. Contudo, apresenta o inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente, não sendo capaz de degradar compostos como pesticidas e corantes (KUNZ et al., 2002).

Estudos realizados têm mostrado que outras técnicas baseadas em processos físicos de tratamento de efluentes como: a coagulação, sedimentação e a adsorção têm sido desenvolvidas para remover a cor de efluentes têxteis. Dentre os métodos físicos, a adsorção é considerada como um processo eficiente e econômico amplamente empregado na remoção de contaminantes orgânicos em água (NAMANE et al., 2005), e a adsorção de corantes em carvão ativado ainda é muito estudada (AL-DEGS et al,

2000). Estudos envolvendo outros materiais como adsorventes foram realizados, por exemplo, carvão ativado de coco (KADIRVELU et al, 2003), casca de eucalyptus (MORAIS et al, 1999) e quitosana (NO e MEYERS, 2000), outros exemplos foram descritos no subitem 2.2.2. Técnicas de adsorção para tratamento de águas residuais têm se tornado mais popular nos últimos anos devido à sua eficiência na remoção de poluentes muito estáveis para métodos biológicos. Adsorção pode resultar num tratamento de boa qualidade, enquanto também é um processo economicamente viável (ALLEN e KOUMANOVA, 2005).

2.3.2 Metais pesados

O rápido crescimento industrial tem proporcionado um aumento na disposição de metais pesados no ambiente (KADIRVELU e NAMASIVAYAM, 2003). Os efluentes gerados a partir de atividades industriais podem conter vários metais pesados que são tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Os metais pesados além de serem perigosos para os organismos vivos quando excedem os limites estabelecidos, têm a característica de se acumularem na natureza, pois não são biodegradáveis (VELI e ALYÜZ, 2007). O aumento das múltiplas aplicações de metais pesados ao passar das décadas tornou inevitável o grande fluxo de substâncias metálicas dentro de rios e lagos. Sob condições favoráveis como pH e outras, os metais entram em soluções aquosas contaminando corpos de águas naturais (BHATTACHARYYA E GUPTA, 2007).

São diversas as atividades que geram metais como efluentes, por exemplo, o setor mineiro-metalúrgico e metal mecânico. Os metais normalmente são lançados sob forma dissolvida e em quantidades variadas. Cádmio (Cd II), cobre (Cu II), chumbo (Pb II), níquel (Ni II), zinco (Zn II), cromo (Cr VI) são alguns metais pesados, comumente utilizados em processos industriais. Na Tabela 7 são apresentados alguns exemplos típicos de determinados processos industriais e a presença dos íons metálicos nos possíveis efluentes gerados a partir destas atividades.

Ao longo dos últimos anos, rios e canais vêm recebendo direta e indiretamente efluentes contendo metais pesados e devido aos inúmeros problemas causados por eles, surge cada vez mais nos pesquisadores o interesse por desenvolver materiais que sejam capazes de remover esses contaminantes do meio aquoso (da SILVA e AMARAL, 2006).

Tabela 7 Exemplos de processos industriais que utilizam íons de metais pesados

Metal	Íon	Processo industrial
Cádmio	Cd^{2+}	Indústria automobilística Produção de ligas metálicas
Cromo	$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$, Cr^{3+}	Indústria do couro Produção de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s})$
Chumbo	Pb^{2+}	Fabricação de acumuladores
Zinco	Zn^{2+}	Processos de galvanoplastia
Mercúrio	Hg^{2+}	Mineração de ouro

Fonte DeLéon, 2002

O Cádmio é conhecido por causar cancro, alterações genéticas hereditárias, comprometer a fertilidade e também por ser tóxico para organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos em longo prazo (ATSDR, 2008).

Baixos níveis de chumbo têm sido identificados por causar anemia, uma vez que provoca lesões na formação do sangue, enquanto que níveis elevados causam disfunção severa dos rins fígado e sistema nervoso central e periférico, além de pressão arterial elevada (ATSDR, 1999).

O zinco é classificado como tóxico ao meio ambiente, podendo, assim como o cádmio, causar efeitos prejudiciais ao longo dos anos quando exposto em ambientes aquáticos (ATSDR, 2005). É um elemento essencial em papéis biológicos, porém em altas concentrações provoca desconforto intestinal e diarreia (MEENA et al, 2005).

Sistema renal e respiratório são os principais afetados pelo excesso de cromo, no corpo humano, tendo conhecido efeito carcinogênico. O cromo é um elemento que ocorre naturalmente em rochas, plantas, e gases vulcânicos. As formas mais comuns são Cr (III), Cr (0) e Cr (VI), sendo que a primeira é encontrado naturalmente sendo um nutriente essencial, já as duas últimas são produzidas por processos industriais. O cromo (VI) e cromo (III) são utilizados para revestimento de cromo, corantes e pigmentos, curtumes, e de preservação da madeira (ATSDR, 2008).

2.3.2.1 Tratamento de efluentes contendo metais pesados

Em função dos crescentes níveis de contaminação do meio ambiente, processos de tratamento para o descarte de águas residuárias contendo metais pesados estão

sendo desenvolvidos para que a concentração destes seja reduzida a níveis aceitáveis para o ambiente.

Existem diversas metodologias propostas para remoção de metais pesados em meio aquoso conforme exposto na Tabela 8, como precipitação química, troca iônica, extração de solventes, entre outros (CLARISSE et al, 1999). Contudo a adsorção tornou-se um método preferido para a recuperação, remoção e reciclagem de metais pesados tóxicos em águas residuais (TRAN et al, 1999). Vários adsorventes vêm sendo descritos na literatura para remoção de diferentes íons metálicos: carvão ativado (RAMOS et al, 2002), zeólitas modificadas (CHIRON et al, 2003), sílicas (WINGENFELDER et al, 2005) e outros.

Tabela 8 Processos físico-químicos dados ao tratamento de efluentes (CLARISSE et al, 1999)

Técnica	Processo
Precipitação	Precipitação de hidróxidos de metais pesados
Tratamento com membranas	Nanofiltração e osmose reversa Ultrafiltração
Coagulação/ Floculação	Precipitação de metais por eletrodialise
Separação sólido/Líquido	Filtração, floculação, flotação e sedimentação

2.4 O processo de adsorção

O fenômeno de adsorção foi descoberto por Fontana, na segunda metade do século XVIII, quando observaram o comportamento de alguns gases na presença de carvão. Porém, sua aplicação só foi desenvolvida bem mais tarde, na Segunda Guerra Mundial, em máscaras de gases tóxicos, que usavam carvão ativado como adsorvente (RUTHVEN et al, 1984).

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que uma espécie química, o adsorvato se fixa na superfície de outra espécie que recebe o nome de adsorvente (ATKINS e de PAULA 2008). Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podemos diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

Na adsorção física, também denominada de fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e adsorvato são relativamente fracos, envolvendo

principalmente interações de van der Waals, sendo um processo reversível, não específico, que ocorre normalmente com a deposição de mais de uma camada de adsorvato. Neste tipo de adsorção a energia de ligação adsorvente- adsorvato apresenta um valor entálpico médio de 20 kJ mol^{-1} , sendo um processo que interessa às operações unitárias por ser reversível (ATKINS e de PAULA, 2008).

A adsorção química, também denominada de quimissorção, resulta de uma interação mais elevadas entre o adsorvente e o adsorvato. Ocorrendo assim uma significativa transferência de elétrons, equivalente e a formação de uma ligação química entre o adsorvato e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças da adsorção física e são obviamente limitadas à cobertura monocamada. Neste tipo de adsorção, uma vez que as interações entre o adsorvente e o adsorvato são de natureza iônica e/ou covalente, o valor entálpico médio pode variar de 250 até 500 kJmol^{-1} , sendo um processo que apresenta interesse na catálise heterogênea (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

A adsorção tem se destacado como um processo de separação, principalmente por ser um processo com alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes e também por apresentar um baixo consumo energético (RUTHVEN, 1996), características muito importantes nos dias atuais.

Um adsorvente para ser comercialmente importante, deve reunir uma série de características favoráveis como: eficiência, seletividade, resistência mecânica, custo, aglomeração, inércia química e densidade, e talvez a mais importante seja a área superficial específica.

2.4.1 Modelo de adsorção de Langmuir

O modelo de Langmuir foi desenvolvido em 1916 por Irving Langmuir e foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos.

A equação de Langmuir (Equação 4) é baseada nas seguintes considerações:

- a) A formação de apenas uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do sólido adsorvente;
- b) O processo de adsorção ocorre em sítios localizados, sem nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas;
- c) O adsorvente possui uma superfície com sítios idênticos e energeticamente equivalentes (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

A isoterma de Langmuir tem sido utilizada, com sucesso, para interpretar o comportamento da adsorção no equilíbrio de vários sistemas. É particularmente interessante para sólidos com grande área superficial os quais, em geral, são usados como adsorventes.

$$q_{eq} = \frac{q_m k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (4)$$

Na equação de Langmuir (Equação 4), q_{eq} é a quantidade adsorvida (mgg^{-1}) para uma dada concentração do adsorvato, q_m é a capacidade máxima de adsorção (mgg^{-1}), C_{eq} a concentração do adsorvato após ser atingido o equilíbrio (mgL^{-1}); k_L é a constante de Langmuir (DEMIRBAS, 2008).

2.4.2 Modelo de adsorção de Freundlich

O modelo de Max Finley Freundlich (Equação 5) considera a não uniformidade das superfícies reais, corresponde a uma distribuição exponencial dos efeitos térmicos da reação de adsorção, quando aplicados a materiais porosos adsorvendo em meio líquido. Descreve bem a adsorção iônica dentro de limites estabelecidos de concentração, mas em processos com altos valores de concentração, esta equação apresenta limitações. Admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, o que é válido quando não existir interação entre as moléculas do adsorbato (HARTER, 1984). A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir.

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

Quando $1/n < 1$, a adsorção é favorável, e quando $1/n > 1$, a adsorção é desfavorável. Se $n = 1$, a isoterma de Freundlich é similar à isoterma de Langmuir (MCKINLEY e JENNE, 1991).

2.5 Reciclagem e reutilização de argilas

O uso de catalisadores heterogêneos, especialmente as argilas, desperta muito interesse por diversos fatores, dentre os quais se destacam a possibilidade de reutilização do catalisador, uma vez que este é facilmente retirado do meio reacional, por processos simples como filtração, ou até mesmo atração magnética quando o material apresentar esta propriedade. Nesse sentido, materiais com dupla função de alta capacidade de adsorção e/ou atividade catalítica e atividade magnética têm despertado o interesse de muitos pesquisadores (LIN et al, 2006), principalmente no que se refere a tratamento de águas contaminadas com pesticidas, corantes ou metais, pois por se tratarem de partículas com pequeno tamanho, a remoção por processos magnéticos seria altamente viável (OLIVEIRA e MOURÃO, 2007).

JIN et al., (2002) reutilizaram o catalisador K-10 empregado na transesterificação de β -cetoésteres em três ciclos consecutivos sem perda significativa de atividade. A argila foi recuperada por lavagem com metanol e ativada a 120 °C antes de seu uso na reação. Também foram reutilizadas argilas brasileiras antes empregadas como catalisadoras da mesma reação de transesterificação citada logo acima por três ciclos consecutivos sem perda de atividade catalítica (SILVA, et al., 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ), no Departamento de Química, da Universidade Federal de Lavras, UFLA.

3.1 Síntese do complexo metálico de ferro

Para preparação dos materiais modificados com ferro procedeu-se inicialmente com a preparação do complexo metálico de ferro que posteriormente foi intercalado na argila. O acetato trinuclear de Ferro III $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+\text{NO}_3^-$ foi preparado de acordo com o método relatado por Yamanaka e colaboradores (1984), com uma adaptação em que a reação foi mantida em banho de gelo para favorecimento da precipitação do complexo à medida que este se formava. O complexo de ferro foi preparado a partir de soluções de nitrato de ferro (Vetec), etanol (Impex) e anidrido acético (Vetec) (Figura 10). O emprego do etanol evita a reação de hidrólise do Ferro e favorece a formação do éster quando se incorpora anidrido acético.

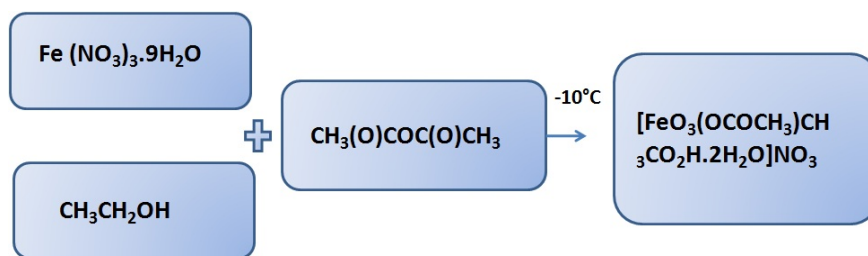


Figura 10 Esquema das etapas de síntese do complexo de ferro.

Para a formação do agente pilarizante (complexo metálico) foram dissolvidos 40,40 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de etanol, a mistura foi mantida em banho de gelo e a ela foram adicionados 70 mL de anidrido acético sob gotejamento lento. Ao final da adição do anidrido acético, foi verificada a formação de um precipitado, que foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e seco a 60°C em estufa por 24 horas.

3.2 Preparação dos materiais

Para obtenção dos materiais preparou-se uma solução aquosa $0,04 \text{ molL}^{-1}$ do oligômero de ferro (agente pilarizante) que foi incorporado sob gotejo lento a uma

suspensão 1% (m/v) da argila SGA natural em água destilada sob temperatura de 35°C e agitação vigorosa. Após a incorporação do complexo metálico de ferro na argila, deixou-se a solução sob agitação e temperatura ambiente durante 3 horas. Em seguida o material intercalado foi separado por centrifugação e lavado cinco vezes com água destilada, para remoção de NO_3 e Na^+ presentes no meio. Posteriormente o material foi seco em estufa a 60°C durante 24 horas e macerado. Procedeu-se com esta metodologia duas vezes obtendo-se dois materiais intercalados de maneira idêntica, então foram realizados dois métodos diferentes de calcinação:

- em forno tubular com fluxo de ar sintético de 50 mLmin^{-1} , com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, desde a temperatura de 25°C até 500°C, permanecendo por 1 h nesta temperatura.
- em forno tubular aberto, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, desde a temperatura de 25°C até 500°C, permanecendo por 1 h nesta temperatura.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Caracterização do complexo metálico de ferro

O complexo metálico de ferro foi caracterizado por meio das técnicas descritas a seguir, a fim de verificar se realmente houve a formação deste de acordo com o método descrito na literatura.

3.3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

O complexo metálico de ferro foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . A amostra foi preparada em forma de pastilha de KBr.

3.3.1.2 Análise Térmica

O comportamento e a estabilidade térmica do complexo de ferro foram investigados por TG/DTA. As varreduras foram feitas entre a temperatura de 25 até 900 °C com taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera inerte.

3.3.2 Caracterização das argilas

3.3.2.1 Difractometria de raios-X (método do pó)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro de raios-X Rigaku Geigerflex, à temperatura ambiente, utilizando-se radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406$ nm), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de 1° min^{-1} , empregando-se variação angular 2θ de 2° a 60° .

3.3.2.2 Área superficial BET e distribuição de poros

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram realizadas a 77K em equipamento AUTOSORB1MP, Quantachrome. As amostras foram previamente tratadas a 300°C durante 6 horas. A distribuição do tamanho de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N_2 , usando os métodos BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando-se a equação BET ($p/p_0 = 0,200$).

3.3.2.3 Redução à temperatura programada (TPR)

A análise de redução a temperatura programada (TPR) foi realizada utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantchrome) sob fluxo de 20 mL min^{-1} de uma mistura de 5% de H_2 em N_2 , detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 16. A faixa de temperatura analisada foi de 25 a 900°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$.

3.3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

3.3.2.5 Análise Térmica

O comportamento e a estabilidade térmica das argilas foram investigados por TG/DTA em um aparelho DTG 60 AH Shimadzu. As varreduras foram feitas entre a temperatura do ambiente até 900°C com taxa de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ sob atmosfera inerte de nitrogênio.

3.3.2.6 Análise química e capacidade de troca catiônica

A análise química da argila natural SGA foi realizada por digestão de HNO_3/HCl (água régia) de acordo com a ISO 11466 padrão. Uma amostra de 0,5 g foi devidamente ponderada da mistura de ácidos e deixada em temperatura ambiente por 16 h. Em seguida, a suspensão foi digerida a 130°C por 2 h. As amostras foram filtradas através de filtro de papel Whatman nº 40, para separar material sólido não digerido. O filtrado foi coletado em frasco de 50 mL. O filtro e os resíduos foram lavados três vezes com 5 mL de 2% (v/v) HNO_3 e a solução foi então feita até 50 mL com 2% (v / v) HNO_3 antes da análise final por plasma indutivamente acoplado (ICP). O material sólido digerido foi calcinado a 1000°C por 1 h e ponderado para medir o percentual de sílica na amostra.

A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila SGA natural foi determinada a partir de 0,5 g de amostra previamente seca a 110°C (a amostra foi lavada com água destilada, várias vezes até que a condutividade fosse inferior a 20 S cm^{-1}). A amostra foi imersa em 25 mL de solução de acetato de amônio 1 molL^{-1} e deixada em repouso por 12 h em temperatura ambiente. A suspensão foi separada por centrifugação e o sobrenadante foi coletado, esse procedimento foi repetido quatro vezes com uma nova solução de acetato de todos os tempos e as soluções resultantes foram extraídas da quantidade total de cátions por ICP e fotometria de chama.

3.3.2.7 Espectroscopia de absorção de raios-X (XANES)

As análises por espectroscopia de absorção de raios-X próximo da borda (XANES) foi realizada a fim de confirmar a fase de ferro presente na amostra de argila intercalada com ferro que foi calcinada em forno aberto. Foram realizadas na linha D06A-DXAS-9306 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As amostras foram analisadas em pastilhas de nitreto de boro na borda K do Ferro na faixa de energia de 7000 a 7500 eV.

3.3.2.8 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregando um aparelho LEO EVO 40XVP e tensão de 25 kV. Inicialmente as amostras foram depositadas em uma fita de carbono (dupla face) e em

seguida foram cobertas por uma fina camada de ouro em um evaporador (Balzers SCD 050).

3.4 Testes de adsorção

Os materiais obtidos (argila pilarizada e magnética) foram testados quanto sua capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos (corantes) e metálicos (cátions dos metais).

3.4.1 Estudo da adsorção dos metais

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se como adsorbato os cátions dos metais cádmio, chumbo, cromo e zinco. Para tal foram preparadas soluções nas concentrações de 5, 15, 25, 50 e 75 mgL⁻¹, obtidas a partir das soluções padrão de Tritrisol[®] da marca Merck[™] (1000 mg_{do metal}.L⁻¹), essas soluções são referentes à [CdCl₂ em H₂O], [Pb(NO₃)₂ em H₂O], [CrCl₃ em 4,2% HCl] e [ZnCl₂ em 0,06% HCl], respectivamente.

Inicialmente foi realizado um estudo de pH, a fim de verificar a melhor condição para realização dos experimentos. Para isso foram deixados em contato com 10 mg da argila natural o volume de 10 mL das soluções (5, 15, 25, 50 e 75 mgL⁻¹) dos metais Zn²⁺ e Cd²⁺, nos valores de pH 3, 5, 7 e 9, esses valores foram obtidos por meio do ajuste com HCl 0,1 molL⁻¹ e NaOH 0,1 molL⁻¹. Os materiais foram deixados sob agitação por 24 horas e temperatura constante de 25±2°C. Em seguida, o material foi filtrado em filtro de papel e a concentração remanescente foi determinada por meio de espectrofotometria de absorção atômica de chama (EAA), aparelho Varian[®]. Para cada metal foi utilizado um comprimento de onda e fenda, específicos, levando em consideração a faixa de concentração utilizada no trabalho com consulta realizada em catálogo Merck[®], e os valores de comprimento de onda (nm), fenda (nm) utilizados, estão reunidos na Tabela 9.

Também foi estudado o tempo de equilíbrio da adsorção. O experimento foi conduzido da mesma maneira como citado para o teste de pH, porém os tempos de agitação investigados foram de 60, 360 e 1440 minutos, sendo que somente foi realizado para o cátion Cd²⁺, em argila natural e nas concentrações e quantidades já citadas. O valor de pH 7, empregado neste estudo foi o melhor encontrado por meio do primeiro teste. A determinação da concentração remanescente foi realizada da mesma maneira como citada para o estudo de pH.

Em seguida foram realizados os testes de adsorção dos metais, empregando o pH 7 e tempo de 24 horas. Os experimentos foram realizados da mesma maneira, dessa vez com 10 mg de cada uma das argilas: natural, pilarizada e magnética, em contato com 10 mL das soluções dos quatro metais, nas diferentes concentrações citadas, à temperatura ambiente ($25\pm 2^\circ\text{C}$) e com os melhores valores de pH e tempo de contato, determinados pelos dois primeiros testes descritos. A concentração final foi determinada da mesma maneira como descrita para os outros testes.

Tabela 9 Comprimentos de onda em nanômetros, recomendados para cada metal, respeitando a faixa de concentração trabalhada

Cádmio			Zinco		
λ	Fenda	[M] mg.L ⁻¹	λ	Fenda	[M] mg.L ⁻¹
228,8	0,5	0,02-3	213,9	1,0	0,01-2
Cromo			Chumbo		
λ	Fenda	[M] mg.L ⁻¹	λ	Fenda	[M] mg.L ⁻¹
425,4	0,2	0,4-40	283,3	0,5	0,5-50

Fonte: Catálogo Merck[®]

Antes da leitura das amostras foram realizadas as leituras de absorvância das curvas padrão para cada metal também utilizando a técnica de EAA.

3.4.1 Estudo da adsorção dos corantes

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se como adsorbato as moléculas modelo de corantes orgânico catiônico e aniônico (no pH trabalhado) o azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR), respectivamente. Os experimentos foram realizados colocando-se em contato com 10 mg das argilas natural e modificadas, 10 mL das soluções de diferentes concentrações dos adsorbatos, mantidas sob agitação, por 24 horas, à temperatura ambiente ($25\pm 2^\circ\text{C}$) e pH 6. As concentrações trabalhadas foram 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg.L⁻¹. Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente foi monitorada por UV-Visível equipamento Biosystems, modelo SP-2000 UV no comprimento de onda de 665 nm para o AM e 540 nm para o VR.

Calculou-se as concentrações de equilíbrio C_{eq} (mg.L⁻¹) e a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente q_{eq} (mg.g⁻¹) utilizando-se as Equações 6 e 7 respectivamente.

$$C_{eq} = \frac{\text{Absorbância} \cdot a}{b} \quad (6)$$

$$q_{eq} = \frac{[(C_0 - C_{eq}) \cdot V]}{m} \quad (7)$$

Sendo a e b determinados por meio da equação da reta da curva padrão $y = a x + b$, obtida inicialmente por meio das leituras de absorvância das soluções padrão de cada um dos corantes, sendo estas as mesmas utilizadas para os testes de adsorção; C_0 (mgL^{-1}) e C_{eq} (mgL^{-1}) representam as concentrações iniciais e no equilíbrio, respectivamente, V (L) o volume de adsorbato e m (g) a massa do material adsorvente. Com os valores de C_{eq} e q_{eq} , foram plotadas em programa computacional específico Origin[®], as isotermas de adsorção para todos os materiais e as duas moléculas modelo (AM e VR). Os dados experimentais foram ajustados segundo o modelo de Langmuir e de Freundlich por meio de ajuste não linear, pelo mesmo programa.

3.4.1.1 Estudo da influência do campo magnético na adsorção dos corantes

Após verificar a propriedade magnética da argila (que foi calcinada em forno aberto) por meio de um magneto permanente, foi realizado um teste de adsorção complementar na presença de um campo magnético, a fim de verificar o comportamento do material, o teste também foi realizado para a argila natural e para argila calcinada em forno fechado com fluxo de ar sintético. Para geração do campo magnético foi utilizado o Dispositivo Indutor de Adsorção (DIA) (SILVA, 2007), que consiste em um aparelho que gera linhas de campo magnético uniforme a partir de um eletroímã. O campo gerado foi medido por um aparelho Teslameter PHYWE, sendo seu valor de $50 \mu\text{T}$. O dispositivo é formado por um eletroímã envolto em recipiente de polipropileno e adaptado a um sistema de resfriamento. Uma abertura no recipiente permite o contato das amostras com o campo gerado. Multímetros conectados a uma fonte estabilizada PHYWE foram utilizados para estabilizar a tensão em 6 V e corrente em 2,20 A (Figura 11). As isotermas foram obtidas da mesma maneira como descrito

para o teste sem campo magnético, porém as amostras não foram mantidas sob agitação.

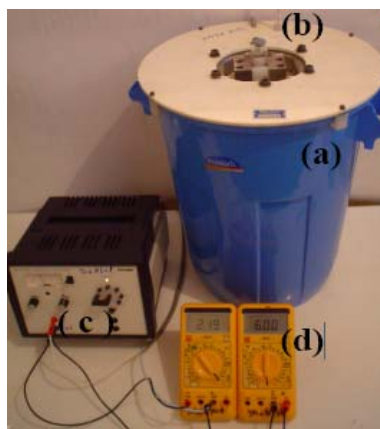


Figura 11 Dispositivo Indutor de Adsorção (DIA): (a) recipiente de polipropileno com água para resfriamento do sistema; (b) abertura para introdução da amostra; (c) fonte de alimentação e (d) multímetros para controle da corrente e tensão

Depois dos testes de adsorção, com e sem campo magnético, foi realizado, a fim de obter resultados sobre a quantidade dos corantes adsorvidos, a análise do teor de carbono orgânico total (TOC) em equipamento Shimadzu 5000 A. Sendo realizada previamente a determinação do teor de carbono presente nos padrões, foi possível a determinação de quanto havia sido retirado do meio pelo processo de adsorção nos materiais.

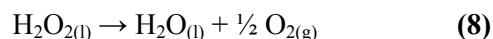
3.4.1.2 Cinética de adsorção dos corantes

Os testes foram realizados a partir das soluções dos corantes: azul de metileno e vermelho reativo, na concentração de 50 mgL^{-1} , para ambos materiais obtidos. Para a adsorção foram utilizados 10 mg das argilas em contato sob agitação com 10 mL das soluções de AM e VR. Os sistemas monitorados foram deixados sob agitação constante e em intervalos de 30, 60, 120, 180, 240, 360 e 1440 minutos e então foram retiradas alíquotas do sobrenadante e a concentração do azul de metileno e vermelho reativo foram determinadas por meio de espectroscopia de UV-Visível em equipamento Biosystems, modelo SP-2000 UV fazendo-se as leituras nos λ_{max} de 665 nm para o AM de 540 nm para o VR.

3.5 Testes catalíticos

3.5.1 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da decomposição do H_2O_2 . A decomposição do peróxido de hidrogênio foi estudada por meio de medidas de formação de O_2 gasoso, dada pela equação 8. O oxigênio formado foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma bureta representado pelo esquema da Figura 12. Foram utilizados 2 mL de solução de H_2O_2 50%, 5 mL de água destilada e 30 mg dos materiais sob agitação constante e temperatura mantida a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.



Foram realizadas medidas de formação de O_2 complementares, na presença do composto orgânico azul de metileno na concentração de 50 mg L^{-1} a fim de verificar se o mecanismo de formação de O_2 ocorre via formação do radical hidroxila.

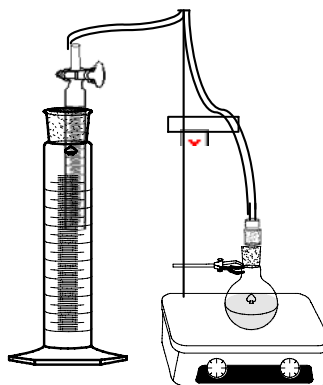


Figura 12 Representação do sistema de monitoramento da formação de O_2 .

3.5.2 Teste de lixiviação

Depois de realizada a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), como descrito no subitem 3.5.1, procedeu-se com o teste de lixiviação, a fim de verificar se haveria carreamento da fase ativa dos materiais. Para tal, foram coletados 5 mL do líquido remanescente da decomposição anterior realizada com água e a estes foram adicionados mais 2 mL de peróxido de hidrogênio (50%). As medidas de formação de O_2 gasoso foram monitoradas da mesma forma como descrito anteriormente para decomposição de H_2O_2 . Este teste foi realizado somente para os materiais modificados, não sendo feito para a argila natural.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais foram nomeados de acordo com o tipo de calcinação e a característica principal adquirida:

Nomenclatura	Calcinação
SGA natural	Sem calcinação
SGA FePILC	Fluxo de ar sintético
SGA FeMAG	Forno aberto

A argila que foi calcinada em forno aberto apresentou atração por magneto permanente, característica observada somente neste material. Este tipo de calcinação teve a presença de ar atmosférico no interior do forno, e assim como foi observado na análise termogravimétrica (subitem 4.1.1.2) a temperatura de aproximadamente 300°C há a formação de acetona e acetaldeído (espécies orgânicas) provenientes do oligômero de ferro, esses compostos orgânicos também ficaram na atmosfera interna do forno proporcionando a formação de fases magnéticas. YU e YANG (2010) prepararam uma argila magnética a partir da saturação com vapores de ácido acético antes da calcinação.

4.1 Caracterizações

4.1.1 Caracterização do complexo metálico de ferro

Seguindo a metodologia de Yamanaka e colaboradores (1984), obteve-se cerca de 40 gramas do oligômero de ferro, em forma de um pó de coloração marrom avermelhada. O oligômero, já descrito na literatura (YAMANAKA et al, 1984; AMAYA, 2009) recebe o nome popular de acetato trinuclear de ferro III e sua nomenclatura correta, seguindo as normas da IUPAC é: Nitrato de μ_3 -oxo-triaqua-hexakis(acetato)tris(ferro(III)). Sua estrutura, também proposta pelos autores, pode ser observada na figura 13.

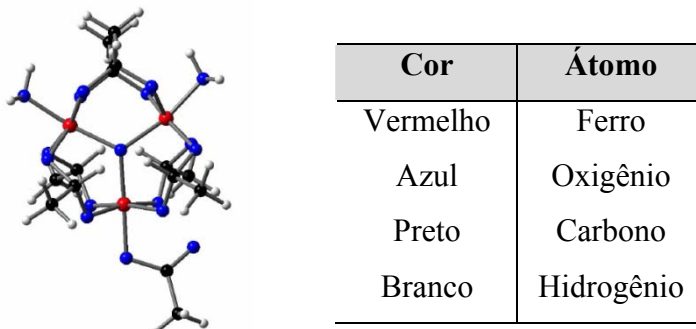


Figura 13 Estrutura do oligômero acetato trinuclear de ferro III e legenda, proposta por Doff et al (1988)

4.1.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise de espectroscopia na região do infravermelho do complexo sintetizado foi realizada a fim de verificar os diferentes elementos constitutivos da estrutura do oligômero. Observou-se um espectro característico, com presença de bandas correspondentes a vibrações O-H, de grupos carbonila e nitrato. No gráfico 2 é apresentado o espectro na região do infravermelho médio.

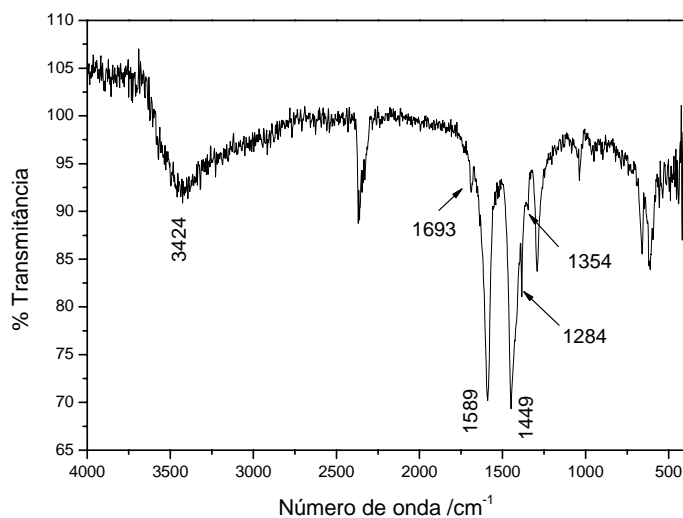


Gráfico 2 Espectro na região do infravermelho médio do oligômero de ferro

Na tabela 10 são apresentadas as atribuições dos sinais identificados no espectro (Gráfico 2).

Tabela 10 Identificação das principais bandas características encontradas para o complexo oligomérico de ferro

Identificação	Número de onda/cm ⁻¹
ν OH	3424
ν COO _{as} monodentado	1693
ν COO _{as} ponte	1589
ν COO _s ponte	1449
ν NO ₃	1354
ν COO _s monodentado	1284
* ν :vibração, s: simétrica, as: assimétrica	

Por esta técnica também é possível avaliar a natureza da interação de ligação entre o átomo metálico e os demais, já que os grupos acetila fornecem vibrações simétricas e assimétricas específicas e a diferença entre elas é usada para indicar o tipo da coordenação com o ligante metálico (AMAYA, 2009).

4.1.1.2 Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) são mostradas no Gráfico 3. Na TGA é possível observar três mudanças bem definidas no intervalo de 100 a 300 ° C. A primeira perda de massa corresponde a 16,01% dos sólidos totais entre 100 e 150 ° C é devido à perda das moléculas de água de hidratação adsorvidas, eventualmente essa perda também pode ser atribuída à presença de ácido acético residual adsorvido (Temperatura de ebulição = 117,9°C). Os resultados por meio do DTA indicam que o processo de remoção da água é endotérmico e ocorre por volta de 140 °C.

O segundo sinal de perda de massa aparece um pouco sobreposto ao terceiro, ele pode ser atribuído à decomposição dos grupos nitrato e seus óxidos respectivos (SINGH et al, 2007; KALEKAR et al, 2000).

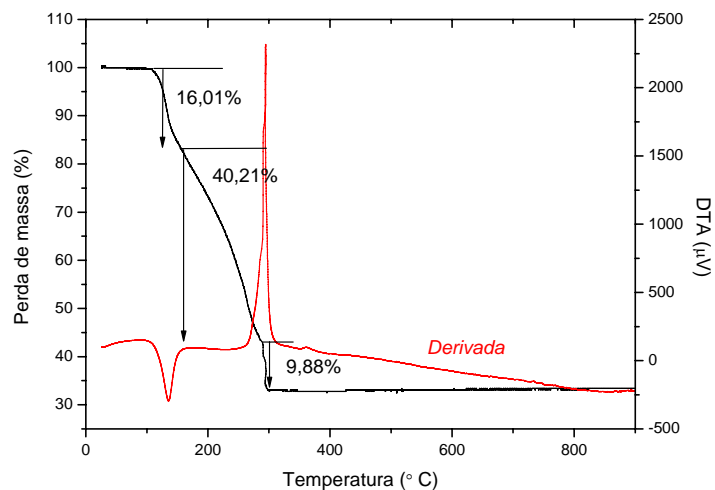


Gráfico 3 Análise termogravimétrica do complexo oligomérico de ferro e sua derivada

E finalmente a terceira perda de massa do material, em torno de 10%, na temperatura de 300 °C é atribuída à eliminação dos grupos acetato para formação do óxido Fe_2O_3 . Esta perda corresponde a reações de termo-oxidação que geram acetona e acetaldeído como produtos intermediários da combustão, até finalmente formar dióxido de carbono (KANDARE e HOSENLOPP, 2006).

4.1.2 Caracterizações das argilas

4.1.2.1 Difratometria de raios-X

O material de partida utilizado foi a montmorilonita SGA, proveniente de San Luís, Argentina. Por meio da difratometria de raios-X (Gráfico 4a) pode-se observar intensas reflexões em $2\theta = 6,8749$; $19,8792$; $20,9952$ e $27,7831$ referentes respectivamente: ao espaçamento basal d_{001} ; ao padrão da montmorilonita; a presença de quartzo; e também feldspato na amostra. Tendo o valor de 2θ , foi possível calcular o espaçamento basal por meio da lei de Bragg, como descrito no subitem 2.1.3.2; o valor encontrado foi de $12,62 \text{ \AA}$.

Os difratogramas de raios-x indicaram à presença de quartzo e feldspato em ambas as amostras, antes e depois dos processos de modificação empregados (Gráficos 4a e 4b). Isso ocorre porque a argila foi utilizada sem qualquer purificação prévia por sedimentação

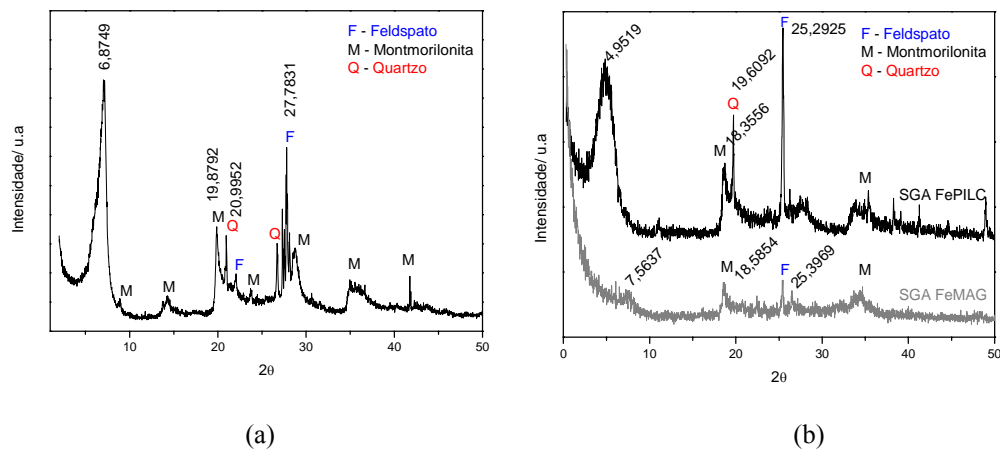


Gráfico 4 Difratogramas de raios-X das argilas: (a) SGA natural e (b) magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC)

Pelos difratogramas das argilas modificadas (Gráfico 4b), é possível observar que realmente houve a pilarização do primeiro material, representado no gráfico pela linha preta (FePILC), uma vez que é verificada uma intensa reflexão em $2\theta = 4,9519$ referente ao espaço basal d_{001} . Aplicando-se a lei de Bragg, foi determinado o valor de $17,86 \text{ \AA}$ para este material, um acréscimo de $5,24 \text{ \AA}$ em comparação com o material de partida.

Para o segundo material, representado pela linha cinza (FeMAG), não foi observado nenhuma reflexão na faixa 2θ relativo ao espaçamento basal, além disso ainda aparece uma reflexão de baixa intensidade em $2\theta = 7,5637$, que é característica de materiais que sofreram colapso, em parte de sua estrutura (PERGHER et al, 1999). Neste material também foi possível verificar as reflexões referentes à montmorilonita em $2\theta = 18,5854$ e a feldspato em $2\theta = 25,2925$.

4.1.2.2 Área superficial BET e distribuição de poros

As propriedades texturais dos materiais foram estudadas empregando a adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2). Foi avaliado por meio desta técnica o volume

total de poros calculados pelas equações BJH e DH e também a área superficial específica calculada por meio da equação BET (Tabela 11).

Tabela 11 Parâmetros da caracterização textural das argilas natural, pilarizada e modificada com ferro

Material	$S_{\text{BET}} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Largura poro (Å)	$V_{\text{total}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Natural	39,1	32	0,066
FePILC	210,9	19,56	0,223
FeMAG	177,1	19,98	0,191

Analisando-se os dados obtidos por meio da adsorção/dessorção de N_2 (Tabela 11), é possível observar que a presença do ferro altera as propriedades texturais da argila natural, aumentando a área superficial e o volume total de poros. Para a argila pilarizada com ferro (SGA FePILC) houve um aumento significativo da área superficial, quando em comparação com o material de partida, com aumento de aproximadamente cinco vezes. Resultado semelhante foi encontrado por DAUD e colaboradores (2010), estes prepararam uma argila pilarizada com ferro obtendo área superficial específica de $185,43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume total de poros pelo método BJH de $0,224 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Para o segundo material, FeMAG, a área superficial específica calculada foi menor que para o material pilarizado, porém esta ainda foi cerca de quatro vezes maior que para o material natural.

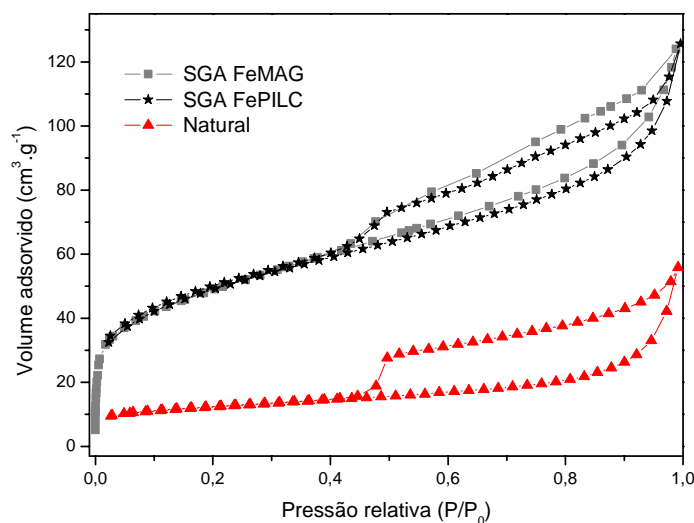


Gráfico 5 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para: (a) argila natural e (b) argilas magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC)

Analisando-se as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Gráfico 5), estas são classificadas como do tipo IV, segundo BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller) (GUERRA et al, 2005). Houve nos três materiais, a formação de ciclo de histerese em altas pressões relativas, característica dos materiais mesoporosos, podendo conter microporos (GUERRA et al, 2008).

4.1.2.3 Redução à temperatura programada (TPR)

Com o objetivo de se estudar as fases de ferro, foram realizadas análises de redução à temperatura programada. Os perfis de redução são apresentados no Gráfico 6 para as argilas: natural, magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC).

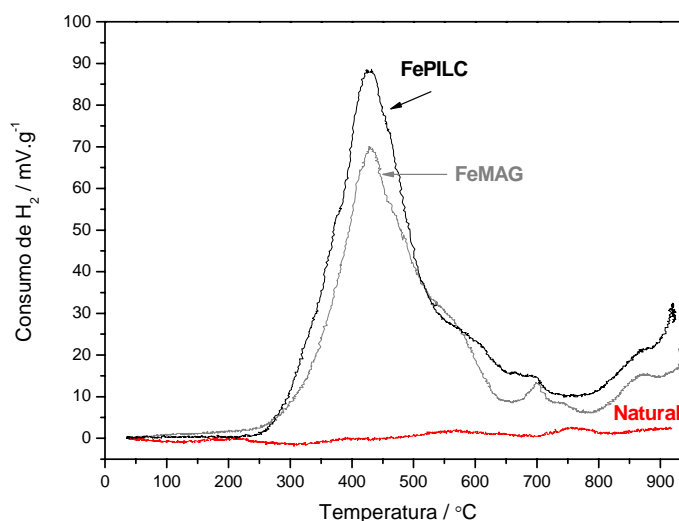
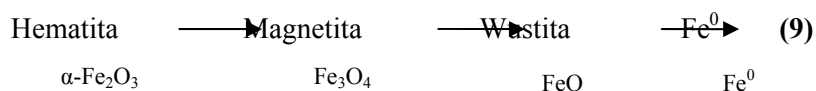
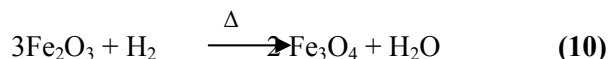


Gráfico 6 Perfis de redução a temperatura programada para as argilas: natural, magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC)

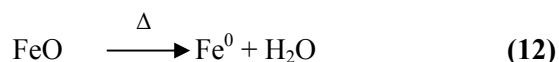
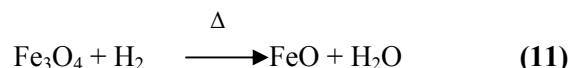
Segundo Cornell e Schuvertmann (1998), o perfil característico de consumo de H₂ de óxidos de ferro puros apresenta picos de redução relativos às seguintes transformações (Equação 9):



O perfil de redução obtido para a argila magnética (Gráfico 6, FeMAG) mostra claramente três regiões de consumo de hidrogênio. Na primeira região observa-se o início do consumo de H₂ próximo a 300° C e um acentuado aumento, mostrado pelo sinal centrado próximo a 400°C que é referente à redução da fase de hematita (α -Fe₂O₃) à magnetita (Fe₃O₄), como mostrado na Equação 10.



É observada ainda, uma segunda e terceira região de consumo de H₂, sendo o segundo pico correspondente a passagem de magnetita à wüstita (equação 11) e o terceiro referente à passagem de wüstita a ferro metálico (equação 12), segundo as equações 10 e 11.



Para a argila pilarizada (Gráfico 6, FePILC) são observadas três regiões de consumo de hidrogênio, uma intensa em torno de 430 °C, e duas menos intensas nas temperaturas de 700 e 870 °C, referentes às reduções já descritas para a argila magnética. Os perfis de TPR das duas argilas foram muito parecidos, porém FeMAG apresenta propriedade magnética, e a fim de estudar melhor a fase de ferro formada neste material foi realizada a espectroscopia de absorção de raios-X (XANES) para este material, os resultados são apresentados no subitem 4.1.2.7.

A argila natural (Gráfico 6, natural) apresentou um consumo mínimo de hidrogênio, evidenciando que não há a presença de espécies redutíveis.

4.1.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro de infravermelho das montmorilonitas apresentou três principais bandas que podem ser vistas no Gráfico 7.

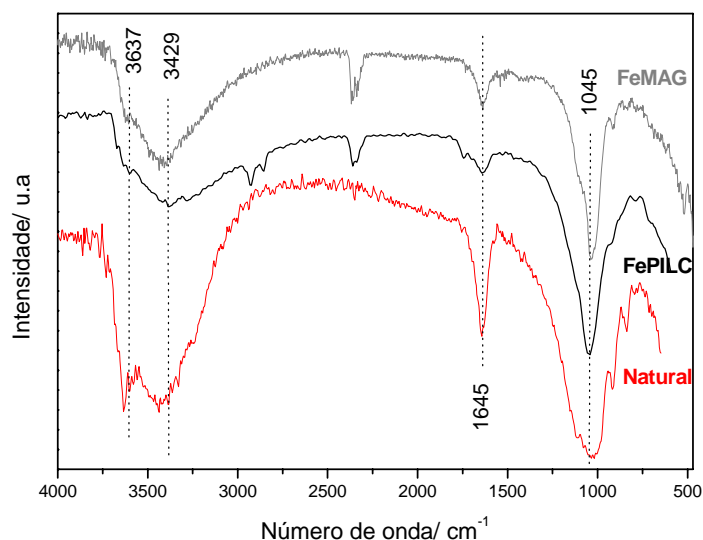


Gráfico 7 Espectros de infravermelho para: argila natural, magnética e modificada.

A primeira, uma forte absorção na região em torno de 3600 cm^{-1} para a argila natural, corresponde ao estiramento de grupos hidroxila e cátions da folha octaédrica (NOGUEIRA et al, 2009). Para os materiais modificados esta banda aparece sobreposta a outra na região de 3400 cm^{-1} , que esta relacionada à presença de água adsorvida na superfície das argilas, esta presença é confirmada pela presença da banda de deformação em 1645 cm^{-1} . A última região de absorção em torno de 1050 cm^{-1} indica o estiramento da ligação Si-O (TYAGI et al, 2006).

4.1.2.5 Análise Térmica

Por meio da análise termogravimétrica (TG) das argilas, foram encontradas três perdas de massa para os materiais (Gráfico 8). As análises foram realizadas sob atmosfera de ar sintético, porém segundo GIL e colaboradores (2010) este fator não influencia nos resultados quando em comparação à atmosfera de nitrogênio.

As perdas de massa para a argila natural (Gráfico 8) correspondem a 11,24; 1,55 e 3,3 % da massa total, sendo a primeira devida à saída de água de hidratação, a segunda a saída de água de condensação e a última a água presente no sistema reticular (AMAYA, 2009).

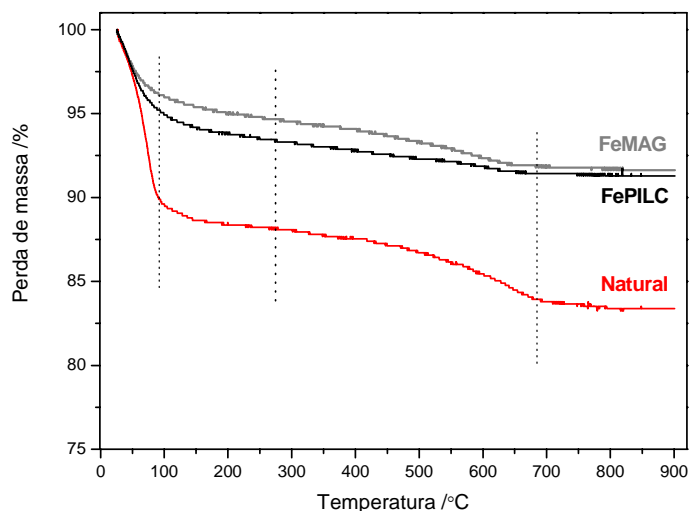


Gráfico 8 Análise termogravimétrica das argilas: natural, magnética e pilarizada

Para as argilas modificadas são observados também três perdas de massa sendo correspondentes na argila magnética a: 3,77; 1,53 e 2,71% e na argila pilarizada a: 4,97; 1,76 e 2,10% da massa total. Essas perdas já foram relatadas na literatura como sendo referentes à saída de água de hidratação; eliminação de dióxido de carbono proveniente da oxidação de grupos acetil do oligômero (VICENTE et al, 2001) e transformação estrutural, devido à conversão das hidroxilas dos aluminossilicatos (AMAYA, 2009).

4.1.2.6 Análise química e capacidade de troca catiônica

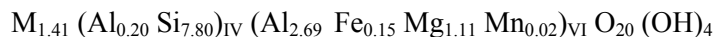
Por meio da análise química foi possível detectar que o componente principal desta bentonita natural (SGA) é a montmorilonita com 85,7%. Na sua composição estrutural existem outros minerais em quantidades inferiores, tais como quartzo, 4%, e feldspato, 10,3%. A composição química está mais bem explicada na Tabela 12, abaixo.

Tabela 12 Análise química da argila SGA natural

Componentes	Teor (%)
SiO ₂	59,37
Al ₂ O ₃	14,84
Fe ₂ O ₃	1,24
TiO ₂	1,37
MgO	3,13

CaO	0,90
K ₂ O	0,30
Na ₂ O	2,63
MnO	0,01

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada, e seu valor é de 175 mmol/100 g. Seu principal cátion trocável foi constatado como sendo o sódio (Na⁺). E sua fórmula estrutural é:



4.1.2.7 Espectroscopia de absorção de raios-X (XANES)

Por meio da espectroscopia de absorção de raios-X (XANES) (Gráfico 9) verificou-se que a argila FeMAG apresentou propriedades semelhantes com a hematita (α -Fe₂O₃) e pouca semelhança com o da magnetita (Fe₃O₄), apesar do material apresentar características magnéticas verificado no teste com o magneto permanente.

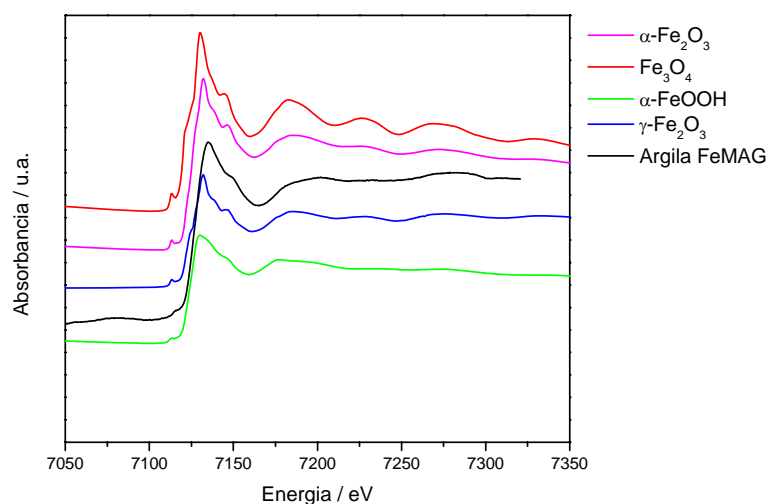


Gráfico 9 Espectro de absorção de raios-X (XANES), monitoramento in situ da argila magnética (FeMAG) na borda do ferro.

Por meio da espectroscopia de absorção de raios-X (XANES) é possível observar que a fase de ferro mais semelhante ao espectro da amostra é o referente a maghemita (γ -Fe₂O₃), que é magnética e tem espectro semelhante ao da amostra.

4.1.2.8 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 14, são mostradas as micrografias das argilas: natural, pilarizada e magnética.

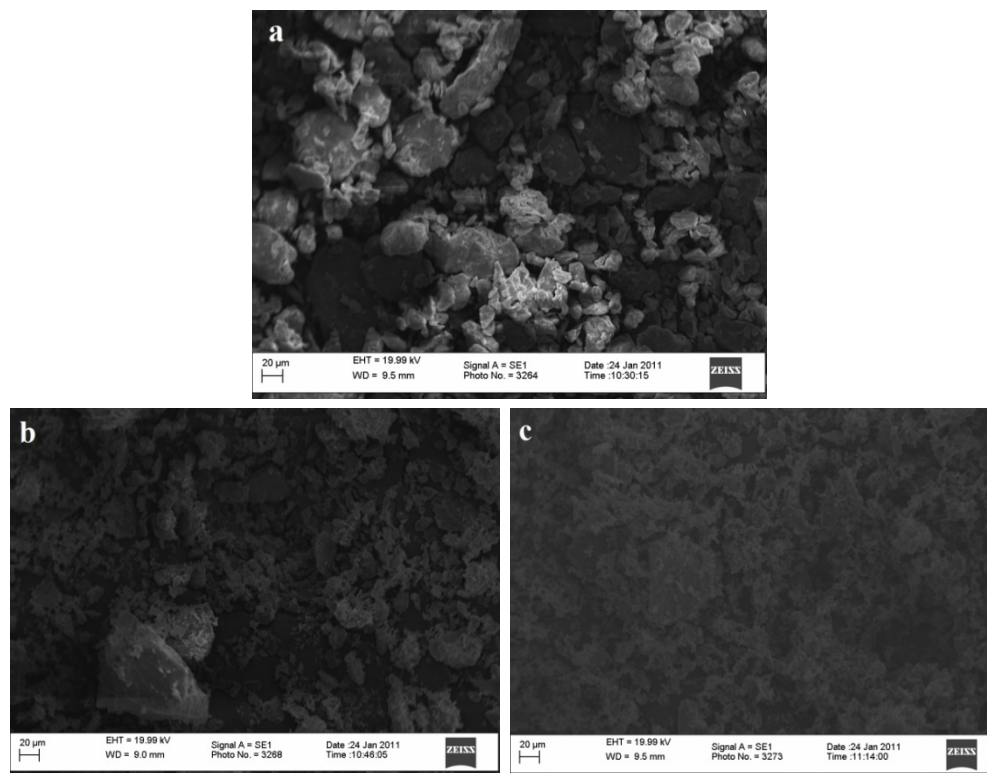


Figura 14 Micrografias das argilas: (a) natural, (b) pilarizada FePILC e (c) magnética FeMAG

Com base nos resultados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura para a matriz natural com os métodos em estudo, é possível observar que esta possui uma estrutura bem definida, que se apresenta em forma de grãos, de tamanhos variados (Figura 14a).

Após os processos de modificação empregados, as argilas adquiriram morfologia diferente do seu material de partida. Essa diferença ficou mais evidente no material que passou pelo processo mais drástico de calcinação que foi proposto neste trabalho. A calcinação com forno aberto, a argila magnética (FeMAG), provavelmente foi drástica sendo que para esta não se observa mais nenhum vestígio da estrutura primitiva, em forma de grãos. Na argila pilarizada (Figura 14b), são notados ainda pequenos grãos, assim como na estrutura original, e também algumas partes onde esses grãos foram reduzidos a peças ainda menores. É possível afirmar então que o processo

de pilarização convencional é menos agressivo a estrutura do material mineral que o processo de calcinação proposto neste trabalho.

A cristalinidade, tamanho do cristalito e diâmetro médio de poros sofreram alterações devido ao método de calcinação empregado na preparação de uma argila pilarizada com titânio (AWATE e SUZUKI, 2001) estes autores também empregaram a calcinação em forno aberto a temperatura de 500°C por 3 horas.

4.2 Testes de adsorção

4.2.1 Adsorção dos metais

Para o estudo da influência do pH, foram utilizados os metais Cd^{2+} e Zn^{2+} e a argila SGA natural. Os resultados dos testes de adsorção nos diferentes pH's escolhidos estão reunidos na tabela 13, abaixo.

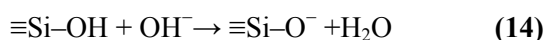
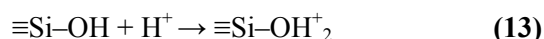
Tabela 13 Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção dos cátions Cd^{2+} e Zn^{2+} em argila natural, com diferentes valores de pH e temperatura de $25\pm 2^\circ\text{C}$

pH	Metal	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
		$q_{\max}(\text{mg/g})$	k_L (L/mg)	R^2	$K_f(\text{mg/g})$	1/n	R^2
3	Cd^{2+}	11,99	0,03	0,9721	1,02	0,58	0,9788
	Zn^{2+}	14,98	0,03	0,9423	1,10	0,59	0,8798
5	Cd^{2+}	13,99	0,06	0,9788	1,53	0,49	0,9792
	Zn^{2+}	20,11	0,07	0,9283	1,73	0,69	0,9345
7	Cd^{2+}	33,27	0,07	0,9715	4,35	0,46	0,8973
	Zn^{2+}	19,15	5,19	0,9912	5,06	0,20	0,9578
9	Cd^{2+}	31,12	0,01	0,9901	8,55	0,22	0,9678
	Zn^{2+}	19,01	9,41	0,9878	12,32	0,17	0,8345

É possível observar que o pH exerce uma grande influência no processo de adsorção dos cátions pela argila natural. A partir dos dados obtidos, nota-se que à medida que o pH aumenta, a adsorção dos metais pela argila natural é favorecida. Este fato está relacionado ao ponto de carga zero do material (PCZ). O PCZ é o pH da suspensão do adsorvente em que sua superfície tem uma carga líquida igual à zero (SPARKS, 1995). No caso do material argilomineral empregado neste trabalho, o PCZ foi previamente determinado sendo de 6,35 (AMAYA, 2009).

É interessante ressaltar que os dois primeiros valores de pH: 3 e 5 são abaixo do ponto de carga zero (PCZ) do material e os dois outros: 7 e 9 são acima do PCZ,

este fato implica na mudança das cargas presentes em sua superfície, como por exemplo, já descrito por Kubilay e colaboradores (2007): se o pH da solução é menor que o PCZ há uma concorrência dos íons H^+ pelos sítios de complexação de superfície da argila e a carga líquida é positiva (Equação 13), ainda se o pH é maior que o PCZ do material a carga superficial líquida é negativa (Equação 14). Dai então a explicação do aumento da adsorção com o aumento de pH, pois com uma carga superficial negativa, o material é capaz de atrair com mais facilidade os cátions dos metais.



Avaliando os dados obtidos, foi escolhido o pH 7, como ideal de trabalho, que é ligeiramente maior que o PCZ, sendo assim, as cargas na superfície do material estariam praticamente equilibradas, existindo apenas uma pequena quantidade de cargas negativas. Este pH foi escolhido para que fosse possível constatar se os materiais têm capacidade de remover os metais da solução aquosa, por outros processos que não somente a atração pelas cargas de sua superfície.

Segundo Rao e colaboradores (2002) é possível avaliar se o processo de adsorção de metais pela argila é favorável ou desfavorável (para o processo de Langmuir) por meio do cálculo de um fator de separação adimensional chamado de R_L (Equação 15). Este valor é facilmente obtido aplicando-se a Equação 15.

$$R_L = 1 / (1 + k_L C_e) \quad (15)$$

Onde R_L é fator de separação adimensional, C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L) e b é constante de Langmuir (mg/L). Obtido o valor a constante é classificada como:

$$R_L > 1 \text{ Desfavorável}$$

$$R_L = 1 \text{ Linear}$$

$$R_L < 1 \text{ Favorável}$$

$$R_L = 0 \text{ Irreversível}$$

Procedeu-se então com o cálculo de R_L para os dados de adsorção obtidos para os metais nos diferentes pH's, os valores de R_L encontrados assim como sua classificação segundo os autores são resumidos na tabela 14.

Analisando o parâmetro adimensional R_L é possível perceber que para os dois metais testados, cádmio e zinco, ele segue a ordem decrescente: $\text{pH } 3 > \text{pH } 5 > \text{pH } 9 > \text{pH } 7$, ou seja o menor valor de R_L é encontrado no pH 7, é possível então afirmar que o processo de adsorção deste metal é mais favorável neste pH, já que este parâmetro está diretamente relacionado ao favorecimento ou não da adsorção. Quando o valor de R_L é igual a 1, o processo de adsorção é considerado linear e quando seu valor é igual a zero, o processo é considerado irreversível, pode-se dizer que quando o valor de R_L tender a zero, a adsorção tenderá a irreversibilidade (RAO et al, 2002). Analisando os dados obtidos para Zn^{2+} e Cd^{2+} , empregando a argila natural como adsorvente, é possível afirmar que o melhor valor de pH para testes de adsorção de metais é sete, pois fornece os melhores valores de q_{max} e R_L .

Tabela 14 Valores da constante R_L , calculado para os valores obtidos na adsorção segundo o modelo de Langmuir, em diferentes pH's, concentrações e no tempo fixo de 24 horas de contato

pH	Metal	Parâmetros de Langmuir			Classificação
		q_{max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R_L	
3	Cd^{2+}	11,98	0,031	0,729	Favorável
	Zn^{2+}	14,97	0,038	0,637	Favorável
5	Cd^{2+}	13,99	0,068	0,512	Favorável
	Zn^{2+}	20,11	0,072	0,408	Favorável
7	Cd^{2+}	33,26	1,345	0,022	Favorável
	Zn^{2+}	19,15	5,198	0,009	Favorável
9	Cd^{2+}	31,11	1,010	0,031	Favorável
	Zn^{2+}	19,01	5,103	0,010	Favorável

Outro parâmetro avaliado foi o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, a fim de avaliar qual seria o tempo em que o processo de adsorção iria atingir o equilíbrio. Para este teste foi empregada a argila natural em contato com as diferentes concentrações (5, 15, 25, 50 e 75 mgL^{-1}) do metal cádmio Cd^{2+} nos tempos de 60, 360 e 1440 minutos. Os dados obtidos se encontram na Tabela 15. O resultado foi expresso em termos da porcentagem de remoção do metal para cada concentração nos tempos definidos. O teste foi realizado no pH 7, sendo este ajustado com soluções de NaOH e HCl, como já descrito, na temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, sendo sempre mantidos sob agitação. Um espectrômetro de absorção atômica de chama (Varian[®]) foi utilizado para medir as concentrações de metais pesados antes e após a adsorção.

Tabela 15 Valores de adsorção do cátion Cd^{2+} na temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e diferentes tempos de contato com a argila natural

Tempo (min)	% remoção de cádmio (Cd^{2+})				
	5 ppm	15 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm
60	21,34	19,85	14,89	14,56	10,33
360	73,24	68,24	46,22	47,01	32,19
1440	72,21	68,57	45,83	48,97	33,24

O equilíbrio da adsorção do cádmio pela argila natural é atingido com 6 horas (360 minutos) de contato com as soluções de diferentes concentrações. Foi possível observar que à medida que o tempo aumentou a porcentagem de remoção também foi maior, porém a diferença entre os tempos, a partir de 360 minutos não foi tão significativa. Assim todos os testes de adsorção para os outros metais foram realizados em pH 7 e com tempo de contato de 24 horas, para facilitar o teste e garantir que o tempo de equilíbrio para todos fosse atingido.

Depois de determinadas às melhores condições de trabalho (pH e tempo de contato), foram realizados os testes de adsorção dos metais: Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , utilizando como adsorventes as argilas: natural, magnética e pilarizada. As isotermas de adsorção (Gráfico 10) foram ajustadas segundo o modelo não linear de Langmuir e Freundlich.

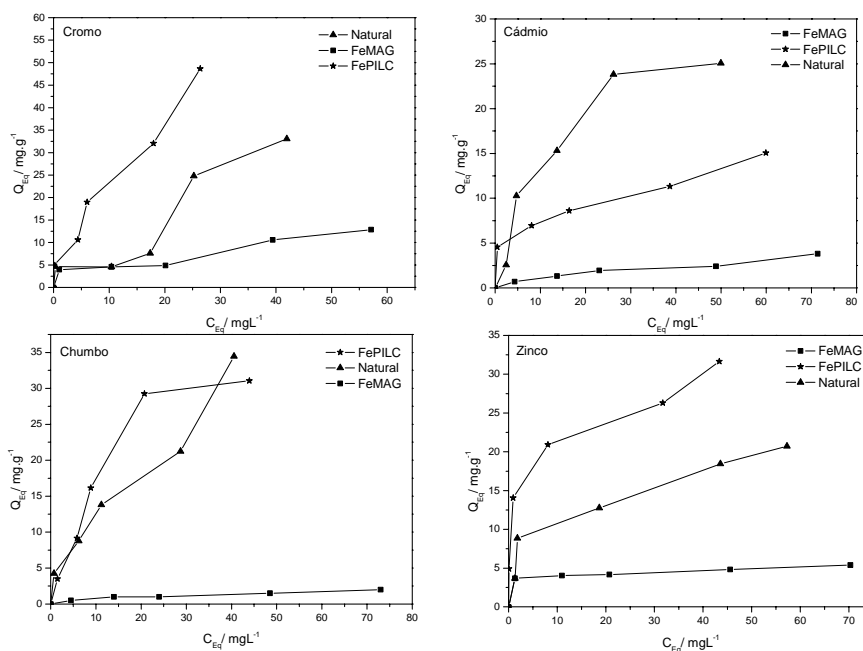


Gráfico 10 Isotermas de adsorção dos metais cádmio, cromo, chumbo e zinco, em pH 7, para as argilas natural, magnética e pilarizada

Os valores encontrados em ambos os ajustes estão na Tabela 16. Nota-se que os maiores valores de adsorção q_{\max} encontrados foram 50,56 mg de cromo por grama de argila pilarizada, seguido de 44,91 mg de chumbo por grama de argila natural (Tabela 16).

A argila natural mostrou-se como um bom material adsorvente de metais em geral, se destacando para adsorção de chumbo e cádmio, esses valores corroboram com os já descritos por Bhattacharyya e Gupta (2007). Pode-se observar que a capacidade de adsorção aumenta na seguinte ordem: $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Cr^{3+} < Pb^{2+}$. Os resultados encontrados para argila natural podem ser explicados da mesma maneira que no teste de influência do pH, que apesar de ser ligeiramente acima do PCZ da argila, já apresenta influência, fazendo com que o material mesmo em sua forma natural apresente uma boa capacidade de remoção de metais em solução aquosa. Ou também pode ser reportada a capacidade de troca catiônica como descrito por Corami e colaboradores (2007), onde há a troca do cátion interlamelar sódio (Na^+) pelos cátions dos metais em solução. Esta última suposição seria favorecida pelo aumento da entropia do sistema após a troca, uma vez que para cada cátion divalente que entraria nas lamelas da argila, sairiam dois cátions sódio monovalente da estrutura lamelar, e para o cátion trivalente de cromo sairiam três cátions Na^+ , favorecendo o aumento da entropia. Estudo semelhante foi realizado por Kubilay e colaboradores (2007). A montimorilonita empregada no trabalho, em sua forma natural, alcançou valores de adsorção (q_{\max}) em pH 7, de 15,06 mgg^{-1} para zinco, 12,55 mgg^{-1} para cobre e 9,91 mgg^{-1} de cobalto. A ordem crescente de adsorção foi $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$.

Tabela 16 Valores das constantes de Langmuir e Freundlich obtidos para as isotermas de adsorção dos metais: cádmio, cromo, chumbo e zinco, para as argilas natural, magnética e pilarizada

Material	Metal	Langmuir			Freundlich		
		q_{\max}	k_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
Natural	Cd^{2+}	33,27	0,073	0,9715	4,35	0,469	0,8973
	Cr^{3+}	39,45	0,014	0,8582	1,27	0,563	0,8215
	Pb^{2+}	44,91	0,063	0,9686	4,99	0,501	0,8943
	Zn^{2+}	19,15	5,199	0,9912	5,06	0,201	0,9578
FePILC	Cd^{2+}	16,66	0,079	0,8566	3,96	0,306	0,9428
	Cr^{3+}	50,56	0,023	0,9648	4,26	0,732	0,9627
	Pb^{2+}	41,25	0,016	0,9793	2,41	0,697	0,9517
	Zn^{2+}	28,18	0,871	0,9014	11,29	0,257	0,9005
	Cd^{2+}	6,16	0,018	0,9526	0,25	0,614	0,9532

FeMAG	Cr ³⁺	29,45	0,014	0,8783	1,27	0,562	0,8216
	Pb ²⁺	2,56	0,036	0,9548	0,23	0,487	0,9621
	Zn ²⁺	4,32	4,142	0,8309	3,63	0,047	0,9651

A argila pilarizada também apresentou bons resultados de capacidades de remoção dos cátions metálicos, sendo que para este material prevaleceu à ordem crescente de adsorção: $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cr}^{3+}$. A argila natural e pilarizada tiveram um resultado muito melhor no teste de adsorção dos cátions do que aqueles observados para a argila magnética (Tabela 16). Guerra e colaboradores (2008) estudando a capacidade de remoção de metais em meio aquoso por uma argila pilarizada mista com zircônio e titânio, chegaram a resultados de adsorção de 56,19; 48,72 e 45,88 mgg^{-1} , respectivamente para cobre (Cu^{2+}), níquel (Ni^{2+}) e cobalto (Co^{2+}). No caso da argila pilarizada com ferro obtida neste trabalho, é possível atribuir os bons resultados de adsorção dos metais a interação entre estes e os pilares de óxidos de ferro presentes na estrutura de argila FePILC como por exemplo é demonstrado na figura 15, onde o chumbo se liga a estrutura do óxido de ferro.

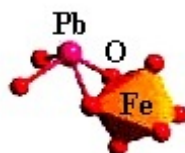


Figura 15 Exemplo de interação metal-óxido de ferro que ocorre na estrutura da argila pilarizada

A argila magnética (FeMAG) não teve resultados bons para a adsorção dos metais em geral, alcançando valores interessantes somente na adsorção do cromo, em que sua capacidade máxima de adsorção foi de quase 30 mg do metal por grama da argila. O fato de o material ter sofrido um processo mais drástico de calcinação promoveu um colapso de parte da estrutura, confirmado pela difratometria de raios-X, apesar de apresentar área superficial superior à argila natural à parte colapsada da estrutura pode ter dificultado o acesso dos cátions aos poros do material e aos poucos pilares de óxido de ferro que se encontram na estrutura. Como relatado por Pergher e colaboradores (1999) durante o processo de calcinação o material pode resultar em três diferentes tipos de estrutura pilarizada (Figura 16). Provavelmente a argila FeMAG pode ter estrutura com poucos pilares de ferro semelhante a figura 16.



Figura 16 Esquema da estrutura de argilas pilarizadas com diferentes quantidades e distribuições de pilares

Resultados semelhantes não foram encontrados na literatura, que reporta, na maioria dos casos, a adsorção empregando argilas naturais e/ou pilarizadas.

Os valores de R_L encontrados para o processo de adsorção dos metais pelas argilas estão reunidos na Tabela 17. Nota-se mais uma vez que o processo de adsorção é favorável para todos os materiais e cátions testados, sendo que os menores valores de R_L são para a argila natural.

Tabela 17 Valores da constante R_L , calculado para os valores obtidos na adsorção segundo o modelo de Langmuir, das argilas com os cátions metálicos

Material	Metal	Parâmetros de Langmuir			Classificação
		q_{max}	k_L	R_L	
Natural	Cd^{2+}	33,27	0,072	0,294	Favorável
	Cr^{3+}	39,45	0,014	0,644	Favorável
	Pb^{2+}	44,91	0,063	0,261	Favorável
	Zn^{2+}	19,15	5,198	0,009	Favorável
FePILC	Cd^{2+}	16,66	0,079	0,431	Favorável
	Cr^{3+}	50,56	0,023	0,462	Favorável
	Pb^{2+}	41,25	0,016	0,602	Favorável
	Zn^{2+}	28,18	0,879	0,038	Favorável
FeMAG	Cd^{2+}	6,16	0,018	0,900	Favorável
	Cr^{3+}	29,45	0,072	0,320	Favorável
	Pb^{2+}	2,56	0,036	0,915	Favorável
	Zn^{2+}	4,32	4,142	0,053	Favorável

O processo de adsorção é mais favorável para o material que apresenta o menor valor de R_L . Para o cádmio (Cd^{2+}) é possível observar que o valor de R_L aumenta na ordem: natural < FePILC < FeMAG. Pode-se verificar que os valores de R_L corroboram com os valores calculados de q_{max} para a adsorção do cádmio, uma vez que o maior valor deste foi para a argila natural (33,27 mgg^{-1}) e o valor de R_L correspondente o menor para este metal (0,291). É possível então dizer que a adsorção do cádmio é favorecida na ordem: natural > FePILC > FeMAG. Os resultados obtidos

na adsorção do cromo mostram que esta é mais favorável na ordem FePILC > natural > FeMAG, tanto analisando os valores de R_L quanto os de q_{\max} . Os valores de R_L encontrados para chumbo e zinco também corroboram com os valores de q_{\max} calculados, sendo que os valores de R_L diminuem à medida que q_{\max} aumenta o que era esperado. A adsorção destes metais é favorecida na ordem: natural > FePILC > FeMAG e FePILC > Natural > FeMAG, para chumbo e zinco, respectivamente.

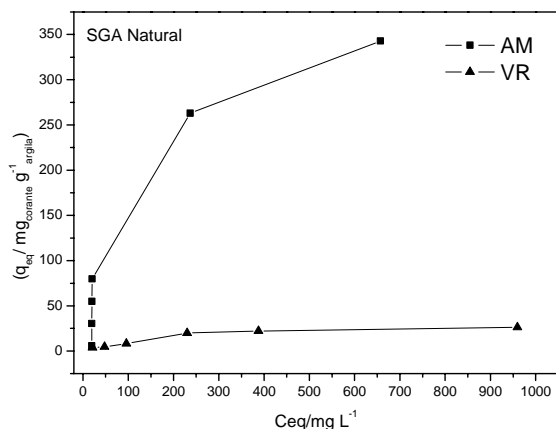
O emprego do fator R_L como parâmetro de avaliação do sucesso da adsorção já foi relatado por diversos trabalhos na literatura, por autores que estudavam o processo de adsorção de metais em argilas (ALTINDOGAN et al, 2000; KUBILAY et al, 2007; RAO et al, 2002).

4.2.2 Adsorção dos corantes

Uma isoterma de adsorção é uma boa ferramenta para a compreensão da natureza de uma superfície. No entanto, uma correta seleção da equação de adsorção para diferentes faixas de concentração revela a verdadeira imagem da superfície. Para baixas coberturas, modelos de Freundlich explicam o processo de adsorção, enquanto que o modelo de Langmuir descreve a cobertura monocamada em altas concentrações (KUBILAY et al, 2007).

Foi estudada nesta parte do trabalho a eficiência das argilas: natural, pilarizada e magnética na remoção das moléculas modelo de corantes orgânicos: Azul de metileno (AM) e Vermelho reativo (VR). Depois de deixados em contato por 24 horas com as argilas, foram calculadas as concentrações de equilíbrio C_{eq} (mgL^{-1}) e a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente q_{eq} (mgg^{-1}) e então construídas as isotermas de adsorção, que em seguida foram ajustadas segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich, pelo ajuste não linear.

As isotermas do AM e do VR nas diferentes argilas são mostradas no gráfico 11.



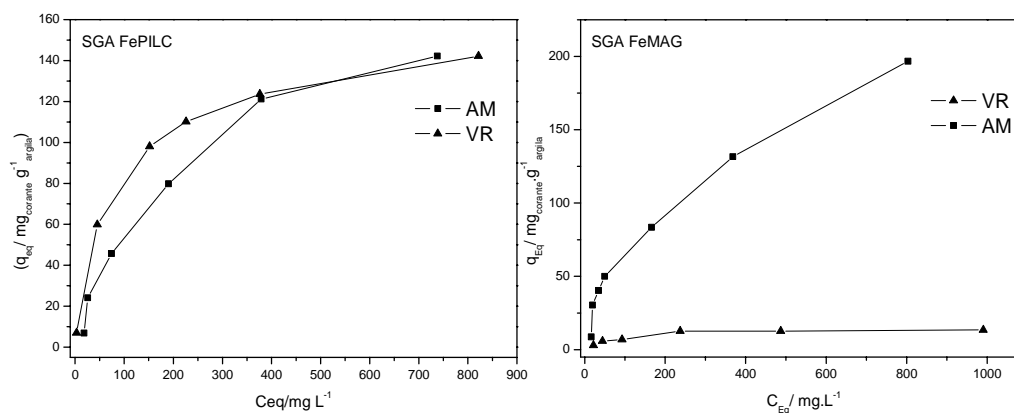


Gráfico 11 Isotermas de adsorção das moléculas azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR) na argila natural, pilarizada (FePILC) e magnética (FeMAG)

Os dados de equilíbrio foram processados de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich. Os dados obtidos para o processo de adsorção se encontram na Tabela 18.

Tabela 18 Parâmetros de Langmuir e Freundlich calculados para adsorção das moléculas azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR) na argila natural, magnética e pilarizada

Material	Molécula	Langmuir			Freundlich		
		q_{max}	k_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
Natural	AM	434,25	0,0060	0,9789	11,66	0,53	0,9300
	VR	33,29	0,0047	0,9882	1,37	0,44	0,8905
FePILC	AM	191,54	0,0041	0,9932	7,16	0,46	0,9765
	VR	151,31	0,1236	0,9959	12,45	0,39	0,9687
FeMAG	AM	258,42	0,0033	0,9876	5,41	0,53	0,9822
	VR	14,99	0,0126	0,9598	1,95	0,29	0,8569

Os resultados mostram que o equilíbrio é melhor descrito pelo modelo de Langmuir, para o qual foram encontrados os maiores coeficientes de correlação.

A argila natural mostrou-se mais eficiente no processo de remoção da molécula modelo de azul de metileno ($q_{eq} = 434,25 \text{ mgg}^{-1}$), seguida da argila magnética ($q_{eq} = 258,42 \text{ mgg}^{-1}$) e então da argila pilarizada, com a menor capacidade máxima de adsorção de $151,31 \text{ mgg}^{-1}$.

Já para a molécula de vermelho reativo o melhor resultado foi encontrado para a argila pilarizada ($q_{eq} = 151,31 \text{ mgg}^{-1}$), sendo os valores encontrados para a argila natural bem inferior e para FeMAG a remoção do corante foi muito baixa nessas condições.

A diferença na capacidade de adsorção entre as duas moléculas pode ser relacionada ao tamanho e número de grupos funcionais de cada um dos corantes (WONG et al, 2003). Por exemplo, a argila natural teve bons resultados de adsorção para o AM o que não se repetiu para a molécula de VR, isso pode ser devido à longa cadeia e estrutura molecular do VR que tornaram a adsorção desfavorável, provavelmente devido à dificuldade de difusão e à orientação espacial sobre a superfície da argila. Esse fato se repetiu para as duas outras argilas, que também adsorveram uma pequena quantidade do corante.

A argila natural e FePILC apresentaram valores satisfatórios de adsorção dos corantes, quando comparado a outros valores já relatados, por exemplo, Ramos e colaboradores (2009), testando a capacidade de adsorção de AM e VR em carvão comercial e ativado, encontraram os maiores valores de adsorção de 102 mgg^{-1} para o corante azul de metileno em carvão ativado produzido a partir de cascas do café. Para a molécula de VR o valor de q_{max} encontrado foi de 131 mgg^{-1} , o que provavelmente pode ser atribuído a grande área superficial do carvão ativado comercial, em torno de 950 m^2g^{-1} .

O emprego de argilas pilarizadas para adsorção de corantes já foi relatado na literatura, como por exemplo, Bouberka e colaboradores (2009) testaram a capacidade de argilas pilarizadas com alumínio (AlPILC) e cromo (CrPILC) na remoção do corante ácido Supranol amarelo 4GL, eles encontraram resultados semelhantes ao encontrado neste trabalho, sendo que as argilas atingiram valores de q_{max} de 142,85 e 128,20 mgg^{-1} para AlPILC e CrPILC, respectivamente.

A remoção de Rhodamina B (RhB), um corante da classe dos xantenos, por uma argila pilarizada com ferro foi testada por Hou e colaboradores (2010). A montimorilonita pilarizada com ferro apresentou espaço basal de 15,1 Å e área superficial de 36,8 m^2g^{-1} , sua capacidade máxima de remoção do corante foi calculada, ajustando ao modelo de Langmuir, em 98,62 mgg^{-1} . A adsorção do corante foi descrita pelos autores como sendo de pseudo-segunda ordem.

Levando em consideração a capacidade de adsorção de corantes por argilas pilarizadas já relatados na literatura, os valores encontrados para adsorção do corante azul de metileno neste trabalho para as argilas pilarizada e magnética podem ser considerados promissores, uma vez que atingiram elevados valores de q_{max} .

Várias pesquisas têm mostrado que argilas naturais e com pilares de ferro representam classes inovadoras e promissoras de novos materiais adsorventes para a remoção de corantes (HOU et al, 2010).

4.2.2.1 Estudo da influência do campo magnético na adsorção dos corantes

Depois de verificada a propriedade magnética de FeMAG, procedeu-se com o teste de adsorção na presença de campo magnético induzido, a fim de verificar o comportamento do material nessas condições. O teste foi realizado também com os demais materiais para comparação.

O campo magnético exerceu grande influência no processo de adsorção da molécula de azul de metileno pela argila magnética, para o vermelho reativo também houve significativa diferença, porém bem inferior quando comparada ao primeiro. Já para os materiais que não apresentaram propriedade magnética, a presença do campo não alterou as capacidades de adsorção, e os parâmetros de Langmuir e Freundlich foram os mesmos encontrados para o teste sem campo (Tabela 18). A influência de campo magnético sobre a adsorção de corantes têxteis já foi estudado, no entanto o mecanismo desse efeito de um campo magnético não foi totalmente esclarecida (BARAN, 2009).

A utilização de métodos de RMN levaram à sugestão de que ligações de hidrogênio entre moléculas de água são reduzidas na presença de campo magnético, o que permite a formação de monômeros de moléculas de água com uma maior mobilidade. Assim, os campos magnéticos têm uma grande influência sobre os processos físicos e químicos em soluções aquosas (BARAN et al, 2009). A presença do campo magnético aumentou na ordem de dez vezes a adsorção dos corantes: Negro de Eriocromo, Alaranjado de Metila, Azul Timol e Vermelho Congo sob carvão ativado (BARAN et al, 2009).

Uma explicação para o efeito do campo magnético sobre a adsorção por materiais porosos parte do princípio que o tamanho efetivo de uma molécula hidratada muda sob a influência do campo magnético ao passo que aumenta a mobilidade das moléculas de água, além disso o movimento do adsorbato no microporo depende de seu tamanho quando hidratado (BARAN et al, 2001). Sendo assim, é possível afirmar que a presença do campo magnético pode ter alterado o tamanho das moléculas dos corantes AM e VR, facilitando a movimentação destas sobre a superfície porosa da argila. Porém, no caso das argilas utilizadas neste trabalho, o campo magnético

apresentou influência somente para a argila FeMAG que tem propriedade magnética. Esse fato pode ser relacionado com o alinhamento das partículas do material adsorvente. Para os dois outros materiais, que não apresentam propriedade magnética, nenhuma alteração foi notada.

As isotermas de adsorção foram ajustadas pelo modelo de Langmuir e Freundlich, sendo que o primeiro foi o que forneceu o melhor coeficiente de correlação para adsorção do azul de metileno. Já para o vermelho reativo, os coeficientes foram praticamente o mesmo valor para os dois ajustes. As isotermas de adsorção para os corantes aparecem no gráfico 12.

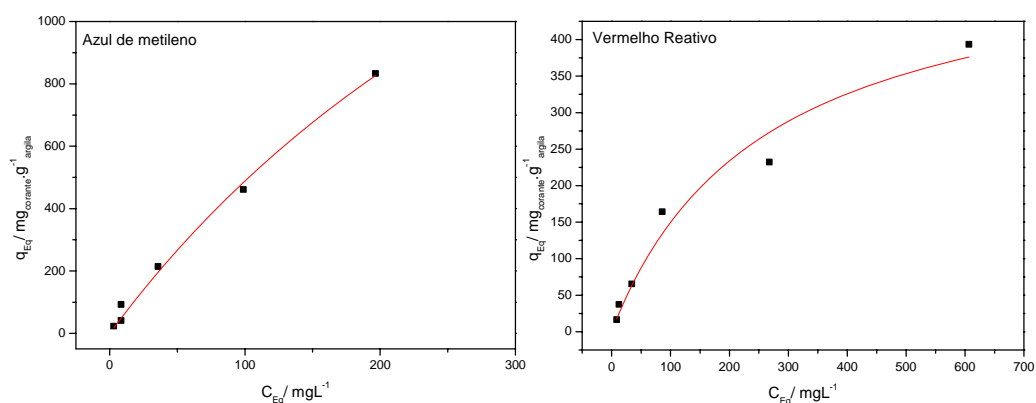


Gráfico 12 Isotermas de adsorção de azul de metileno e vermelho reativo empregando FeMAG como adsorvente na presença de campo magnético

Os valores calculados dos parâmetros de cada ajuste constam na Tabela 19. Por meio dos valores fornecidos pelo ajuste de Langmuir, a argila magnética apresenta uma altíssima capacidade máxima de remoção do corante azul de metileno ($q_{\max} = 834,65 \text{ mgg}^{-1}$). O valor de q_{\max} para o vermelho reativo aumentou significativamente em relação ao teste de adsorção sem campo ($q_{\max} = 14,99$) atingindo o valor de $236,58 \text{ mgg}^{-1}$.

Tabela 19 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção das moléculas azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR) na presença de campo magnético com a argila magnética (FeMAG)

Material	Molécula	Langmuir			Freundlich		
		q_{\max}	k_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
	AM	834,65	0,0009	0,9942	4,58	0,823	0,9612

FeMAG	VR	236,58	0,0015	0,9598	5,99	1,125	0,9641
-------	----	--------	--------	--------	------	-------	--------

A adsorção do AM e VR são altamente favorecidas na presença de campo magnético com FeMAG. São apresentadas na figura 17 algumas fotos do processo de adsorção empregando o AM como adsorbato, uma vez que neste teste ficou mais evidente a eficiência da remoção do corante. As fotos foram tiradas após o tempo de 24 horas de contato e exemplificam a alta capacidade deste material em remover o corante AM do meio aquoso.



Figura 17 Imagens das soluções após contato com FeMAG por 24 horas. Comparação com as soluções padrão: (a) 25 ppm, (b) 50 ppm e (c) 100 ppm

É interessante também observar a mudança de coloração do material argilomineral (Figura 18), antes do processo de adsorção um pó marrom avermelhado (Figura 32a) e após o material se torna escuro (Figura 32 b e c). Na figura 17 foi utilizada a solução remanescente do processo de adsorção do azul de metileno 25 mgL^{-1} após 24 horas de contato com FeMAG sob efeito do campo magnético.

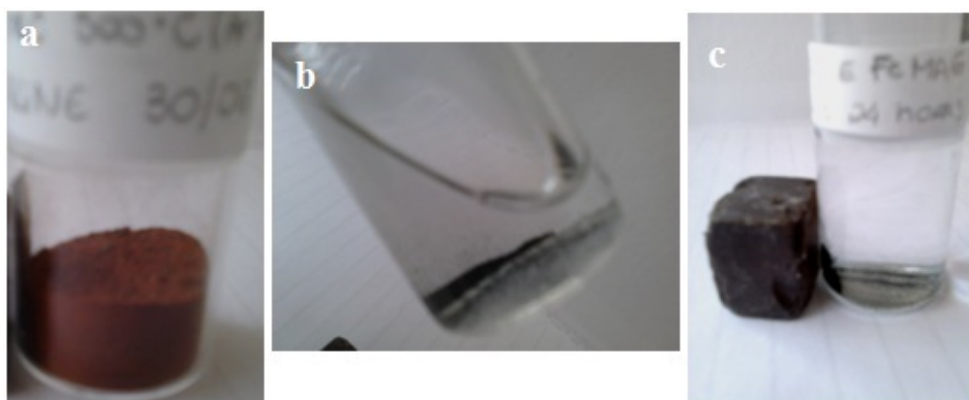


Figura 18 (a) Aspecto da argila magnética (FeMAG) antes do processo de adsorção, (b) após o processo de adsorção da solução 25 ppm de AM e (c) atração pelo ímã do material contendo AM adsorvido

Devido a quase total remoção de coloração das soluções de azul de metileno buscou-se entender melhor o processo pelo qual a argila FeMAG estaria removendo o AM do meio. Para tal realizou-se a determinação do teor de carbono orgânico total (TOC). As porcentagens de remoção de carbono foram realizadas com base nas concentrações de carbono total fornecidas para os padrões (25, 50, 100, 250 e 1000 mgL^{-1}). Os dados obtidos pelo TOC foram correlacionados a remoção de coloração encontrada por meio da espectroscopia de UV visível para as amostras (Gráfico 13).

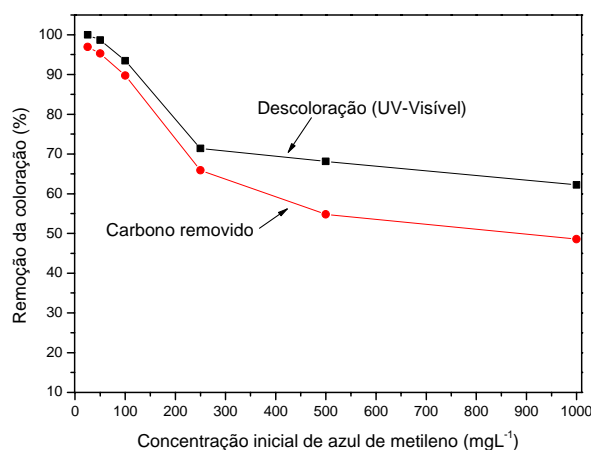


Gráfico 13 Porcentagens de remoção do azul de metileno determinados por meio de: UV-Visível e Carbono orgânico total (TOC)

Os resultados mostram que a remoção da coloração pode passar por um processo de degradação parcial do corante, pois não há remoção completa do carbono em solução apesar da completa remoção da coloração, principalmente para concentrações acima de 250 mgL^{-1} . Por meio dos valores obtidos pelo TOC (Gráfico 13), observa-se que para a concentração de 25 mgL^{-1} a remoção do carbono do meio aquoso foi quase total, atingindo o valor de 96,95%, resultado semelhante ao encontrado na remoção da coloração por UV-Visível (99,98%), pode-se atribuir então a remoção ao processo de adsorção, uma vez que além da remoção da coloração há realmente a saída do carbono do meio, que provavelmente entra na matriz argilomineral, este fato se repete para as concentrações de 50 e 100 mgL^{-1} . Esta remoção também pode ser relacionada com a 'adsorção reativa' relatada por Nogueira e colaboradores (2009). Estes autores testando a capacidade de remoção do AM em meio aquoso, empregando uma argila natural como adsorvente, encontraram altos

valores de remoção do corante ($q_{\max} = 556,81 \text{ mgg}^{-1}$). A adsorção reativa também foi relatada por Hetrick e colaboradores (2008) empregando catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Nestes casos o processo de perda de coloração do meio aquoso contendo o corante foi atribuído às reações que ocorrem na superfície da argila durante o processo de adsorção, o esquema apresentado por eles para explicar o mecanismo da adsorção reativa é mostrado na figura 19. No processo da adsorção reativa o material também passaria por um processo de regeneração dos sítios como demonstrado na Figura 19 (ii), sendo possível sua reutilização por vários ciclos consecutivos (NOGUEIRA et al, 2009).

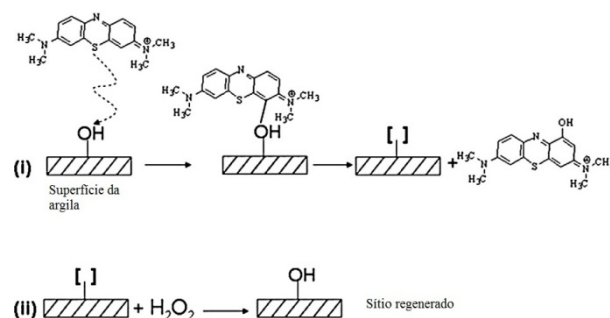


Figura 19 Esquema da adsorção reativa da molécula de azul de metileno (i) e esquema da regeneração dos sítios ativos do argilomineral (ii) propostos por Nogueira et al (2009)

Materiais ferromagnéticos incorporados em matrizes adequadas podem ser usados em aplicações ambientais, como o tratamento de águas residuais. Este tipo de material têm atraído muito interesse devido à sua ampla gama de aplicações potenciais (KOMISSAROVA et al, 2001). Porém em muitos casos os materiais só apresentam melhoria no processo de adsorção quando em contato com campo magnético, como por exemplo, nanopartículas de ferro magnéticas foram testadas na remoção do AM resultando numa capacidade máxima de remoção de $0,199 \text{ mg g}^{-1}$ do corante, porém os autores não testaram a influência do campo na adsorção com este material magnético (MAK e CHEN, 2004).

De acordo com PANEVA et al (2004) materiais adsorventes baseados em óxidos de ferro aumentam sua eficiência de adsorção devida à presença de campo magnético. Esses autores testaram a incorporação de partículas de magnetita em quitosana e em seguida testaram a capacidade desse novo material na remoção do corante vermelho reativo, na presença e ausência de campo magnético. O corante foi

removido do meio aquoso e na presença do campo magnético atingiu valores de 0,0388 mmol de VR/g de quitosana magnética.

A separação magnética tem sido progressivamente utilizada como um processo de recuperação e controle da poluição de muitos problemas ambientais e industriais, incluindo tratamento de água e esgoto (MAK e CHEN, 2004). Neste contexto vale ressaltar os bons resultados obtidos pelo material FeMAG na remoção dos corantes do meio aquoso.

4.2.2.2 Cinética de adsorção dos corantes

A variação da acumulação dos corantes AM e VR (50 mgL^{-1}) na fase sólida em função do tempo de contato das argilas natural, magnética e pilarizada estão ilustrados no gráfico 14.

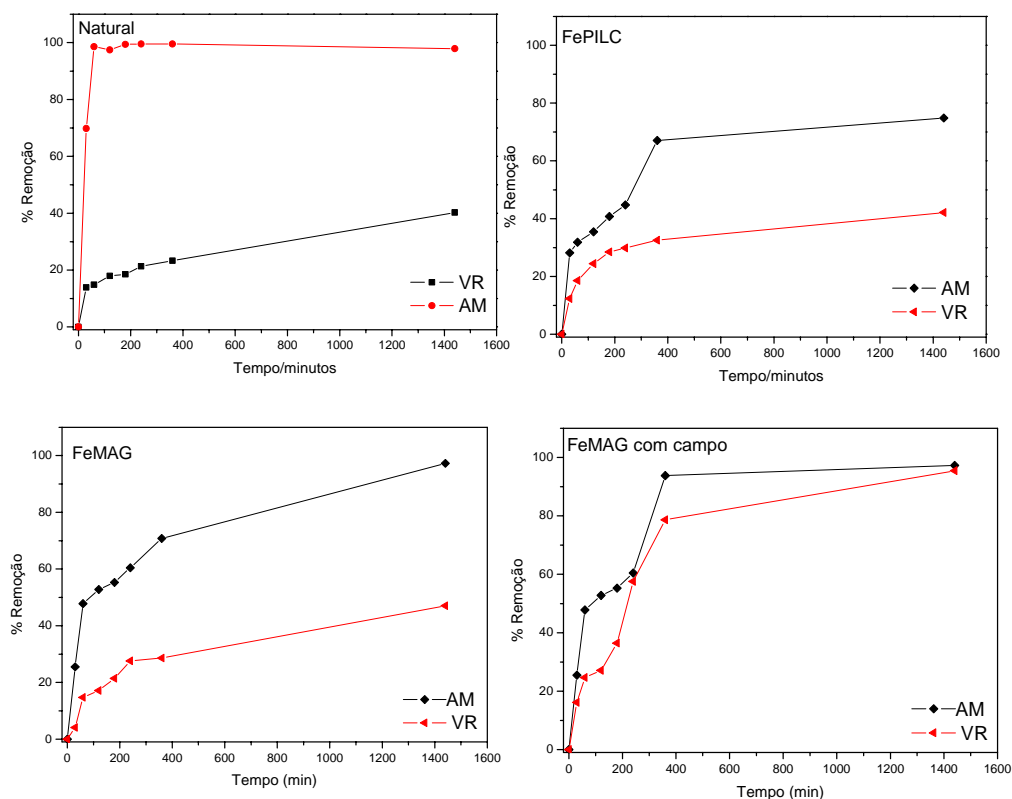


Gráfico 14 Cinética de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR) nas argilas natural, magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC)

Por meio da cinética de adsorção do AM para argila natural, pode-se observar que inicialmente o processo de adsorção é rápido atingindo o equilíbrio com apenas 60 minutos de contato. Já para os outros materiais esse tempo é bem maior sendo que para FePILC o equilíbrio começa a ser atingido no tempo de 360 minutos e a porcentagem de remoção é quase igual a atingida com 1440 minutos de contato. Para a cinética de adsorção na presença de campo, o equilíbrio é atingido com 360 minutos de contato, removendo cerca de 93% do AM nesse tempo e cerca de 97% com 1440 minutos de contato. A argila FeMAG sem a presença de campo magnético atingiu o equilíbrio somente com 1440 minutos de contato. Argila natural e pilarizada com titânio (TiPILC) foram empregadas na adsorção do AM, a cinética mostrou que com 60 minutos a argila natural remove 20% da coloração e TiPILC removeu 40% (AWATE e SUZUKI).

Já para a molécula de VR o equilíbrio é atingido com 1440 minutos de contato para todos os materiais, mostrando que o processo de adsorção desta molécula pelas argilas ocorre de forma muito lenta, o que provavelmente pode estar relacionado à disponibilidade dos sítios destes materiais (TSANG et al, 2007). O campo magnético aumentou a porcentagem de remoção deste corante, porém o equilíbrio do processo continuou sendo no tempo de 1440 minutos.

4.3 Testes catalíticos

4.3.1 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um poderoso oxidante e pode ser aplicado no tratamento de efluentes, pois é capaz de gerar intermediários radiculares em sua decomposição que podem vir a oxidar diferentes compostos orgânicos (SILVA et al, 2009). O gráfico 15 mostra os resultados obtidos para a decomposição de H_2O_2 para as argilas natural, magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC).

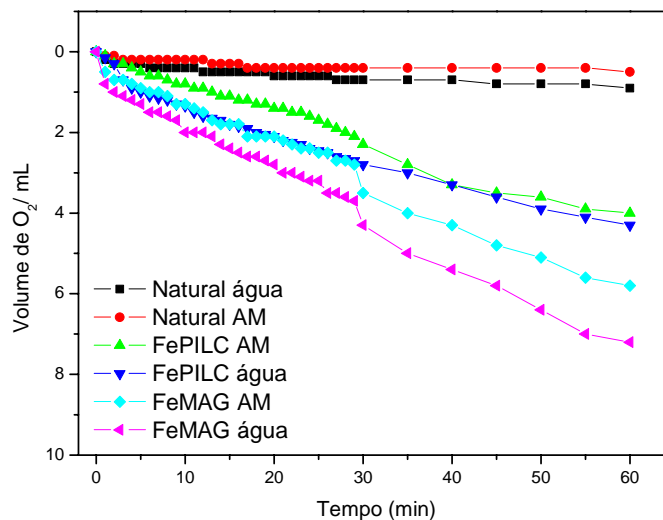


Gráfico 15 Decomposição do peróxido de hidrogênio das argilas natural, magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC), na presença de água e azul de metileno (AM)

Segundo Olasehinde et al (2008) o Fe (III) pode ser reduzido a Fe (II) pela reação com H_2O_2 . Por sua vez o Fe (II) é conhecido como sendo muito ativo na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

A camada interlamelar de argilas tem sido considerada como um sítio reativo após intercalação de espécies orgânicas ou inorgânicas que sejam ativas (YU e YANG, 2010), como por exemplo, a argila natural apresenta baixa capacidade de decomposição de H_2O_2 , formando em torno de 1 mL de O_2 e esta capacidade foi aumentada cerca de 10 vezes quando comparado a FeMAG. A principal fase de ferro identificada neste material foi a maghemita em que o estado de oxidação do ferro é três (Fe III). Este fato pode ter favorecido a reação de decomposição do H_2O_2 , assim como descrito por Olasehinde et al (2008). A argila FeMAG teve sua estrutura de pilares colapsada durante o processo de calcinação, porém as espécies de ferro continuaram presentes e possivelmente mais acessíveis em forma de pilares e também depositadas sob sua superfície, uma vez que este teve atividade maior que o outro obtido a partir do mesmo oligômero de ferro. FePILC apresentou capacidade de decomposição de peróxido de hidrogênio menor que FeMAG, formando em torno de 4 mL de O_2 .

4.3.2 Teste de lixiviação

Este teste foi realizado a fim de confirmar se havia possibilidade de saída da fase ativa após a decomposição de peróxido. Os resultados estão demonstrados no gráfico 16, em que é possível observar que não há saída da fase ativa e que a decomposição do H_2O_2 só acontece na presença dos materiais modificados mostrando que o processo de decomposição do H_2O_2 ocorre em fase heterogênea.

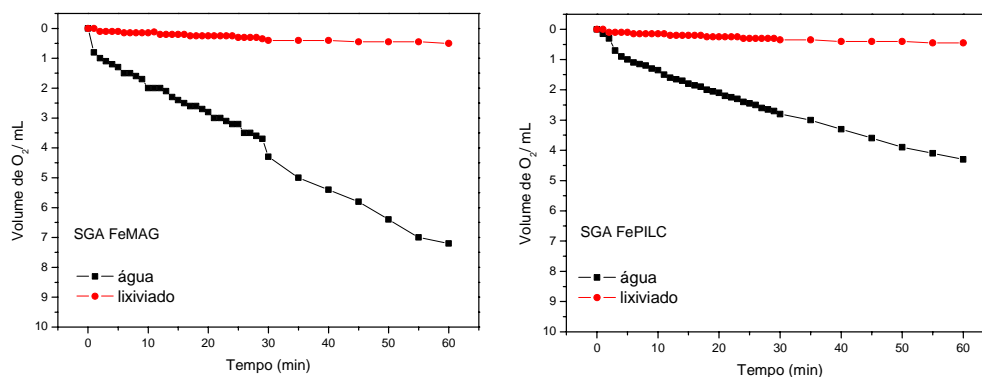


Gráfico 16 Teste de lixiviação na decomposição de peróxido de hidrogênio, em meio aquoso, para argila magnética (FeMAG) e pilarizada (FePILC)

Como houve pouca lixiviação da fase ativa de ferro de FePILC e FeMAG, pode-se deduzir que os materiais são muito estáveis, e que podem ainda ser estudados para aplicação como catalisadores promissores para degradar e mineralizar contaminantes orgânicos (HOU et al, 2010).

5 CONCLUSÃO

Foram obtidas duas argilas modificadas com propriedades bem diferentes. O que foi calcinado em forno aberto teve parte de sua estrutura colapsada e adquiriu características magnéticas (atração por magneto permanente). O calcinado segundo a rota convencional teve a formação de pilares de ferro em sua estrutura, o espaço basal deste material foi calculado em 17,86 Å, enquanto que na argila natural este é de 12,62 Å, um aumento considerável.

Nos testes de adsorção utilizando os cátions metálicos a argila natural e a pilarizada com ferro mostraram os melhores resultados. As capacidades máximas de remoção dos cátions seguiram a ordem: Pb (44,91 mg g⁻¹)>Cr (39,45 mg g⁻¹)>Cd (33,27 mg g⁻¹)>Zn (19,15 mg g⁻¹) para argila natural e Cr (50,56 mg g⁻¹)>Pb (41,25 mg g⁻¹)>Zn (28,18 mg g⁻¹)>Cd (16,66 mg g⁻¹) para FePILC. A argila magnética somente apresentou boa capacidade de remoção somente para o cromo (Cr³⁺) chegando a valores de q_{max} de 29,45 mg g⁻¹.

O campo magnético apresentou grande influência no processo de adsorção empregando a argila magnética. Os resultados de adsorção dos corantes tiveram aumento significativo na presença de campo magnético sendo que o valor de q_{max} calculado, aumentou de 258,42 mg g⁻¹ para o AM e 14,99 para o VR para 834,65 e 236,57 mg g⁻¹, para o AM e VR respectivamente. O monitoramento da remoção do teor de carbono realizado por meio da determinação do teor de carbono total mostrou que havia saída do carbono do meio aquoso e este processo foi atribuído inicialmente a adsorção, porém outros estudos deverão ser realizados a fim de confirmar qual tipo de mecanismo ocorre na remoção do corante pela argila magnética na presença de campo.

Os testes realizados sem a presença do campo indicaram uma melhor capacidade de remoção do AM para a argila natural e também bons resultados foram encontrados para FePILC sendo de 434,24 e 258,42 mg g⁻¹ suas capacidades máximas de remoção.

O resultado do teste de decomposição de peróxido de hidrogênio mostrou que FeMAG e FePILC têm capacidade de decomposição maior que a argila natural. O teste de lixiviação confirma que não há saída da fase ativa e que a decomposição se processa em fase heterogênea. Estes resultados são interessantes principalmente quando se pensa em aplicar estes materiais como catalisadores.

Os resultados de adsorção dos contaminantes empregados neste trabalho foram elevados quando comparados a outros previamente relatados literatura, sendo que tanto

a argila natural quanto FeMAG e FePILC podem ser considerados como promissores materiais a serem empregados na remoção de contaminantes em meio aquoso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6b, p.1145-1154, nov/dez. 2002.

ALLEN, S.J.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption (Review). **Journal of the university of chemical technology and metallurgy**, Sofia, v.40, n.3, p.175-192, dez. 2005.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.4, p.496-502, jul/ago. 2000.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.J.; BALDO, B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X. **Cerâmica**, São Paulo, v.48, n.305, p-34-37, jan/mar. 2002.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. **Water Research**, New York, v. 34, n.3, p.927-935, dez. 2000.

ALTINDOGAN, H.S.; ALTINDOGAN, S.; TÜMEN, F.; BILDIK, M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. **Waste Management**, Oxford, v.20, n.8, p.761-767, dez. 2000.

AMAYA, M. G. **Arcillas pilareadas a partir de una bentonita nacional y sales de aluminio, hierro y cobalto**. 2009. 125p. Dissertação (Mestrado em Ciencias de Superficies y Medios Porosos) Universidad Nacional de San Luis - San Luis (Argentina).

ATKINS, P. W.; de PAULA, J. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC 8ª edição, v.1. 189 p. 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Draft toxicological profile for cadmium. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 2008. 35p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Draft toxicological profile for chromium. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 2008. 48p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Draft toxicological profile for zinc. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 2005. 28p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Draft toxicological profile for lead. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 1999. 23p.

AWATE, S. W.; SUZUKI, K. Enhanced adsorption capacity and photo-catalytic oxidative activity of dyes in aqueous medium by hydrothermally treated titania pillared clay. **Adsorption**, Boston, v. 7, n.4, p.319-326, dez. 2001.

BANKOVIC, P.; MILUTINOVI-NIKOLIC, A.; DOSTANIĆ, J.; JOVIC-JOVICIC, N.; JOVANOVIĆ, D. Al,Cu-Pillared clays as catalysts in environmental protection. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 154, n.1/3 p.149–155, nov. 2009.

BARAN, B. A. Influence of Magnetic Fields on Adsorption and Ion Exchange from aqueous solutions. **Adsorption Science & Technology**, New York, v.19, n.1, p.85-90, fev. 2009.

BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C.; TATIBOUËT, J. M.; ABDELLAOUI, M.; MAJESTÉ, A.; LOULOU DI, L.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N.H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v.130, n.1, p.749-754, jul. 2000.

BARRER, R. M.; MACLEOD, D. M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. **Transformation Faraday Society**, New York, v.51, n.2, p.1290, mai. 1955.

BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B.; BELHAKEM, M.; ADDOU, A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource technology**, Essex, v.99, n.17, p.8441-8844, nov. 2008.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.140, n.2, p.114-131, ago. 2008.

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in the soil environment**. Madison: SSSA, 1989, p. 467-525.

BOUDALI, L. K.; GHORBEL, A.; GRANGE, P. SCR of NO by NH₃ over V₂O₅ supported sulfated Ti-pillared clay: Reactivity and reducibility of catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.305, n.1, p. 7-14, mai. 2006.

BREEN, C.; ZAHOOR, F. D.; MADEJOVA, J.; KOMADEL, P. Characterization and catalytic activity of acid-treated, size-fractioned smectites. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 101, n.27, p. 5324-5331, jul. 1997.

BREUS, I.; DENISOVA, A.; NEKLJUDOV, S.; BREUS, V. Adsorption of volatile hydrocarbons on natural zeolite-clay material. **Adsorption**, Boston, v.14, n.4/5, p.509-523, abr. 2008.

BRINDLEY, G. W. Structural Mineralogy of Clays. **Clays and Clays Technology Bulletin**, Amsterdam, v.169, n.3/4, p.53, jun. 1955.

BRINDLEY, G. W.; SEMPELS, R. E. Preparation and Properties of Some Hydroxy-Aluminium Beidellites. **Clay Minerals**, Londres, v. 12, n.3, p. 229-237, set. 1977.

BRITTO, J.M.; RANGEL, M.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química nova**, São Paulo, v.31, n.1, p.114-122, jan/mar. 2008.

BOUBERKA, Z.; KHENIFI, A.; MAHAMED, H. A.; HADDOU, B.; BELKAID, N.; BETTAHAR, N.; DERRICHE, Z. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.162, n.1, p.378-385, fev. 2009.

CARVALHO, W. A. Oxidação de ciclohexano em fase gasosa catalisada por argilas pilarizadas com ferro e cromo. **Eclética Química**, São Paulo, v.27, n. especial, p. 353-365, out. 2002.

CAUDO, S. GENOVESE, C.; PERATHONER, S.; CENTI, G. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 107, n. 1/2, p.46-57, jan. 2008.

CENTI, G.; CIAMBELLI, P.; PERATHONES, S.; RUSSO, P. Environmental catalysis: trends and outlook. **Catalysis Today**, Amsterdam, v.75, n.1/4, p.3-15, jul. 2002.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CHEN, J.; LIU, X.; LI, G.; NIE, X.; AN, T.; ZHAN, S.; ZHAO, H. Synthesis and characterization of novel SiO₂ and TiO₂ Co-pillared montmorillonite composite for adsorption and photocatalytic degradation of hydrophobic organic pollutants in water. **Catalysis Today**, Amsterdam, Article in press: doi:10.1016/j.cattod.2010.11.014. 2010.

CHIRON, N.; GUILLET, R.; DEYDIER, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: Isotherms and kinetic models. **Water Research**, New York, v. 37, n.13, p.3079-3086, jul. 2003.

CLARISSE, M. D.; AMORIM, M. C. V.; LUCAS, E. F. Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados. **Revista de química industrial**, Rio de Janeiro, v. 67, n.715, p.16-24, mai/jul.1999.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n.5, p.1282-1294, set/out. 2007.

CORAMI, A.; MIGNARDI, S.; FERRINI, V. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.146, n.1/2, p.164-170, jul. 2007.

CORNELL, W. R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. New York: J. Willey, 1998.

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

Da SILVA, F. R. A.; AMARAL, S. P. Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: Um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos. *In: III Congresso nacional de excelência em gestão, 2006, Niterói (RJ). Anais do III Congresso nacional de excelência em gestão. Rio de Janeiro: EdUFF, 2006, p.23-28.*

DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst. **Desalination**, Amsterdam, v.2691, n.1/3, p.291-293, mar. 2010.

DeLÉON, A. B. T. **Modificação estrutural em bentonitas naturais: caracterização e estudos de adsorção.** 2002. 118p. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n.2/3, p. 220-229, set. 2008.

DING, Z.; KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L.; LU, G. Q.; ZHU, H. Y.; J. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications. **Journal of Porous Materials**, Boston, v.8, n.4, p.273-293, dez. 2001.

DOAN, P. T. **Characterization of Cu-Co-Cr-K catalysts.** 2004. 199 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). University State Mississippi, Mississippi.

DOFF, D. H.; GANGAS, N. H. J.; COEY, J. M. D. Preparation and characterization of iron oxide pillared montmorillonite. **Clay Minerals**, Londres, v. 23, n.4, p. 367-377, dez. 1988.

DORADO, F.; GARCÍA, P. B.; DE LUCAS, A.; RAMOS, M. J.; ROMERO, A. Hydrocarbon selective catalytic reduction of NO over Cu/Fe-pillared clays: Diffuse reflectance infrared spectroscopy studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 332, n.1/2, p 45-52, nov. 2010.

DOS SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, São Paulo, v.48, n. 308, p.178-182, out/dez. 2002.

FATIMAH, I.; WANG, S.; NARSITO; WIJAYA, K. Composites of TiO₂-aluminum pillared montmorillonite: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.50, n.4, p. 588-593, dez. 2010.

FERREIRA, U.V.S. **Interação de aminas aromáticas e alifáticas com argilominerais- isoterma e calorimetria.** 2008. 98p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade federal da Paraíba, João Pessoa.

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

FOLETTI, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 304, p. 208-211, out/dez. 2001.

GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R.; Basic dye (Methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and Pigments**, Londres, v. 63, n.3, p. 243-250, dez. 2004.

GIL, A.; KORILI, S.A.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. **Applied Clay Science**, Amsterdam, Article in press: doi:10.1016/j.clay.2010.09.018. 2010.

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

GRIM, R.E. **Clay mineralogy**, New York: McGraw-Hill Book Co, 1968.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.23 p.71-78, jan/fev. 2000.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; VIANA, R. R. Aplicação de Zr/Ti-pilc no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p.353-359, mar/abr. 2008.

GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência da basicidade no processo de pilarização de esmectitas da região amazônica com o íon de Keggin. **Ciência & tecnologia de materiais**, Lisboa, v. 17, n. 3/4, p. 75-82, set/out. 2005.

GUERREIRO, M. C.; ANASTACIO, A. S.; DE LIMA, J. M. Method for Adsorption Study of Triadimenol Using Soil Micro-Columns and Centrifugation. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 499-502, mar/jun. 2004.

GUO, J.; AL-DAHMAN, M. Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.299, n.1, p.175-184, jan. 2006.

HARTER, R. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. **Soil Science Society of America Journal**, New York, v.48, n.4, p.749-752, jun. 1984.

HETRICK, C.E., LICHTENBERGER, J., AMIRIDIS, M.D. Catalytic oxidation of chlorophenol over V₂O₅/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.77, n.3/4, p.255-263, jan. 2008.

HYNES, R. E.; NEBERGALL, R. S. **Process for regenerating spent acid-activated bentonite clays and smectite catalysts**. PI 9.400.364-5. 02 dez 1993, 1994.

HOU, M. F.; MA, C. X.; ZANG, W. D.; TANG, X. Y.; FAN, Y. N.; WAN, H. U. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, n. 2/3, p. 1118-1123, fev. 2011.

JIN, T.; ZHANG, S.; LI, T. Transesterification of β -ketoesters with alcohols catalyzed by montmorillonite K-10. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 4, n.1, p. 32-34, jan. 2002.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. **Advances in Environmental Research**, Londres, v. 7, n.2, p. 471-478, jan. 2003.

KADIRVELU, K.; PALANIVAL, M.; KALPANA, R.; RAJESWARI, S. Activated carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater. **Bioresource Technology**, Essex, v.74, n.3, p.263-265, set. 2000.

KALEKAR, B. B.; RAJAGOPALAN, K. V.; PILLAI, C. G. S.; RAVINDRAN P. V.; MATHUR, P. K. Thermal and X-ray diffraction studies on the phase equilibria in the system $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3$. **Journal of Nuclear Materials**, Amsterdam, v.279, n.2/3, p.245-252, jun. 2000.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ, V. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: EdUFV, 2003, p.1-54.

KANDARE, E.; HOSSENLOPP, J. M. Thermal degradation of acetate-intercalated hydroxy double and layered hydroxy Salts. **Inorganic Chemistry**, Easton, v.45, n.9, p.3766-3773, mai. 2006.

KITAYAMA, Y.; KODAMA, T.; ABE, M.; SHIMOTSUMA, H.; MATSUDA, Y. Synthesis of Titania Pillared Saponite in Aqueous Solution of Acetic Acid. **Journal of Porous Materials**, Boston, v.5, n. 2, p. 121-126, mai. 1998.

KOHLER, G.; KORELL, M. Process for the preparation of esters of hydroxybenzoic acid with oxo-alcohols. PI. 945424, 4 jul 1998, 1999.

KOMISSAROVA, L.; KUZNETSOV, A.; GLUCHOEDOV, N.; KUTUSHOV, M.; PLUZAN, M. Absorptive capacity of iron-based magnetic carriers for blood detoxification. **Journal of magnetism and magnetic materials**, Amsterdam, v.225, n.1/2, p.197-201, jan/mar.2001.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A.; DIMITRIOS, M.; PETRAKIS, E. POMONIS, P. J. Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on al-pillared clays, Fe±Al pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates. **Water Reserch**, New York, v.34, n.12, p.3123-3136, ago. 2000.

KOU, M. R. S.; MENDIOROZ, S.; SALERNO, P.; MUÑOZ, V. Catalytic activity of pillared clays in methanol conversion. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 240, n.1/2, p.273-285, fev. 2002.

KUBILAY, S.; GÜRKAN, R.; SAVRAN, A.; SAHAN, T. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonita. **Adsorption**, Boston, v.13, n.1, p.41-51, fev. 2007.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, São Paulo, v.25, n.1, p.78-82, jan. 2002.

LAHAV, N.; SHANI, U.; SHABTAI, J. Cross-linked smectites: synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 26, n.2, p.107-115, mai. 1978.

LEITE, S. Q. M.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S.; MENEZES, S. M. C. Pilarização de Esmectita Brasileira para Fins Catalíticos. Emprego de Argila Pilarizada na Alquilação de Benzeno com 1-Dodeceno. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p.149-154, mar/abr.2000.

LIN, Y. S.; WU, S. H.; HUNG, Y.; CHOU, Y. H.; CHANG, C.; LIN, M. L.; TSAI, C. P.; MOU, C. Y. Multifunctional composite nanoparticles: Magnetic, luminescent, and mesoporous. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 18, n.22, p. 5170-5172, out. 2006.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química nova**, São Paulo, v. 22, n.1, p.104-109, jan/fev.1999.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO. **Porosity in Carbons: Modeling in Activated Carbon**. New York: Elsevier, 2006.

MAK, S. Y.; CHEN, D. H. Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. **Dyes and Pigments**, Londres, v.61, n.1, p.93-98, abr. 2004.

MCKINLEY, J. P.; JENNE, EVERETT, A. Experimental investigation and review of the "solids concentration" Effect in adsorption studies. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 25, n.12, p. 2082-2087, dez. 1991.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N.. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.122, n.1/2, p.161-170, jun. 2005.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRASIL. Ministério de minas e energia (MME). **Outras Rochas e Minerais Industriais: Relatório Técnico 43, Perfil da bentonita**. Brasília, 2009. 59p.

MOJOVIC, Z.; BANKOVIC, P. MILUTINOVIC-NIKOLIC, A.; DOSTANIC, J.; JOVIC-JOVICIC, N.; JOVANOVIC, D. Al,Cu-pillared clays as catalysts in environmental protection. **Chemical engineering journal**, Lausanne, v.154, n.1/3, p.149-155, nov. 2009.

MORAIS, L. C.; FREITAS, O. M.; GONÇALVES, E. P.; VASCONCELOS, L. T.; BECA, C. G. G. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. **Water Research**, New York, v.33, n.4, p.979-988, mar. 1999.

MORONTA, A.; FERRER, V.; QUERO, J.; ARTEAGA, G.; CHOREN, E. Influence of preparation method on the catalytic properties of acid-activated tetramethylammonium exchanged clays. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 230, n.1/2, p.127-135, abr. 2002.

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECH-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. Determination of capacity of active carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v.119, n.1/3, p.189-194, mar. 2005.

NASEEM, R.; TAHIR, S.S. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. **Water Research**, New York, v. 35, n.16, p. 3982-3986, nov. 2001.

NO, H. K.; MEYERS, S. P. Application of chitosan for treatment of wastewaters. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, New York, v.163, n.2, p.1-28, abr. 2000.

NOGUEIRA, F. G. E.; LOPES, J. H.; SILVA, A. C.; GONÇALVES, M.; ANASTÁCIO, A. S.; SAPAG, K.; OLIVEIRA, L. C. A. Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via ESI-MS study. **Applied clay science**, Amsterdam, v.43, n.2, p.190-195, fev. 2009.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L., LOURENCO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELEE, W. Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. **Journal of chemical Technology & Biotechnology**, Oxford, v.74, n.10, p.993-999, out. 1999.

OLASEHINDE, E. F.; MAKINO, S.; KONDO, H.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Application of Fenton reaction for nanomolar determination of hydrogen peroxide in seawater. **Analytica chimica acta**, Amsterdam, v.627, n.2, p.270-276, out. 2008.

OLIVEIRA, C. R.; MOURÃO, H. A. J. L. Desenvolvimento de Catalisadores Magnéticos para Despoluição de Água Contaminadas com Pesticidas. Circular técnica EMBRAPA. ISSN 1517-4778, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; LAGO, R. M.; FABRIS, J. D.; SAPAG, K. Catalytic oxidation of aromatic VOC's with Cr or Pd-impregnated Al-pillared bentonite: Byproduct formation and deactivation studies. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.39, n.1/3, p.218-222, set. 2008.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; SAPAG, K.; GARG, V. K.; LAGO, R. M. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.22, n.4, p.169-177, fev. 2003.

PANEVA, D.; STOILOVA, O.; MANOLOVA, N.; RASHKOV, I. Magnetic hydrogel beads based on chitosan. **E-Polymers**, Boston, v.1, n. 60, p.1-11, abr. 2004.

PERA-TITUS, M. P.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation

processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.47, n.2, p.219-256, fev. 2004.

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxicações de alumínio. **Química nova**, São Paulo, v.22, n.5, p. 648-653, set/out. 1999.

PIMENTEL, A. S.; ARBILLA, G. Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n.3, p.263-266, mai/jun. 1998.

PINNAVAIA, T. J. Intercalated clay catalysts. **Science**, v. 220, n.4595, p. 365-371, abr. 1983.

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes no meio aquoso**. 2008. 102 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.5, p.1139-1143, set/out. 2009.

RAMOS, R. L.; BERNAL, J. L. A.; MENDOZA, B. J.; FUENTES, R. L.; GUERRERO, C. R. M. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 90, n.1, p.27-38, fev. 2002.

RAO, M.; PARWATE, A. V.; BHOLE, A. G. Removal of Cr and Ni from aqueous solutions using Bagasse and fly ash. **Waste Management**, Oxford, v.22, n.7, p.821-830, nov. 2002.

REZENDE, M. J. C. **Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel**. 2006. 154p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

REZENDE, M. M.; SILVA, L. R.; CANO, T. M. **Bentonita**. Sumário Mineral DNPM, 2007.

RIBEIRO, N. M. **Argilas Brasileiras e Transformações Químicas da Isatina**. 2004. 237p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RIGHTOR, E. G.; MING-SHIN, T.; PINNAVAIA, T. J. Iron-oxide pillared clay with large gallery height - synthesis and properties as a Fischer-Tropsch catalyst. **Journal of Catalysis**, New York, v. 130, n. 1, p.29-40, jul.1991.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v.66, n.8, p.1739-1758, ago. 1994.

RUTHVEN, D. M. **Adsorption: theory e practice**. Houston: Gulf publishing company, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption e adsorption process**. New York: John Wiley, 1984.

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

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

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, São Paulo, v.48, n.308, p.178-182, out/dez. 2002.

SCHOONHEYDT, R. A.; PINNAVAIA, T.; LAGALY, G.; GANGAS, N. Pillared clays and pillared layered solids. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v.71, n.12, p.2367-2371, jul. 1999.

SI, Y.; WANG, S.; ZHOU, D.; CHEN, H. Adsorption and photo-reactivity of bensulfuron-methyl on homoionic clays. **Clays and Clay Minerals**, New York, v.52, n.6, p.742-748, dez. 2004.

SILVA, J.P. Dispositivo Indutor de Adsorção, Processo de Fabricação e Uso. PI 0705597-8, 8 ago 2006, 2007.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, São Paulo, v.3, n.2, p.26-35, mar. 2008.

SILVA, F. C.; FERREIRA, V. F.; RIANELLI, R. S.; PEREIRA, W. C. Natural Clays as Efficient Catalyst for Transesterification of β -Keto Esters with Carbohydrate Derivatives. **Tetrahedron Letters**, Elmsford, v. 43, n.7, p. 1165-1168, fev. 2002.

SILVA, A. C.; OLIVEIRA D. Q. L.; OLIVEIRA, L. C. A; ANASTÁCIO, A. S.; RAMALHO, T. C.; LOPES, J. H.; CARVALHO, H. W. P.; TORRES, C. E. Nb-containing hematitas $Fe_{2x}Nb_xO_3$. The role of Nb^{5+} on reactivity in presence of H_2O_2 or ultraviolet light. **Applied catalysis A: general**, Amsterdam, v.357, n.1, p.79-84, mar. 2009.

SINGH, K. A.; PATHAK, L. C.; ROY, S. K. Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate-citrate process. **Ceramics international**, Faenza, v.33, n.8, p.1463-1468, dez. 2007.

SOUZA, S. P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

SOUZA, W. F.; GUIMARÃES, I. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; GUARIERO, A. L. N.; CARVALHO, K. T. G. Natural and H_2 -reduced limonite for organic oxidation by a Fenton-like system: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Journal of molecular catalysis A: chemical**, Amsterdam, v.278, n.1/2, p.145-151, dez. 2007.

SPARKS, D. L.: **Environmental Soil Chemistry**. California: Academic Press Inc, 1995.

SYCHEV, M. V.; KOSTOGLUD, N. Y.; ASTRELIN, I. M.; ROZWADOWSKI, M.; VAN OERS, E. M. Study of porous structure of pillared clays: 1. Montmorillonite fixed by chromium (III) oxide. **Kinetics and Catalysis**, New York, v.39, n.1, p.106-113, mar. 1998.

TABET, D.; SAIDI, M.; HOUARI, M.; PICHAT, P.; KHALA, H. Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. **Journal of Environmental Management**, Londres, v.80, n.4, p. 342-346, jul. 2006.

TAYLOR, R. W.; SHEN, S.; BLEAM, W. F.; TU, S.I. Chromate removal by dithionite-reduced clays: evidence from direct x-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 48, n.6, p. 648-654, out. 2000.

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

TITUS, M. P.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.47, n.4, p.219-256, mar. 2004.

TRAN, H. H.; RODDICK, F. A.; O'DONNELL, J. A. Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions: adsorption and kinetics. **Water Research**, New York, v.33, n.13, p.2992-3000, set. 1999.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, Oxford, v. 64, n.2, p.273-278, mai. 2006.

US Geological Survey. Clays. U. S. Mineral Commodity Summaries, January 2007, p. 46-47, 2009.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.14, n.4, p.161-198, abr. 1999.

VANDEVIVERE, P. V.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, Oxford, v.72, n.4, p. 289-302, ago. 1998.

VAUGHAN, D. E. W.; LUSSIER, R. J.; MAGEE, J. S. **Pillared interlayered materials useful as catalysts and sorbents**. PI 4176090, 11 Nov.1978, 1979.

VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v.149, n.1, p. 226-233, out. 2007.

VICENTE, M. A.; BELVER, C.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; ÁLVAREZ, A. C.; LAMBERT, J. F.; KORILL, S. A.; GANDÍA, L. M.; GIL, A. Preparation and characterization of Mn and Co supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn and Co-complexes. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 267, n.1/2, p.47-58, jul. 2004.

VICENTE, M. A.; LAMBERT, J. F. Synthesis of Pt pillared clay nanocomposite catalysts from $[\text{PtII}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ precursor. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Amsterdam, v.3, n.21, p. 4843-4852, set. 2001.

VILLANUEVA, S. B. L. **Reações de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas**. 2000. 127 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) – Universidade estadual de Campinas, Campinas.

WINGENFELDER, U.; NOWACK, B.; FURRER, G.; SCHULIN, R. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. **Water Research**, New York, v.39, n.2, p.3287-3291, mai. 2005.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan. **Langmuir**, Washington, v.19, n.19, p. 7888-7894, set. 2003.

YAMANAKA, S.; SAKO, T.; HATTORI, M. High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite. **Materials Research Bulletin**, New York, v.19, n.2, p.161-168, fev. 1984.

YU, J.; YANG, Q. X. Magnetization improvement of Fe-pillared clay with application of polyetheramine. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.48, n.1/2, p.185-190, mar. 2010.

ZHANG, G.; GAO, Y.; ZHANG, Y.; GUO, Y. Fe_2O_3 -Pillared rectorite as an efficient and stable Fenton-Like Heterogeneous catalyst for photodegradation of organic contaminants. **Environmental Science Technology**, Easton, v.44, n.16, p.6384-6389, ago. 2010.