



COPPE/UFRJ

REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA POR ADSORÇÃO EM ARGILAS
MODIFICADAS POR SURFATANTES CATIÔNICOS

Mariana Coutinho Brum

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Farias de Oliveira

Rio de Janeiro
Abril de 2010

REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA POR ADSORÇÃO EM ARGILAS
MODIFICADAS POR SURFATANTES CATIÔNICOS

Mariana Coutinho Brum

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

Profa. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof. Flavio Teixeira da Silva, D.Sc.

Dr. Jefferson Leixas Capitaneo, D.Sc.

Dra. Marcia Gomes de Oliveira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2010

Brum, Mariana Coutinho

Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfatantes catiônicos / Mariana Coutinho Brum – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVIII,128 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Farias de Oliveira

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 112-127.

1. Cromo Hexavalente 2. Montmorilonita. 3. Surfatante. I. Oliveira, José Farias. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais Nisio e Mima pelo apoio incondicional, sem os quais nada seria possível.

À minha irmã Betty pelo carinho.

Ao meu marido Alessander pela cumplicidade e amor.

AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de registrar meus agradecimentos de maneira especial ao meu orientador Prof. Dr. José Farias de Oliveira pela orientação ao longo de todos esses anos. A todos os professores e técnicos de pós-graduação do PEMM pela contribuição.

Ao Jefferson Leixas Capitâneo pela ajuda e amizade. À Isabele Bulhões Aranha pela presteza e apoio.

Aos pesquisadores do CETEM, Luiz Lima e Hudson Couto. Ao IEN na pessoa do pesquisador Reginaldo Farias.

Aos amigos e toda equipe dos laboratórios da COPPE/PEMM de Análise Química e Processamento Cerâmico, Biomateriais, Difração de Raios X, Eletroquímica Aplicada e Microscopia pela ajuda, seja através de análises realizadas, amostras e materiais cedidos ou de dicas valiosas fornecidas. À Leila Merat do laboratório da COPPE/PEQ/NUCAT pela ajuda nas análises.

Aos meus carinhosos amigos conquistados ao longo deste trabalho em especial a Iranildes Daniel dos Santos por me incentivar no nosso contato diário e Gloria Maria Lucas do CENPES/PETROBRAS pelo apoio técnico e carinho.

Aos queridos amigos que fiz no Laboratório de Química de Interfaces.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES por seu suporte financeiro.

Às empresas Southern Clay Products, BF-CLAY e todas as outras pelas amostras de argila cedidas, pois, mesmo que não tenham sido utilizadas nesse trabalho, foram de grande valia.

Não poderia esquecer as pessoas que, de certa forma, têm uma ligação muito forte com as Argilas e que me ajudaram muito seja pesquisando junto comigo, cedendo amostras, transportando-as ao redor do mundo e até trocando idéias no corredor. Muito obrigada!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA POR ADSORÇÃO EM ARGILAS MODIFICADAS POR SURFATANTES CATIÔNICOS

Mariana Coutinho Brum

Abril/2010

Orientador: José Farias de Oliveira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A capacidade de adsorção de poluente inorgânico aniônico, utilizando-se argila modificada com um excesso de surfatante catiônico previamente adsorvido na superfície, foi avaliada.

A remoção de cromo hexavalente Cr(VI) da água foi estudada utilizando-se argilas modificadas por surfatante preparadas a partir de dois tipos de montmorilonita com características distintas e três tipos de surfatantes catiônicos.

Nos ensaios de difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho confirmou-se a intercalação dos surfatantes na argila e as mudanças micro-estruturais foram avaliadas. Os ensaios de mobilidade eletroforética mostraram uma reversão do potencial zeta da argila de negativo para positivo para os valores de pH estudados após sua modificação com surfatante a partir da concentração de 5,0 mmol/L de brometo de cetil piridina (CPB).

Nos ensaios de adsorção utilizando-se a montmorilonita C modificada por 10,0 mmol/L de CPB, após 2 horas de contato a 25°C, a remoção de íons cromato foi próxima de 99,5% na faixa de 2,0 a 8,0. Os resultados obtidos indicam que o uso da argila modificada com surfatante é promissor na remoção de íons cromato da água.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM WATER BY ADSORPTION ONTO
CLAYS MODIFIED BY CATIONIC SURFACTANTS

Mariana Coutinho Brum

April/2010

Advisor: José Farias de Oliveira

Department: Metallurgical and Material Engineering

The capacity to adsorb an anionic inorganic pollutant, by surfactant modified clay, with an excess of cationic surfactant previously adsorbed onto the surface, was studied.

The removal of hexavalent chromium Cr(VI) from water was studied by using surfactant modified clays prepared from montmorillonites with different characteristics and three different cationic surfactants.

The X-ray diffraction and infrared spectroscopy experiments confirmed the intercalation of the surfactant onto the clay and the microstructural changes were also evaluated. The electrophoretic mobility measurements showed a reversion of the clay zeta potential from negative to positive for the pH range studied after its modification with surfactant cetyl pyridinium bromide (CPB) from a concentration of 5.0 mmol/L.

In the adsorption studies the chromate ions removal was near 99.5% by using montmorillonite C modified with 10.0 mmol/L CPB, after 2 hours of contact at 25°C, in the pH range of 2.0 to 8.0. The results obtained indicated that the use of clay modified with surfactant is a promising method for the removal of chromate ions from water.

ÍNDICE

I-INTRODUÇÃO	1
I.1- OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS DA TESE	3
II-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1-ARGILAS NATURAIS.....	4
II.2- MODIFICAÇÃO DE ARGILAS COM SURFATANTES	7
<i>II.2.1- Adsorção de surfatantes na superfície de um sólido.....</i>	<i>7</i>
<i>II.2.2- Adsorção de surfatantes catiônicos na superfície da argila</i>	<i>8</i>
<i>II.2.3- Alterações estruturais obtidas após a modificação da argila.....</i>	<i>12</i>
<i>II.2.4- Variação das propriedades de superfície após a modificação da argila</i>	<i>16</i>
<i>II.2.5- Argilas modificadas comercialmente disponíveis</i>	<i>20</i>
<i>II.2.6- Remoção de poluentes com argilas modificadas</i>	<i>21</i>
II.3- REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR ARGILAS MODIFICADAS	24
<i>II.3.1- A influência do pH na remoção de Cr(VI) por organoargila.....</i>	<i>26</i>
<i>II.3.2- Condições experimentais empregadas na adsorção de Cr(VI)</i>	<i>27</i>
<i>II.3.3- Mecanismos envolvidos na adsorção de Cr(VI) por organoargila.....</i>	<i>29</i>
II.4-PRINCÍPIOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	31
<i>II.4.1- Modelos para cinética e isotermas de adsorção de Cr(VI) na argila modificada</i>	<i>31</i>
III-MATERIAIS E MÉTODOS	35
III.1- PRINCIPAIS REAGENTES UTILIZADOS.....	35
III.2- ADSORVENTES UTILIZADOS	36

III.3- MODIFICAÇÃO DAS ARGILAS POR SURFATANTES.....	37
III.4- CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS MODIFICADAS POR SURFATANTES	39
III.5- PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DAS ARGILAS	41
<i>III.5.1- Potencial zeta</i>	<i>41</i>
<i>III.5.2- Medida de ângulo de contato</i>	<i>42</i>
III.6- DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL.....	43
III.7- DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	44
III.8- TESTES DE ADSORÇÃO	46
<i>III.8.1- Adsorção do surfatante nas argilas</i>	<i>46</i>
<i>III.8.2- Adsorção de Cr(VI) nas argilas modificadas por surfatantes</i>	<i>46</i>
IV- RESULTADOS	49
IV.1- PRÉ-TRATAMENTO DAS ARGILAS	49
IV.2- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ARGILA	50
<i>IV.2- Análise química das amostras de argila.....</i>	<i>50</i>
<i>IV.2.2- Difração de raios-X das amostras de argilas</i>	<i>51</i>
<i>IV.2.3- Determinação do tamanho de partícula e sedimentabilidade da argila</i>	<i>55</i>
<i>IV.2.4- Caracterização por Espectrometria no Infravermelho.....</i>	<i>60</i>
<i>IV.2.5- Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) das argilas.</i>	<i>65</i>
<i>IV.2.6- Caracterização por microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<i>68</i>
<i>IV.2.7- Determinação da área superficial das argilas</i>	<i>69</i>
IV.3- ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE	70

<i>IV.3.1- Ensaios de potencial zeta</i>	<i>70</i>
<i>IV.3.2- Influência do tipo de surfatante na hidrofobicidade da argila</i>	<i>77</i>
IV.4- ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE SURFATANTE NA ARGILA.....	78
<i>IV.4.1- Influência do tempo de contato na adsorção do surfatante CPB na argila ...</i>	<i>78</i>
<i>IV.4.2- Influência da massa de argila na adsorção do surfatante CPB</i>	<i>79</i>
IV.5- ENSAIOS DE REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA.....	82
<i>IV.5.1- Influência do tempo de contato na adsorção do Cr(VI) na argila</i>	<i>82</i>
<i>IV.5.2- Influência do pH na adsorção do Cr(VI)</i>	<i>84</i>
<i>IV.5.3- Influência da massa de argila modificada na adsorção do Cr(VI).....</i>	<i>86</i>
<i>IV.5.4- Isotermas de adsorção.....</i>	<i>88</i>
<i>IV.5.5- Influência do tipo de surfatante modificador da argila na remoção de Cr(VI)</i>	<i>92</i>
<i>IV.5.6- Comparação entre adsorventes</i>	<i>94</i>
V- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	96
<i>V.1- Caracterização das argilas modificadas por surfatantes.....</i>	<i>96</i>
<i>V.2- Análise das propriedades de superfície</i>	<i>101</i>
<i>V.3- Ensaios de adsorção de surfatante.....</i>	<i>103</i>
<i>V.4- Ensaios de remoção de cromo hexavalente</i>	<i>104</i>
VI- CONCLUSÕES.....	109
VII- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	111
VIII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
TRABALHOS ORIUNDOS DA TESE	128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 Reações que envolvem um dos grupos presentes na borda da partícula de argila.	5
Figura II.2 Representação esquemática da estrutura da argila antes e após a etapa de modificação com surfatante. Os círculos de cor cinza são cátions trocáveis e a estrutura em preto corresponde ao segmento hidrofóbico da cadeia do surfatante adsorvido.	9
Figura II.3 Representação esquemática da gota de um líquido sobre uma superfície sólida para deduzir a equação de Young.	19
Figura II.4 Produção nacional de argila organofílica e de argila (bentonita).....	21
Figura II.5 Diagrama de especiação do Cr(VI) (adaptado de SENGUPTA e CLIFFORD, 1986).....	24
Figura III.1 Procedimento simplificado do método de preparação das argilas.	38
Figura III.2 Tensão superficial do surfatante catiônico CPB em função da concentração de soluções de CPB, com pH=4,0 e temperatura 25°C.....	43
Figura III.3 Curva de calibração para o surfatante CPB obtida em um comprimento de onda de 260 nm.....	44
Figura III.4 Curva de calibração da concentração de Cr (VI) obtida em um comprimento de onda de 540 nm	45
Figura IV.1 Influência do tempo de purificação na quantidade de matéria orgânica presente na argila montmorilonita KSF (Argila K ₀).	49
Figura IV.2 Difrátogramas de raios-X das amostras de Argila C e Argila K.	51
Figura IV.3 Difrátogramas de raios-X da amostra de Argila C modificada com o surfatante CPB em duas concentrações: 5,0 mmol/L e 10,0 mmol/L.....	52
Figura IV.4 Difrátogramas de raios-X da amostra de Argila K modificada com surfatante CPB em duas concentrações: 5,0 mmol/L e 10,0 mmol/L.....	52

Figura IV.5 Difractogramas de raios-X da amostra de Argila C modificada por TTAB, CTAB e CPB na concentração de 10,0 mmol/L.	54
Figura IV.6 Difractogramas de raios-X da amostra de Argila K modificada por TTAB, CTAB e CPB na concentração de 5,0 mmol/L.	54
Figura IV.7 Distribuição percentual (volumétrica) do tamanho de partículas da amostra de Argila C antes (A) e após (B) sua modificação com 5,0 mmol/L de CPB.....	56
Figura IV.8 Distribuição percentual (volumétrica) do tamanho de partículas da amostra de Argila K antes (A) e após (B) sua modificação com 5,0 mmol/L de CPB.....	57
Figura IV.9 Micrografias de microscopia óptica das amostras de Argila C antes (A) e após sua modificação com surfatante CPB na concentração de 5mmol/L (B).....	58
Figura IV.10 Micrografias de microscopia óptica das amostras de Argila K antes (A) e após sua modificação com surfatante CPB na concentração de 5mmol/L (B).....	58
Figura IV.11 Variação da absorbância da solução contendo a Argila C antes e após sua modificação por CPB (5,0mmol/L) em função do tempo.	59
Figura IV.12 Variação da absorbância da solução contendo a Argila K antes e após sua modificação por CPB (5,0 mmol/L) em função do tempo.	60
Figura IV.13 Espectros de infravermelho da Argila C sem modificação (CPB 0,0 mmol/L), da argila modificada por surfatante (CPB 5,0 mmol/L) e do surfatante CPB.	61
Figura IV.14 Espectros de infravermelho da Argila K sem modificação (CPB 0,0 mmol/L), da argila modificada por surfatante (CPB 5,0 mmol/L) e do surfatante CPB.	62
Figura IV.15 Espectros de infravermelho da Argila C e da Argila K após serem modificadas por surfatante CPB na concentração de 5,0 mmol/L.....	63
Figura IV.16 Espectros de infravermelho da Argila K sem modificação (CTAB 0,0 mmol/L), da argila modificada por surfatante (CTAB 5,0 mmol/L) e do surfatante CTAB.	64
Figura IV.17 Espectros de infravermelho da Argila K após ser modificada por surfatante CPB e CTAB na concentração de 5,0 mmol/L.	64

Figura IV.18 Curvas de TGA e DTA da Argila C antes e após a sua modificação com o surfatante CPB (5,0 mmol/L).....	66
Figura IV.19 Curvas de TGA e DTA da Argila K antes e após a sua modificação com surfatante CPB (5,0 mmol/L).....	67
Figura IV.20 Micrografias obtidas por MEV, com aumento de 1500x, da superfície da Argila C antes da modificação (A) com o surfatante e após a modificação (B) com 5,0 mmol/L de CPB.....	68
Figura IV.21 Micrografias obtidas por MEV, com aumento de 1500x, da superfície da Argila K antes da modificação (A) com o surfatante e após a modificação (B) .com 5,0 mmol/L de CPB.....	69
Figura IV.22 Variação do potencial zeta em função da concentração inicial de surfatante para a Argila C modificada por TTAB (□), CTAB (Δ) e CPB (■) pH=4,0.	71
Figura IV.23 Variação do potencial zeta em função da concentração inicial de surfatante para a Argila K modificada por TTAB (○),CTAB (◇) e CPB (▲),pH =4,0.	72
Figura IV.24. Variação do potencial zeta em função do pH da Argila C sem modificação e modificada pelo surfatante CPB.....	74
Figura IV.25 Variação do potencial zeta em função do pH da Argila K sem modificação (○) e modificada pelo surfatante CPB (▲).....	76
Figura IV.26 Variação do ângulo de contato, em presença de água, da Argila K (A) e da Argila C (B) modificadas por CPB (5,0 mmol/L).	77
Figura IV. 27 Variação do ângulo de contato da Argila K modificada em função do tipo de surfatante utilizado (A) sem surfatante, (B) TTAB (5,0 mmol/L), (C) CTAB (5,0 mmol/L) e (D) CPB (5,0 mmol/L).	78
Figura IV.28 Adsorção de CPB nas argilas C (●) e K (■) em função do tempo, partindo-se de uma concentração inicial de 5,0 mmol/L. As argilas (5,0 g/L) foram mantidas sob agitação em.....	79
Figura IV.29 Variação da adsorção de surfatante CPB em função da concentração inicial para duas relações de massa de argila por volume : Argila C (2,5 g /L (□) e 5,0 g	

/L (■)), Argila K (2,5 g /L (○) e 5,0 g /L(●)), em pH=4,0 com um tempo de contato de 120 min a 25°C. 80

Figura IV.30 Adsorção de CPB em função da concentração de equilíbrio, utilizando-se Argila C (■), Argila K (●) e Argila K₀ (○) mantidas sob agitação em pH=4,0 a 25°C. . 81

Figura IV.31 Variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo de contato da Argila C modificada por 5,0 mmol/L de CPB. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (A). Concentração inicial de Cr(VI) (50 mg/L), pH=6,0, (5g/L) a 25°C. 82

Figura IV.32 Variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo de contato da Argila K modificada por 5,0 mmol/L de CPB. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (A). Concentração inicial de Cr(VI) (50 mg/L), (5g/L), pH=6,0, a 25°C. 83

Figura IV.33 Variação da adsorção de Cr(VI) na Argila C modificada por 5,0 mmol/L (●) e 10,0 mmol/L(○) de CPB em função do pH, a 25°C, com um tempo de contato de 180 min, utilizando-se 5g/L e partindo-se de concentração inicial de Cr(VI) de 50 mg/L..... 85

Figura IV.34 Variação da adsorção de Cr(VI) na Argila K modificada por 0,0 mmol/L (▲) e 5,0 mmol/L(■) de CPB em função do pH, a 25°C, com um tempo de contato de 180 min, utilizando-se 5g/L e partindo-se de concentração inicial de Cr(VI) de 50 mg/L..... 85

Figura IV.35 Influência da massa de Argila K modificada por 5,0 mmol/L de CPB na remoção de Cr(VI); concentração inicial (50 mg/L), pH =6,0, tempo de contato 180 min. 86

Figura IV.36 Influência da massa de Argila K modificada por 10,0 mmol/L de CPB na remoção de Cr(VI); concentração inicial (50 mg/L), pH=6,0 e tempo de contato 180 min. 87

Figura IV.37 Influência da massa de Argila C modificada por 10,0 mmol/L de CPB na remoção de Cr(VI); concentração inicial (50 mg/L), pH=6,0 e tempo de contato 180 min. 88

Figura IV.38 Isoterma de adsorção do Cr(VI) na Argila K modificada por 5,0 mmol/L de CPB. Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C. Forma linearizada da isoterma de Langmuir (A). 89

Figura IV.39 <i>Isoterma de adsorção do Cr(VI) na Argila K modificada por 10,0 mmol/L de CPB. Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C. Forma linearizada da isoterma de Langmuir (A).</i>	89
Figura IV.40 <i>Isoterma de adsorção do Cr(VI) na Argila C modificada por 5,0 mmol/L de CPB. Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C. Forma linearizada da isoterma de Langmuir (A).</i>	90
Figura IV.41 <i>Isoterma de adsorção do Cr(VI) na Argila C modificada por 10,0 mmol/L de CPB. Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C. Forma linearizada da isoterma de Langmuir (A).</i>	90
Figura IV.42 <i>Varição da adsorção do Cr(VI) na Argila K modificada por 5,0 mmol/L de CPB (■) e de TTAB(◇). Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C.</i>	92
Figura IV.43 <i>Varição da adsorção do Cr(VI) na Argila C modificada por 10,0 mmol/L de CPB(□), de CTAB (●) e de TTAB(Δ). Condições: 180 min, 1g/L, e pH= 6,0 a 25 °C.</i>	93
Figura IV.44 <i>Varição da adsorção de Cr(VI) na superfície de diferentes adsorventes (comercialmente disponíveis e preparados em laboratório), a partir de uma solução contendo 50 mg/L de Cr(VI). Condições: pH=6,0, 5g/L, tempo de contato =180 min a 25°C.</i>	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 Variação do espaçamento interlamelar obtido para as argilas.	13
Tabela II.2 Variação da área superficial obtida para a montmorilonita.	15
Tabela II.3 Poluentes removidos com argilas modificadas por sal quaternário de amônio.	22
Tabela II.4 Comparação da adsorção de Cr (VI), com o uso de três adsorventes diferentes para uma concentração de equilíbrio de 20 mg/L (LEVYA-RAMOS et al., 2008).	26
Tabela II.5 Comparação da adsorção de Cr (VI), com o uso de diferentes organoargilas.	28
Tabela III.1 Propriedades físico-químicas e estruturas dos surfatantes catiônicos selecionados (ATKIN et al., 2003).	36
Tabela III.2 Argilas escolhidas para serem modificadas por surfatantes.	37
Tabela III.3 Condições experimentais utilizadas nos testes de adsorção de Cr(VI)	47
Tabela III.4 Modelos utilizados nos testes de adsorção de Cr(VI)	48
Tabela IV.1 Composição química da Argila K e da Argila C.	50
Tabela IV.2 Diâmetro médio de partículas das amostras de argila antes e após sua modificação por CPB.	55
Tabela IV.3 Área superficial da Argila C e da Argila K antes da modificação com o surfatante CPB.	69
Tabela IV.4 Valores do potencial zeta da Argila C e da Argila K em contato com surfatante CPB em pH =4,0, referente aos resultados da Figura IV.22 e Figura V.23..	73
Tabela IV.5 Valores do potencial zeta da Argila C e da Argila K modificadas por surfatante CPB em pH =6,0 referente aos resultados das Figuras IV.24 e IV.25.	76

Tabela IV.6 Parâmetros cinéticos das Argilas C e K modificadas por 5,0 mmol/L de CPB referente aos resultados da Figura IV.34 (A) e IV.35 (A).....	84
Tabela IV.7 Constantes de Langmuir para a adsorção do Cr(VI) nas argilas modificadas.....	91
Tabela V.1 Resumo dos resultados obtidos nos difratogramas das Figuras IV.3 a IV.6.	96
Tabela V.2 Comparação da adsorção de Cr (VI) para uma concentração de equilíbrio de 20 mg/L.....	106

LISTA DE SIGLAS

- AIPEA – Association Internationale pour L'Étude des Argiles
- ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CMC – Concentração micelar crítica
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COPPE – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia
- COT – Carbono Orgânico Total
- CPB – Brometo de cetil piridina
- CPC – Cloreto de cetil piridina
- CTAB – Brometo de cetil trimetilamônio
- CTAC – Cloreto de cetil trimetil amônio
- CTC – Capacidade de troca catiônica
- DPB – Brometo de dodecil piridina
- DRX – Difração de raios-X
- DTAB – Brometo de dodecil trimetilamônio
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
- IEN – Instituto de Engenharia Nuclear
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- ODTMAB – Brometo de octadecil trimetilamônio
- OTMAB – Brometo de octil trimetilamônio
- PEMM – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
- TTAB – Brometo de tetradecil trimetilamônio
- UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro
- USEPA – United States Environmental Protection Agency
- UV/VIS – Espectroscopia no Ultravioleta Visível

I-INTRODUÇÃO

A preservação das reservas mundiais de água é uma preocupação gerada pelas previsões de mudanças climáticas drásticas para um futuro próximo. A população mundial já enfrenta escassez de água e muitas pessoas morrem a cada ano por ingerirem água contaminada. Os limites para descarte de vários poluentes denominados prioritários já estão estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores e reguladores. No Brasil, apesar da fiscalização ter sido intensificada, ao longo dos anos, o número de áreas contaminadas tem aumentado segundo os relatórios anuais de qualidade da água do Estado de São Paulo (CETESB, 2008).

A contaminação gerada pelos metais pesados presentes em efluentes líquidos em diversos setores da indústria é muito documentada. Na indústria de galvanoplastia, metais pesados de elevada toxicidade são manipulados como cádmio, cobre, níquel, zinco e cromo hexavalente, durante seus processos de eletro-recobrimento. O tratamento desses efluentes constitui um amplo campo de pesquisa principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de técnicas de tratamento do tipo físico-químicas (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Um dos fatores que diferencia os metais pesados de outros poluentes é o fato de sua contaminação ser governada pelo seu estado de oxidação e a elevada solubilidade do metal em água. O cromo, por exemplo, é considerado benigno no estado trivalente e tóxico no estado hexavalente. No Brasil, o limite de descarte de cromo total em águas doces é $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, de acordo com a resolução nº 357 de 2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). O tratamento convencional do cromo consiste de redução do Cr(VI) para Cr(III) (USEPA, 1994). Esta técnica, contudo, necessita de uma grande quantidade de reagentes químicos até que o efluente atenda aos limites para descarte exigidos pelos órgãos reguladores. Dentro deste contexto, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que possam remover os metais pesados lançados pelas indústrias no meio ambiente.

A adsorção de poluentes como metais pesados, em materiais que possuem baixo custo, alta capacidade e seletividade, tem sido objeto de muitos estudos na última década. A argila tem uma grande contribuição para tal tecnologia devido à sua excelente capacidade de adsorção de cátions e elevada área superficial específica (BHATTACHARYYA e SEN GUPTA, 2008). O preço médio de mercado da argila é de US\$ 0.04 - 0.12 /kg, o que significa ser 20 vezes mais barato do que o carvão ativado que é muito utilizado para adsorver poluentes da água (BABEL e KURNIAWAN, 2003).

As argilas sem estarem na sua forma modificada são ineficientes para remover alguns poluentes como CN^- (cianetos) e AsO_4^{3-} (arsenatos) (DULTZ e BORS, 2000). Entretanto, os estudos têm mostrado que a capacidade de adsorção das argilas pode ser modificada pela troca de cátions inorgânicos nas mesmas por determinados cátions orgânicos (ALThER, 2005). Este tipo de argila, organicamente modificada, conhecida como organoargila ou organofílica, tem várias aplicações ambientais para tratamento de efluentes (BEALL, 2003). Um adsorvente deve ter elevada área superficial, ser mecanicamente resistente e de fácil regeneração. Portanto, a utilização de um adsorvente para tratar água contaminada por poluentes só é viável quando este pode ser regenerado e isto foi objeto de estudo de ZHU *et al.* (2009) que fizeram uma revisão de todos os métodos empregados para regenerar as organoargilas. Em alguns casos a eficiência de regeneração foi de aproximadamente 100%, o que indica a viabilidade do uso da organoargila para esse fim.

Devido ao fato das argilas naturais terem cargas negativas permanentes, a remoção das espécies de cromo hexavalente Cr(VI) utilizando argilas não recebeu muita atenção. As espécies do Cr(VI) que podem existir em solução, dependendo do pH e da concentração, são: H_2CrO_4 (ácido crômico), HCrO_4^- (ion hidrogeno-cromato) e $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ (ion cromato) (SENGUPTA e CLIFFORD, 1986). Entretanto, no final da década de 90, LI e BOWMAN (1998) estudaram a modificação de argila para remover o Cr (VI) e, a partir desse ano, os estudos foram intensificados visando-se confirmar a eficiência

do adsorvente em questão (KRISHNA *et al.*, 2001, MAJDAN *et al.*, 2005, ATIA *et al.*, 2008, AKAR *et al.*, 2009). Porém, o número de trabalhos que utilizam a argila modificada por surfatante para adsorver Cr(VI) da solução ainda é restrito e os mecanismos envolvidos na adsorção não estão muito claros.

I.1- Objetivos gerais e específicos da tese

De um modo geral, o objetivo da tese é tentar contribuir no que diz respeito à aplicação da técnica estudada para o tratamento de água contendo Cr(VI), para reutilização desta no processo, ou para descarte, enquadrando-a nos limites estabelecidos pelas normas ambientais em vigência.

O objetivo específico consiste em preparar e caracterizar argilas modificadas por surfatantes catiônicos e utilizá-las para remover os íons cromato de solução usando sistema em batelada. As argilas precursoras utilizadas foram montmorilonitas e os surfatantes do tipo sal quaternário de amônio. A avaliação da influência de parâmetros operacionais na eficiência de remoção fez-se necessária uma vez que outros estudos mostraram que o pH da solução é um fator limitante no uso desta tecnologia.

Os mecanismos envolvidos na remoção do cromo da água utilizando-se as argilas modificadas foram estudados na tentativa de se propor um mecanismo adicional àqueles já existentes na literatura.

A comparação da eficiência de remoção de Cr(VI) entre as argilas modificadas produzidas neste estudo com as previamente modificadas, que são disponíveis comercialmente, serviu para avaliar o processo de modificação.

II-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1-Argilas naturais

Primeiramente, fez-se necessário definir determinados termos para que se possa ter uma visão mais geral do material utilizado neste estudo. A argila é constituída por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais que são microcristais de silicatos com estruturas em camadas, também denominados filossilicatos, (do grego *phyllon* significa folha) (GRIM,1953). Os elementos que normalmente constituem um argilomineral são oxigênio, silício, alumínio, ferro e potássio. As propriedades dos argilominerais variam de acordo com sua estrutura e composição, sendo, por este motivo, agrupados de acordo com semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. Os grupos são: clorita, illita, paligorsquita-sepiolita, caulinita e esmecita (MURRAY, 2007).

Os argilominerais mais comuns do grupo das esmectitas segundo a AIPEA (*Association Internationale pour L'Étude des Argiles*) são: montmorilonita sódica, montmorilonita cálcica, saponita, beidelita, hectorita e sauconita. A estrutura das esmectitas consiste de uma folha octaédrica e duas tetraédricas, sendo denominada do tipo 2:1. A folha tetraédrica possui um átomo de silício no centro equidistante de quatro oxigênios ou, possivelmente, hidroxilas arranjadas em forma de tetraedro. Estes tetraedros são arranjados em uma rede hexagonal repetida horizontalmente para formar a chamada folha tetraédrica de silício. A folha octaédrica é formada de oxigênios e hidroxilas empacotadas ao máximo na qual átomos de alumínio, ferro e magnésio são arranjados em coordenação octaédrica. A ligação entre duas folhas tetraédricas de silício com uma folha octaédrica é dada pelo compartilhamento de oxigênios ou, possivelmente, hidroxilas para formar as lamelas que, empilhadas, fazem a rede cristalina (GRIM,1953, DANA,1959). As lamelas são mantidas por forças de van der Waals e a distância entre o plano de uma lamela e o da seguinte é

denominado espaçamento interlamelar basal. As moléculas de água e cátions ocupam o espaço entre as lamelas.

Na folha octaédrica dos argilominerais pode existir substituição de Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} por Al^{3+} . Pode haver, também, substituição na folha tetraédrica de silício por alumínio. Essas substituições, chamadas isomórficas, geram uma deficiência de cargas positivas balanceada por cátions trocáveis adsorvidos entre as camadas e nas bordas. As cargas negativas geradas pelas substituições isomórficas são cargas permanentes e não são influenciadas pelo pH do meio (MURRAY,2007).

O tamanho das partículas de montmorilonita é de, aproximadamente, $2\mu\text{m}$ e este tamanho reduzido faz com que a contribuição das bordas das suas camadas seja elevada para a superfície como um todo. As bordas das camadas possuem grupos do tipo aluminol(Al-OH) e silanol(Si-OH). As propriedades destes grupos mudam de acordo com o pH da solução (LAGALY e ZIESMER, 2003). Em pH ácido o grupo aluminol (Al-OH) é protonado através de íons hidrônio que estão presentes em solução, formando uma espécie positiva (Al-OH_2^+). Em pH básico a espécie Al-OH doa um próton para a o íon hidróxido que estão em solução gerando a espécie Al-O^- e água (MEUNIER,2005). Portanto, as cargas das bordas são positivas em faixa de pH ácido e negativas em faixa de pH básico conforme as reações representadas na Figura II.1 para o grupo aluminol.

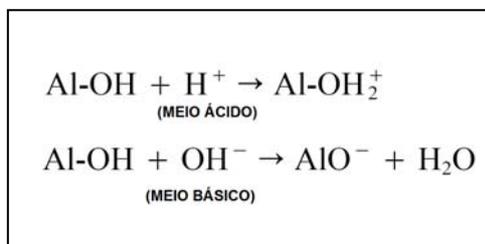


Figura II.1 Reações que envolvem um dos grupos presentes na borda da partícula de argila.

Os argilominerais do grupo das esmectitas possuem a propriedade química importante de poderem fixar cátions presentes em solução de forma reversível. Esta propriedade chama-se capacidade de troca catiônica (CTC) que é definida pela quantidade de cátions retidos por todas as cargas negativas (cargas permanentes) em 100 g de argila em pH 7,0 (MEUNIER, 2005). A CTC é expressa normalmente em miliequivalentes (meq) por 100g e no sistema internacional de unidades expressa em centimols por kg (cmol/kg). A montmorilonita possui capacidade de troca catiônica em torno de 0,70 mmol/g (KAHR e MADSEN, 1995). Esta propriedade é importante principalmente no que diz respeito à produção de organoargilas.

A caracterização da estrutura dos argilominerais pode ser realizada com técnicas muito importantes tais como a difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, análise térmica diferencial e outras (FRIPIAT, 1981). A montmorilonita tem a sua deficiência de cargas positivas balanceada pela presença do cátion cálcio ou sódio juntamente com moléculas de água presentes na posição interlamelar. As superfícies das camadas desse argilomineral estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions devido a uma fraca interação entre as diferentes folhas tetraédricas. Isto resulta em um espaçamento interlamelar de 14,2Å para a montmorilonita cálcica e de 12,3 Å para a montmorilonita sódica (MURRAY, 2007). A fórmula química teórica da montmorilonita sódica é $\text{Na}_{0,33}[(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{O}(\text{OH}))_2(\text{SiO}_2)_4]$ (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

As propriedades físicas e químicas dos argilominerios do grupo das esmectitas são controladas basicamente por tamanho de partícula, formato de partícula, substituições na rede cristalina e área superficial. Em relação à sua aplicação, as montmorilonitas possuem propriedades importantes como, por exemplo, a viscosidade, a tixotropia e a dispersabilidade. Algumas de suas utilizações são: catalisadores na indústria de cimento, agentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de

petróleo, aglomerantes na pelotização de minério de ferro e na indústria de tintas e cosméticos (SANTOS, 1989, COELHO *et al.*, 2007).

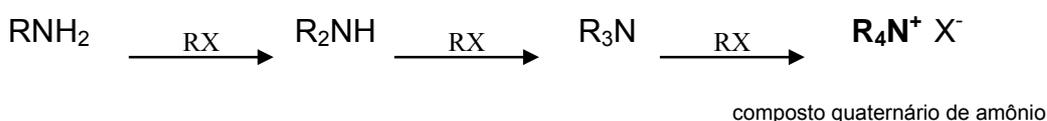
Existem vários grupos de pesquisa no mundo inteiro estudando as esmectitas, inclusive no Brasil que possui na Paraíba a maior jazida do país. Atualmente, o termo bentonita é usado para designar um produto com alto teor de esmectita (LUZ e OLIVEIRA, 2005). As esmectitas mais utilizadas industrialmente são a montmorilonita sódica e cálcica e hectorita (MURRAY, 2007). As montmorilonitas cálcica e sódica são as de maior ocorrência. A sódica pode ser encontrada em vários locais do mundo, como nos estados de Wyoming e Montana nos Estados Unidos (XI *et al.*, 2007).

II.2- Modificação de argilas com surfatantes

II.2.1- Adsorção de surfatantes na superfície de um sólido

Surfatantes são moléculas que apresentam dois grupamentos distintos sendo um hidrofílico (polar) e outro hidrofóbico (apolar). O surfatante pode ser classificado de acordo com seu grupo funcional (ROSEN, 1989) em: aniônico (cargas negativas), catiônico (cargas positivas), não-iônico e zwitteriônico (apresenta o grupamento catiônico e aniônico).

O surfatante do tipo sal quaternário de amônio é produto da reação da amina com um haleto de alquila. Esta reação é chamada de alquilação da amina, sendo o sal quaternário de amônio produto do último estágio da alquilação do nitrogênio, como mostra a reação a seguir onde $X^- = Br^-$ ou Cl^- (MORRISON e BOYD, 1992). Os sais quaternários de amônio permanecem carregados eletricamente qualquer que seja o pH do meio e sua estrutura é formada por quatro átomos de carbono ligados diretamente a um átomo de nitrogênio.



Segundo ROSEN (1989), o mecanismo de adsorção do surfatante na superfície de um sólido depende de vários fatores como: (1) o número de sítios carregados na superfície sólida (2) a natureza química do surfatante a ser adsorvido na superfície sólida (iônico ou não-iônico, cadeia curta ou longa, cadeia alifática ou aromática) e (3) características da fase aquosa (pH, presença de eletrólitos e temperatura).

A adsorção de surfatantes na interface sólido-líquido envolve, basicamente, monômeros. Os surfatantes quando estão em baixas concentrações estão na forma de monômeros e em altas concentrações estão na forma de micelas e apresentam uma concentração micelar crítica (CMC) (ROSEN,1989).

Além dos fatores que influenciam os mecanismos de adsorção de um surfatante na superfície de um sólido descritos anteriormente, existem peculiaridades quanto à adsorção de surfatante na superfície das argilas. A adsorção é muito influenciada pelo tipo de argila utilizada, pelo tipo de cátion presente na argila, pela área superficial, capacidade de troca catiônica da argila, distribuição do tamanho de partículas e morfologia.

II.2.2- Adsorção de surfatantes catiônicos na superfície da argila

O uso do surfatante catiônico para modificar a argila deve-se à sua preferência pelos organocátions que são adsorvidos nas faces negativas da sua superfície em relação aos ânions que se adsorvem nas bordas positivas das partículas de argila (van OLPHEN,1963). Ao adicionar-se a argila à solução de surfatante, o organocátion substitui o cátion que está presente inicialmente nas lamelas das argilas. Os surfatantes podem ser adsorvidos tanto na superfície externa quanto na superfície interlamelar de uma partícula de argila.

A Figura II.2 é uma representação simplificada na tentativa de ilustrar a modificação da argila com o surfatante, pois também estão presentes no espaçamento interlamelar os íons alquilamônio como contra-íons e moléculas de água .

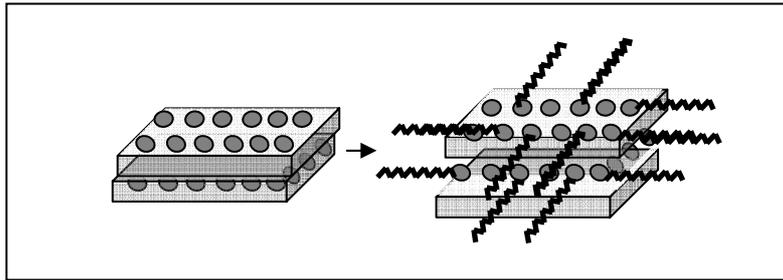


Figura II.2 Representação esquemática da estrutura da argila antes e após a etapa de modificação com surfatante. Os círculos de cor cinza são cátions trocáveis e a estrutura em preto corresponde ao segmento hidrofóbico da cadeia do surfatante adsorvido.

Um dos primeiros trabalhos publicado a respeito da preparação de argila modificada por substâncias orgânicas é de JORDAN (1949) que mostra o efeito do tamanho da cadeia de amina no espaçamento interlamelar da montmorilonita. Em 1960, GREENLAND e QUIRK estudaram a modificação da montmorilonita cálcica e sódica com o surfatante brometo de cetil piridina (CPB). No ano seguinte, uma relação dos principais estudos sobre a modificação de argila por substâncias orgânicas, denominada *organoclay* (organoargila), foi mostrada no trabalho de NAHIN (1961). Além disso, os pontos que ainda precisariam ser estudados foram levantados e foi abordada a aplicação das organoargilas industrialmente.

O interesse dos pesquisadores aumentou principalmente na década de 90 com a possível aplicação industrial desse material e muitos estudos foram feitos com diversos tipos de argila, sendo a montmorilonita uma das mais utilizadas (PEKER *et al.*, 1995 TAHANI, *et al.*, 1999). A adsorção de surfatante catiônico na superfície da caulinita foi estudada por WANG *et al.* (1999) e LI e BOWMAN (1998) e eles verificaram que a adsorção de surfatante permanece constante acima da concentração micelar crítica, indicando a ausência de adsorção de micelas.

A pesquisa se intensificou ao longo dos anos e existem estudos mais recentes que ainda tentam esclarecer os mecanismos envolvidos na adsorção de surfatantes catiônicos na superfície da argila. A troca catiônica, adsorção dos pares iônicos e interação hidrofóbica são os principais mecanismos envolvidos citados na maioria dos trabalhos (WANG, *et al.*, 2004, ZHU, *et al.*, 2007). Em concentrações baixas de surfatantes, a adsorção ocorre entre os espaços interlamelares através, somente, de troca catiônica, e com o aumento da concentração de surfatante, este é adsorvido por troca catiônica e interações hidrofóbicas (ZHANG e SOMASUNDARAN, 2006). A interação hidrofóbica é a atração mútua entre as cadeias alquílicas das moléculas de surfatante e pode resultar em cargas positivas na argila. Portanto, a argila, que é inicialmente hidrofílica torna-se hidrofóbica facilmente quando modificada com surfatante catiônico (GIESE e van OSS *et al.*, 2002).

PAIVA *et al.* (2008) reuniram vários estudos acerca da preparação de argilas modificadas por substâncias orgânicas conhecidas como *organoclays*. A maioria dos estudos de modificação é feita com montmorilonita por se tratar de uma argila com elevada capacidade de troca catiônica em relação às outras argilas e elevada área superficial. Atualmente, a modificação da argila é feita por vários surfatantes do tipo sal quaternário de amônio ($R_4N^+X^-$, $X= Cl^-, Br^-$) sendo o brometo de hexadecil trimetil amônio (HDTMA) ou brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) o mais utilizado. Esse surfatante possui 16 carbonos na cadeia alquílica que é justamente o dobro do número de carbonos considerado para um elevado grau de hidrofobização da argila segundo WANG *et al.* (1999).

Outro surfatante que possui 16 carbonos na cadeia alquílica, o CPB, também já foi utilizado para modificar a montmorilonita (PAL e VANJARA, 2001, POSPÍSIL, *et al.*, 2001, OZTEKIN, *et al.*, 2002, ATIA *et al.*, 2006, PRAUS *et al.*, 2006). Este sal quaternário do tipo piridínico tem como precursor a piridina e é utilizado em vários ramos da indústria (MADAAN e TYAGI, 2008).

MALIK *et al.* (1972) modificaram bentonita com os surfatantes brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), brometo de cetil piridina (CPB) e brometo de dodecil piridina (DPB), observando que a adsorção dos surfatantes na superfície das três argilas seguiu a ordem CPB>CTAB>DPB. A menor adsorção ocorre com o surfatante DPB que apresenta 12 carbonos na cadeia alquílica, 4 a menos que os outros surfatantes utilizados. O CTAB adsorve mais do que o DPB nas mesmas condições devido à maior interação por forças de van der Waals e ao fato de ser mais insolúvel do que o DPB.

Os resultados obtidos por CHEN *et al.* (1998) de adsorção máxima de surfatante foram maiores para o CTAB na montmorilonita (1,23 mmol/g) do que para o brometo de dodecil trimetil amônio (DTAB) (0,84 mmol/g) nas mesmas condições. Outro estudo mostra, em termos percentuais, a diferença de adsorção entre o DTAB e CTAB na montmorilonita sódica de 70,6% e 97,7%, respectivamente, (ZHANG *et al.*, 1993). Portanto, os estudos comprovam que os mecanismos de adsorção do sal quaternário de amônio na argila são influenciados pelo tamanho da sua cadeia alquílica. Além da diferença na capacidade de adsorção, uma variação no comportamento das curvas de adsorção do surfatante na argila ocorre ao variar-se o tamanho da cadeia do surfatante (KLUMPP *et al.*, 1993).

A capacidade de adsorção do CPB em bentonita diminuiu com o aumento de temperatura nos estudos de ATIA *et al.* (2006), sugerindo tratar-se de adsorção física. As interações de troca catiônica juntamente com as forças de van der Waals decrescem com o aumento da temperatura devido ao aumento da energia cinética das espécies do adsorbato.

Visando avaliar a influência do tipo de cátion presente na argila na adsorção do surfatante, PATZKÓ e DÉKÁNY (1993) testaram a montmorilonita sódica, cálcica e potássica para adsorver cloreto de cetil piridina (CPC). Os autores verificaram que o cátion interfere na adsorção do surfatante na argila na seguinte ordem: Na>K>Ca. A

adsorção máxima de surfatante, obtida por eles, foi de 1,6 mmol/g utilizando-se a relação entre argila e volume de solução de surfatante de 5 g/L. A montmorilonita sódica mostrou-se mais eficiente do que a férrica no trabalho de CHEN *et al.* (1998) pois a adsorção máxima de CTAB foi de 1,23 mmol/g e 0,81 mmol/g, respectivamente. Eles atribuem esta diferença ao fato de que a interação eletrostática do ferro nas folhas de silicato é mais forte do que a do sódio.

Além da adsorção do surfatante variar de acordo com o tipo de cátion presente na montmorilonita, estudos recentes mostram que a montmorilonita com maior capacidade de troca catiônica (CTC) adsorve mais surfatante CTAB (SHEN, 2004 e LEE *et al.*, 2005). Os dois tipos de montmorilonitas utilizados por SHEN (2004), com diferença de aproximadamente 1,5 no valor da CEC, apresentaram adsorção máxima de 1,3 mmol/g (CTC=0,71 mmol/g) e 3,0 mmol/g (CTC= 1,07 mmol/g) de CTAB.

II.2.3- Alterações estruturais obtidas após a modificação da argila

A intercalação de surfatante na montmorilonita acarreta um aumento do espaçamento interlamelar que pode variar de acordo com o tamanho da cadeia do surfatante (KWOLEK *et al.*, 2003). Portanto, uma das técnicas mais utilizadas para avaliar a eficiência de modificação das argilas é a difração de raios-X (DRX). Na Tabela II.1 estão descritos de forma resumida os resultados obtidos para a variação do espaçamento interlamelar da montmorilonita após sua modificação por alguns dos surfatantes catiônicos mais utilizados em estudos: DTAB, CTAB e CPB. Pelos resultados descritos na Tabela II.1, a variação do espaçamento interlamelar obtido para o CTAB antes e após a modificação da argila foi maior do que o obtido para o DTAB. Além dos trabalhos citados na Tabela II.1, um estudo recente de HE *et al.* (2009) mostrou que a diferença obtida entre os espaçamentos foi de apenas 2 Å para as montmorilonitas modificadas por CTAB e ODTMAB (brometo de octadecil trimetil amônio) que possuem 16 e 18 carbonos na cadeia alquílica, respectivamente. Esses

resultados sugerem que existe um limite no aumento do valor do espaçamento interlamelar da argila ao variar-se a cadeia do surfatante a ser intercalado na mesma.

As moléculas do sal quaternário de amônio podem formar no espaço interlamelar da montmorilonita uma estrutura de monocamada, bicamada, pseudo-tricamada, monocamada parafínica e bicamada parafínica se o valor do espaçamento interlamelar obtido após a modificação for em torno de 14, 18, 19, 23 e 40 Å, respectivamente (LAGALY e DEKANY, 2005, ZHU *et al.*, 2007). Portanto, as montmorilonitas modificadas com os surfatantes que possuem 16 carbonos na cadeia alquílica apresentadas na Tabela II.1 devem possuir uma estrutura em transição entre a do tipo bicamada e pseudo - tricamada .

Tabela II.1 Variação do espaçamento interlamelar obtido para as argilas.

Surfatante catiônico *	Número de carbonos na cadeia alquílica	Espaçamento interlamelar (Å)		Referência
		Argila	Argila modificada	
DTAB	12	14,8 13,7	16,5 17,2	CHEN <i>et al.</i> , 1998 LEE <i>et al.</i> , 2004
TTAB	14	11,95	18,41	YILMAZ e YAPAR, 2004
CTAB	16	14,8 13,7 -	19 19,5 18	CHEN <i>et al.</i> , 1998 LEE <i>et al.</i> , 2004 POSPÍSIL <i>et al.</i> , 2001
CPB	16	-	20,59	POSPÍSIL <i>et al.</i> , 2001

*DTAB - brometo de dodecil trimetil amônio, CPB - brometo de cetil piridina, CTAB - brometo de cetil trimetil amônio, TTAB - brometo de tetradecil trimetil amônio.

Conclui-se a partir dos dados apresentados na Tabela II.1 que a argila modificada por DTAB deve possuir uma estrutura do tipo monocamada e a modificada por TTAB de bicamada. Além disso, a diferença entre o espaçamento interlamelar das

argilas modificadas por CTAB e CPB, de 2,59 Å (POSPÍSIL *et al.*, 2001), sugere uma possível diferença entre a adsorção dos dois surfatantes na montmorilonita. PRAUS *et al.* (2006) confirmaram esta diferença ao realizarem ensaios de espectroscopia na região do infravermelho e concluíram que o CPB adsorve mais do que o CTAB na superfície da montmorilonita sódica, pois além das forças eletrostáticas, o CPB é adsorvido por interações hidrofóbicas dos grupos piridínicos na superfície externa da argila. A espectroscopia na região do infravermelho tem sido muito utilizada na avaliação da adsorção das moléculas orgânicas dos sais quaternários de amônio em argilas principalmente nas montmorilonitas (PEKER, *et al.*, 1995 e WANG, *et al.*, 2004).

A análise térmica ainda não foi tão explorada em estudos de caracterização de organoargilas quanto às técnicas citadas acima. No entanto, estudos recentes mostram que a análise térmica diferencial (DTA) pode ser útil para avaliar a adsorção do surfatante na argila (AKAR *et al.*, 2009). Tal avaliação pode ser feita pela observação das alterações causadas no comportamento das curvas de DTA (LANGIER-KUZNIAROWA, 2002). A montmorilonita foi modificada com cloreto de cetil piridina (CPC) por DULTZ e BORS (2001) e os pesquisadores obtiveram as curvas de DTA antes e após sua modificação. Os pesquisadores verificaram que a curva de DTA para a organoargila divide-se em três regiões e que a decomposição do surfatante ocorre na faixa de temperatura entre 175 e 650 °C.

A análise termogravimétrica (TGA) pode fornecer resultados importantes como, por exemplo, o teor de surfatante adsorvido na argila após sua modificação. O teor de surfatante de 21,85% foi calculado por BARBOSA *et al.* (2006) para a argila modificada por cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC) a partir dos resultados obtidos nos termogramas. MARRAS *et al.* (2007), obtiveram curvas de TGA para a montmorilonita modificada por surfatante CTAB em várias concentrações e calcularam os teores de surfatante incorporados na argila para todas as condições utilizadas. Na

maior parte dos estudos são observadas três inflexões relativas à perda de massa nas curvas de TGA que correspondem à perda de água livre, decomposição inicial e final do surfatante.

Na maioria dos estudos que modificam a montmorilonita com surfatante catiônico utilizando um valor acima da capacidade de troca catiônica da argila, a área superficial é muito menor do que a da argila precursora. Segundo KRISHNA *et al.* (2000) a modificação da montmorilonita acarreta um aumento da agregação das partículas e um bloqueio dos poros como resultado da adsorção do surfatante na superfície da argila. Na Tabela II.2 estão apresentados os resultados de área superficial obtidos para a montmorilonita antes e após ser modificada por surfatante CTAB.

Tabela II.2 Variação da área superficial obtida para a montmorilonita.

Surfatante catiônico	Número de carbonos na cadeia alquílica	Área superficial (m ² /g)		Referência
		Montmorilonita	Montmorilonita modificada	
CTAB	16	28,5	4,4	PRAUS <i>et al.</i> , 2006
		61,4	8,10	WANG e WANG, 2008
		10,52	4,05	YAN <i>et al.</i> , 2007
		56,9	1,80	ZHU <i>et al.</i> , 2008

As alterações geradas na estrutura da argila descritas acima sugerem que o tamanho de partícula e a capacidade de sedimentação das argilas modificadas são diferentes quando comparados aos da argila precursora. O tamanho médio de partículas e o tempo de sedimentação de um adsorvente em solução aquosa é uma informação importante, pois envolve a etapa de separação sólido-líquido. Entretanto, o número de trabalhos ainda é restrito quando se trata de argila modificada por

surfatantes. YANG *et al.* (2002) estudaram a sedimentação da montmorilonita modificada por CTAB utilizando 100% da capacidade de troca catiônica que atinge o equilíbrio após 1 hora. Quando a argila não está modificada este tempo é de 12 horas.

A distribuição do tamanho de partículas da argila antes e após sua modificação feita por YILDIZ *et al.* (2004) mostrou que o diâmetro médio aumentou de 3 µm para 30 µm. Além disso, o tamanho não variou mais a partir da modificação da argila com uma concentração elevada de surfatante, aproximadamente o dobro da capacidade de troca catiônica da argila. KOZAK e DOMKA (2004) obtiveram resultados parecidos e observaram um aumento no tamanho médio de partículas de 3,5 µm para 15 µm após a modificação da argila com surfatante.

As diferenças estruturais entre a argila antes e após sua modificação também foram observadas com a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura. A partir das observações das micrografias, WANG e WANG (2008) observaram que a montmorilonita apresenta uma superfície homogênea com a presença de partículas pequenas. No entanto, após a modificação da argila com CTAB foram observadas pelos pesquisadores partículas mais largas e numerosas cavidades na superfície. A revisão da literatura realizada para a mesma argila e surfatante descritos acima mostrou que foram obtidos resultados semelhantes a partir da comparação entre as micrografias eletrônicas de varredura (LEE *et al.*, 2005, HE *et al.*, 2006, PRAUS *et al.*, 2006 e MARRAS *et al.*, 2007).

II.2.4- Variação das propriedades de superfície após a modificação da argila

As cargas negativas presentes na superfície de um sólido podem ser minimizadas com a adsorção de um surfatante do tipo catiônico e, dependendo da concentração deste em solução, uma reversão das cargas de negativa para positiva pode ocorrer (MOUDGIL *et al.*, 2002).

As partículas de argila apresentam dupla camada de carga elétrica que se movem em direção ao eletrodo positivo quando um campo elétrico é aplicado

ocorrendo, assim, a eletroforese (migração de espécies carregadas eletricamente). Os contra-íons que aderem às partículas em movimento são localizados entre a superfície da argila e o plano de cisalhamento. O potencial neste plano de cisalhamento é chamado potencial zeta da partícula (LUCKHAM e ROSSI, 1999). Dentre as técnicas existentes para medir o potencial zeta da partícula, a microeletroforese é baseada na observação direta e apresenta a vantagem de que as partículas podem ser observadas no seu próprio meio (DELGADO *et al.*, 2007).

A adsorção está relacionada ao potencial zeta através do parâmetro densidade de adsorção, Γ (mol/cm²), de acordo com a equação de Stern-Grahme que pode ser descrita pela Equação II.1, ao considerar apenas a contribuição de interações eletrostáticas (FUERSTENAU, 1988). A densidade de adsorção é um parâmetro utilizado para determinar a quantidade de surfatante adsorvida sobre uma superfície carregada eletrostaticamente.

$$\Gamma = 2.r.C.\exp\left(\frac{-z.F.\zeta}{R.T}\right) \quad (II.1)$$

onde,

F é a constante de Faraday (J. g /V.mol)

T é a temperatura absoluta (K)

R é a constante universal dos gases 8,314 J/mol.K

C (mol/L) é a concentração de equilíbrio da espécie presente em solução (adsorbato), r é o raio dos contra-íons adsorvidos (cm) e ζ o potencial zeta da superfície (V).

O potencial zeta de partículas de argila do tipo montmorilonita é constante e negativo na faixa de pH de 3 a 11, indicando que existem cargas independentes do pH

na superfície da argila. As propriedades eletrocinéticas das suspensões de montmorilonita são dominadas pelas cargas nas faces uma vez que as cargas das bordas mudam de acordo com o pH da solução (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

Existem alguns estudos a respeito da variação do potencial zeta da argila após sua modificação com surfatantes catiônicos. WANG *et al.* (1999) avaliaram o efeito do tamanho da cadeia ao obterem dados da densidade de adsorção e potencial zeta de DTAB, TTAB e CTAB com 12,14 e 16, carbonos na cadeia alquílica, respectivamente, em contato com argila. As curvas de adsorção obtidas por eles estão de acordo com as de potencial zeta.

Nos estudos de JUANG *et al.* (2002) e WANG *et al.* (2004), o valor máximo do potencial zeta obtido, em pH=4,0, para a montmorilonita modificada com CTAB, foi praticamente o mesmo, em torno de +45 mV.

OYANEDEL-CRAVER e SMITH (2006) usaram quantidades diferentes de CTAB para prepararem duas organoargilas. A preparada com 50% da capacidade de troca catiônica apresentou ponto isoelétrico (potencial zeta igual a zero) em pH =3,5 e acima deste valor as cargas permaneceram constantes em torno de -10 mV. Porém, observaram para a organoargila preparada com uma quantidade de surfatante de 100% da capacidade de troca catiônica uma independência do valor do potencial zeta em relação ao pH do meio. Isto ocorreu para uma ampla faixa de pH, 3,5 a 9,5, e o valor do potencial zeta obtido foi de aproximadamente +40 mV. O estudo mais recente de potencial zeta de montmorilonita modificada por surfatante catiônico CTAB é de BATE e BURNS (2010) que observaram também uma independência do valor do potencial zeta em relação ao pH do meio.

O uso de um surfatante com cadeia alquílica maior do que a do CTAB foi feito por ISÇI *et al.* (2009). Eles compararam os valores de potencial zeta para a montmorilonita modificada pelo surfatante CTAB e ODTMAB com 16 e 18 carbonos na

cadeia alquílica, respectivamente, e concluíram que o primeiro torna os valores mais positivos do que o segundo.

A ligação entre as cadeias alquílicas do surfatante adsorvido na superfície de um sólido controla o formato da curva de adsorção, de potencial zeta e de ângulo de contato. A medida do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida é feita em um sistema sólido-líquido-ar (ADAMSON, 1990). Young descreveu o equilíbrio das três fases, sólida, líquida e vapor, quando a gota de um líquido foi colocada sobre uma superfície sólida, representada na Figura II.3. A equação de Young do equilíbrio interfacial, está apresentada na Equação II.2.

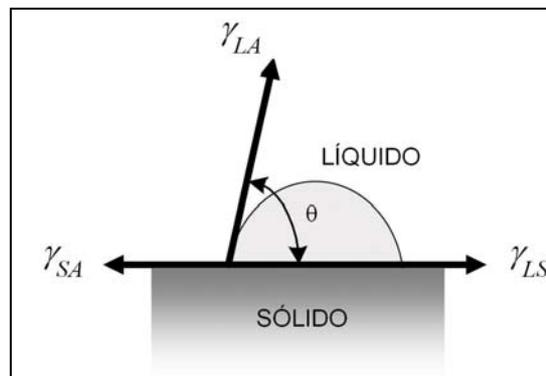


Figura II.3 Representação esquemática da gota de um líquido sobre uma superfície sólida para deduzir a equação de Young.

$$\gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} \quad (\text{II.2})$$

onde,

γ_{LA} é a tensão líquido-ar;

θ é o ângulo de contato de equilíbrio;

γ_{SA} é a tensão sólido-ar;

γ_{SL} é a tensão sólido-líquido.

Existem ainda poucos estudos que determinam o ângulo de contato da organoargila para controle da hidrofobicidade com o uso de pastilhas preparadas por prensagem do pó de argila modificada (SLABAUGH, 1981, ARANHA, 2007, ZHANG *et al.*, 2008).

II.2.5- Argilas modificadas comercialmente disponíveis

Todos os estudos descritos acima têm como resultado prático o fato de muitas empresas no mundo estarem comercializando argilas modificadas por surfatantes. Uma relação dos produtores/fornecedores nacionais e internacionais de *organoclay* foi feita no trabalho de SILVA e FERREIRA (2008) e a estimativa da produção mundial está na faixa de 30 a 40 mil toneladas.

A empresa Southern Clay Products, localizada em Gonzáles-TX nos Estados Unidos, que comercializa a montmorilonita naturalmente sódica (Cloisite) e as argilas modificadas a partir desta, é uma das maiores produtoras do mundo (SILVA e FERREIRA, 2008).

Existem poucas empresas brasileiras, como a INPAL S.A Indústrias Químicas e a BF-Clay, que modificam as argilas para serem vendidas em vários setores da indústria. A produção nacional de argila modificada por sal quaternário de amônio (argila organofílica) é muito pequena se comparada à produção de argila da Empresa Bentonit União Nordeste – BUN, localizada no município de Campina Grande, PB. Os dados comparativos encontrados nos Anuários da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2006 e 2008) são relativos às empresas INPAL e BUN e estão representados no gráfico de barras da Figura II.4.

Portanto, é possível concluir que a produção de argila organofílica no Brasil praticamente inexistente quando comparada à produção mundial. Este cenário pode ser atribuído ao número restrito de estudos recentes realizados por grupos de pesquisas brasileiros (BARBOSA *et al.*, 2006, CABRAL *et al.*, 2009, CAVALCANTI *et al.*, 2009, PAIVA *et al.*, 2008, LEITE *et al.*, 2008, BRUM *et al.*, 2010).

Os usos industriais da argila modificada por surfatante são muitos, como aditivo, dispersante, espessante, lubrificante, selador, adsorvente e outros. Alguns trabalhos que utilizam a organoargila produzida pela Southern Clay Products para remover poluentes como o fenol e o cromo hexavalente da água foram publicados recentemente (KO *et al.*, 2007 e MARYUK *et al.*, 2005).

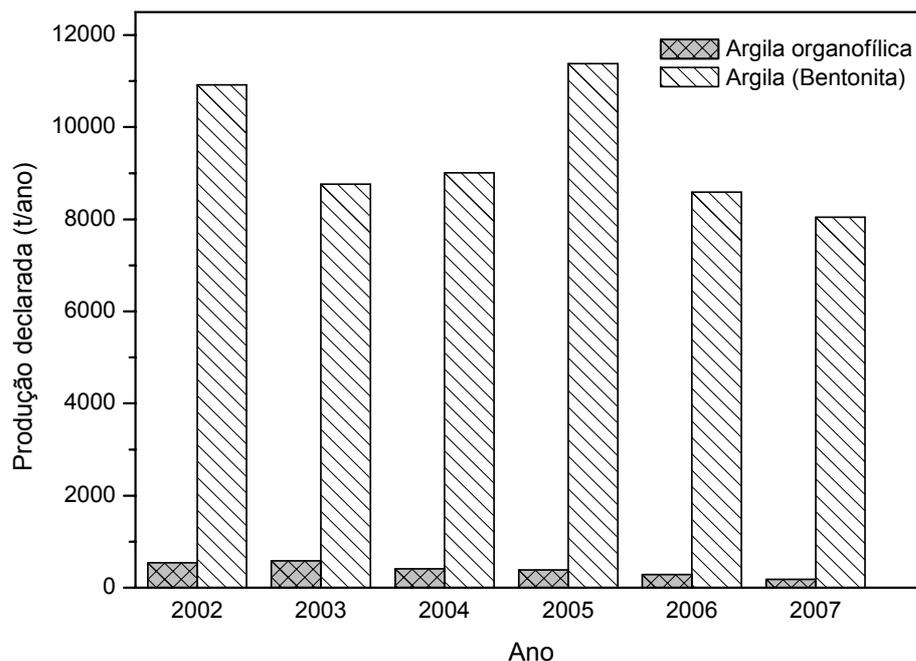


Figura II.4 Produção nacional de argila organofílica e de argila (bentonita).

II.2.6- Remoção de poluentes com argilas modificadas

Na década de 90, alguns surfatantes do tipo catiônico foram pesquisados para modificar a argila visando à remoção de poluentes da água (KLUMPP *et al.*, 1993, KIM *et al.*, 1996, LI e BOWMAN, 1998). Atualmente, a montmorilonita é a mais utilizada como precursora dentre os outros tipos de argila e o surfatante do tipo sal quaternário de amônio, com número de carbonos na cadeia alquílica acima de 12, como modificador da mesma.

A utilização, em tratamento ambiental, da argila modificada por surfatante conhecida como *organoclay* (organoargila), para efluentes industriais (BEALL, 2003), vem ocorrendo de forma crescente para vários tipos de poluentes. Existem muitos

trabalhos publicados acerca da remoção de poluentes da água utilizando-se as argilas modificadas por sal quaternário de amônio e alguns foram selecionados para comporem a Tabela II.3.

Tabela II.3 Poluentes removidos com argilas modificadas por sal quaternário de amônio.

POLUENTE	REFERÊNCIAS E COMENTÁRIOS
CORANTE	ZOHRA <i>et al.</i> (2008), removeram de maneira eficiente um corante de solução aquosa utilizando como adsorvente a bentonita modificada por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).
HERBICIDA	AKÇAY <i>et al.</i> (2006) utilizaram “organomontmorilonita” preparada com sais quaternários de amônio e verificaram adsorção do tipo química e física.
METAL PESADO	OYANEDEL-CRAVER <i>et al.</i> (2006) removeram Pb, Cd, Zn e Hg, com surfatantes catiônicos, sendo um deles o CTAB, adsorvido em bentonita.
ÓLEO DIESEL	CARMODY <i>et al.</i> (2007) utilizaram montmorilonita modificada com sais quaternários de amônio para remover diesel.
FENOL	MAJDAN <i>et al.</i> (2009) removeram fenol com montmorilonita modificada com dois tipos de surfatantes catiônicos diferentes, sendo um deles o CTAB.

O fenol é um dos poluentes mais utilizados em estudos de adsorção em montmorilonita modificada por CTAB seja em ensaios em batelada (KIM *et al.*, 1996, JUANG *et al.*, 2002 SHEN *et al.*, 2004, YILMAZ e YAPAR, 2004) ou em coluna (JUANG *et al.*, 2004).

Além do fenol, a argila modificada por surfatante remove de maneira eficiente compostos orgânicos de baixa solubilidade da água como óleos. Apesar de existirem

outros tipos de adsorventes para removerem a maioria dos poluentes descritos na Tabela II.3, alguns são suscetíveis à obstrução dos poros na sua estrutura gerada por hidrocarbonetos grandes. Por esse motivo, as argilas modificadas são utilizadas para aumentar a eficiência do carvão ativado na etapa de remoção de óleo (ALTHER, 2002). Um dos mecanismos envolvidos na remoção de poluentes de baixa solubilidade pela organoargila é o de partição, que ocorre na parte externa da partícula de argila (BEALL, 2003). Neste caso, o poluente insolúvel presente na água migra para onde é mais solúvel. Desta forma, quanto menor a solubilidade do poluente, por exemplo, óleo em água, maior será a quantidade removida pela organoargila por partição. O mecanismo de partição também foi estudado por OYANEDEL-CRAVER e SMITH (2006) ao removerem mercúrio (Hg) utilizando organoargila.

Outro mecanismo que pode estar relacionado à adsorção de poluentes na argila modificada ocorre quando a quantidade de surfatante utilizada para preparar a argila excede a capacidade de troca catiônica desta. O surfatante continua se incorporando por interação cadeia-cadeia uma vez que a argila está com sua superfície praticamente toda ocupada. A argila modificada dessa forma apresentará carga positiva e terá mais afinidade por ânions (orgânicos e inorgânicos) e poderá removê-los de maneira eficiente da água.

Alguns estudos tentam esclarecer melhor a questão dos diferentes mecanismos descritos acima como é o caso do trabalho de XU e ZHU (2007) ao observaram que a hidrofobicidade é o fator chave na adsorção de contaminantes orgânicos. Eles chegaram a esta conclusão ao prepararem argilas modificadas por diferentes surfatantes catiônicos. Outro estudo importante é o de BEHNSEN e RIEBE (2008) que tem como objetivo a remoção de poluentes aniônicos da água, por exemplo o nitrato e sulfato, por meio da adsorção em montmorilonita modificada com cloreto de hexadecil trimetil amônio (CTAC) e cloreto de cetil piridina (CPC). Eles verificaram que a remoção é maior quando o surfatante modificador é o CPC e que o

excesso de surfatante é necessário para que a remoção dos ânions da água seja eficiente.

II.3- Remoção de cromo hexavalente por argilas modificadas

O cromo pode ocorrer na natureza, de acordo com seu estado de oxidação, em 2+, 3+ e 6+, sendo que existem mais informações disponíveis a respeito do Cr^{3+} e do Cr^{6+} . Na hidrólise do Cr^{6+} só existe a formação de espécies aniônicas e neutras e na do Cr^{3+} , além dessas, formam-se espécies catiônicas. As espécies provenientes da hidrólise do Cr(VI) variam de acordo com o pH da solução, sendo que a forma iônica que predomina abaixo de pH 6,5 é o HCrO_4^- (íon hidrogeno-cromato) e acima de pH 6,5 o CrO_4^{2-} (cromato). A espécie neutra, H_2CrO_4 (ácido crômico), é preponderante em pH abaixo de 1 (SENGUPTA e CLIFFORD, 1986). A espécie iônica $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (íon dicromato) é um dímero do HCrO_4^- e predomina quando a concentração de cromo excede 1000 mg/L, como pode ser visto na Figura II.5.

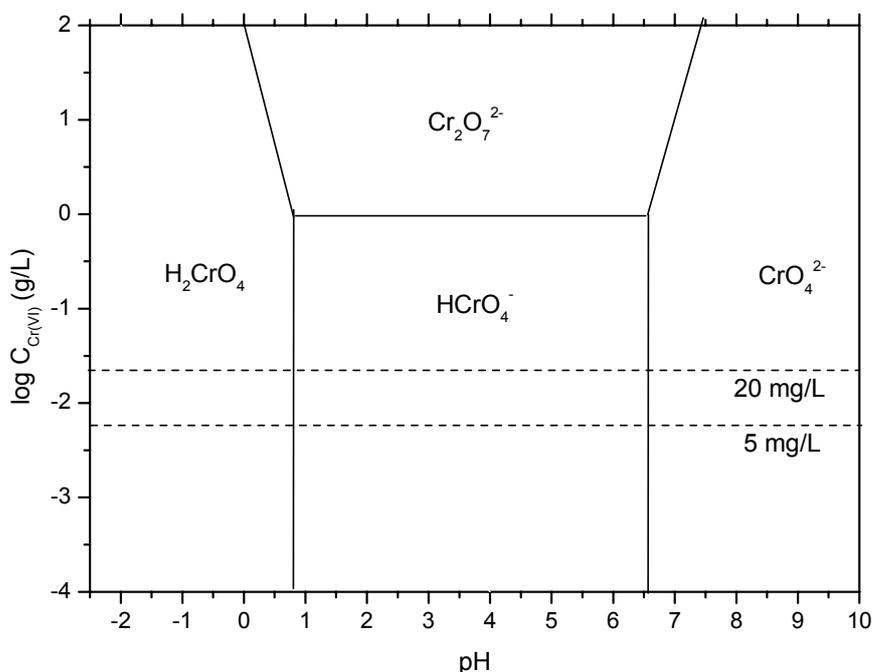


Figura II.5 Diagrama de especiação do Cr(VI) (adaptado de SENGUPTA e CLIFFORD, 1986).

Os compostos de Cr(VI) são mais tóxicos e mais solúveis em águas do que os de Cr(III). Enquanto o Cr(III) trás benefícios quando inseridos na alimentação, o Cr(VI) é um carcinógeno humano reconhecido. O Cr(VI) está presente nos efluentes gerados pelas indústrias de galvanoplastia e a sua concentração média em solução é de 50 mg/L (WARCHOL *et al.*, 2006). O Cr(VI) já foi removido da água com o uso de várias técnicas físico-químicas de tratamento de efluentes como a redução/precipitação química, flotação, filtração por membrana, resinas trocadoras de íons, as eletroquímicas e adsorção, segundo o trabalho de revisão de KURNIAWAN *et al.* (2006).

A adsorção do Cr(VI), presente em solução aquosa, já foi estudada por muitos pesquisadores com a utilização de vários adsorventes e alguns foram resumidos em um trabalho feito por MOHAN e PITTMAN (2006) que teve como foco o carvão ativado e adsorventes que possuem baixo custo. Eles concluíram que o principal mecanismo envolvido na adsorção é o de redução do Cr(VI) a Cr (III) quando o carvão ativado é utilizado como adsorvente. O uso de argilas também foi citado neste trabalho como sendo adsorvente que possui baixo custo. Entretanto, devido à presença das espécies aniônicas do Cr(VI) citadas acima, a modificação da argila com surfatante catiônico é necessária, pois elas possuem superfície carregada negativamente, sendo a remoção de Cr(VI) baixa. Os estudos de FRITZEN *et al.* (2006) mostraram que a adsorção de Cr(VI) na superfície da montmorilonita foi muito baixa e quando comparada a outros adsorventes obtiveram a seguinte ordem: alumina > caulinita > montmorilonita > sílica.

No estudo de LEVYA-RAMOS *et al.* (2008) foi feita uma comparação entre a remoção de Cr (VI) de água a 25°C com a utilização de três tipos de adsorventes. Os resultados estão mostrados na Tabela II.4 e somente o carvão ativado mostrou maior capacidade de remoção do que a organoargila feita a partir de bentonita modificada por CTAB (JACOBO-AZUARA *et al.*, 2006).

Tabela II.4 Comparação da adsorção de Cr (VI), com o uso de três adsorventes diferentes para uma concentração de equilíbrio de 20 mg/L (LEVYA-RAMOS *et al.*, 2008).

Adsorvente	Surfatante	Temperatura (°C)	pH	Adsorção de Cr(VI) (mg/g)
Organozeólita	CTAB	25	6,0	1,21
Organobentonita	CTAB	25	6,0	2,16
Carvão ativado	–	25	6,0	20,2

As organoargilas removem mais Cr(VI) do que as organozeólitas pois a adsorção do surfatante ocorre somente na superfície externa da zeólita porque o tamanho do surfatante é incompatível com a estrutura da zeólita (HAGGERTY e BOWMAN, 1994).

II.3.1- A influência do pH na remoção de Cr(VI) por organoargila

A maioria dos estudos mostra que o pH é uma variável importante que afeta a eficiência da remoção de Cr(VI) por adsorção na superfície da argila modificada por surfatante. LI e BOWMAN (1998) verificaram que a remoção não é afetada pelo pH na faixa de 5 a 9 ao modificarem a caulinita com CTAB. A faixa de pH obtida por MAJDAN *et al.* (2005) e KRISHNA *et al.* (2001), onde a adsorção de Cr(VI) na argila modificada é constante, foi de 2 a 6 e verificaram que acima de pH 8 a remoção é desprezível. Resultado semelhante foi obtido por MARYUK *et al.* (2005), pois a remoção de Cr(VI) manteve-se constante entre pH 2 e 7 com o uso de argila modificada comercial. MAHADEVAIAH *et al.* (2008), ao utilizarem montmorilonita modificada com CTAB, verificaram que a adsorção é influenciada pelo pH a partir de 4,5 e em 7,5 é próxima de zero. BHATTACHARYYA e SENGUPTA (2006) observaram um máximo de adsorção em pH=7,0.

A influência negativa do aumento do pH na remoção de Cr(VI) não ocorre apenas para as organoargilas mas também para adsorventes como o carvão ativado (KHEZAMI e CAPART, 2005) e zeólitas (ZENG *et al.*, 2010).

II.3.2- Condições experimentais empregadas na adsorção de Cr(VI)

O pH é uma variável que pode limitar a remoção de Cr(VI) da água por organoargila conforme descrito acima. Por esse motivo, muitos pesquisadores recorrem ao uso de pH na faixa ácida para adsorver Cr(VI) neste material. Isto foi verificado nos estudos de KRISHNA *et al.* (2001) e AKAR *et al.* (2009), uma vez que os ensaios de adsorção foram feitos em pH= 1,0 e os de MAHADEVIAH *et al.* (2008) em pH=1,5. Existem poucos trabalhos sobre a remoção de Cr(VI) de água por organoargila feitos em pH=7,0 (LI e BOWMAN, 1998 e MARYUK *et al.*, 2005).

Na maioria dos trabalhos a água utilizada para simular o poluente Cr(VI) é preparada em laboratório com o uso de diluições a partir de uma solução estoque de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) ou cromato de potássio (K_2CrO_4). Nesses tipos de ensaios realizados em batelada, o valor de pH da solução, quando se atinge o equilíbrio, é da ordem de 5,9 (LI e BOWMAN, 2001). O pH de águas residuais sintéticas situa-se na faixa entre 5 e 6, segundo MOHAN e PITTMAN (2006). Tal fato determina não ser válida a realização da adsorção na faixa ácida, pois isto demanda o uso de reagentes gerando custos, além de ser necessário ajustar o valor do pH para que o efluente possa ser descartado apropriadamente.

A temperatura utilizada na maior parte dos trabalhos é em torno de 25°C e existem poucos trabalhos que variam a temperatura visando analisar os parâmetros termodinâmicos (ATIA, 2008, MAJDAN *et al.*, 2005 e BHATTACHARYYA e SENGUPTA, 2006). Os resultados divergem quanto ao tipo de influência que a temperatura exerce na remoção do Cr(VI).

Outra variável importante é o tempo de contato entre a argila modificada por surfatante catiônico e a solução de Cr(VI). Diferentes tempos foram utilizados em

estudos feitos. Alguns destes valores utilizados foram: 30, 120 e 240 min por KRISHNA *et al.* (2001), ATIA (2008) e MAJDAN *et al.* (2005), respectivamente.

O tipo de argila e surfatante utilizado também pode afetar a adsorção de Cr(VI). LI *et al.* (2002 e 2003) compararam o uso dos surfatantes CTAB e DTAB com diferentes tipos de argilas precursoras e os resultados encontram-se resumidos na Tabela II.5.

Tabela II.5 Comparação da adsorção de Cr (VI), com o uso de diferentes organoargilas.

Adsorvente	Surfatante	Adsorção de surfatante (mmol/g)	Adsorção de Cr(VI) (mg/g)	Referência
Organopaligorsquita	DTAB	0,26	1,96	LI <i>et al.</i> , 2003
	CTAB	0,52	4,85	
Organoililita	DTAB	0,16	1,1	LI <i>et al.</i> , 2002
	CTAB	0,2	2,15	

A organocaulinita foi utilizada por BHATTACHARYYA e SEN GUPTA (2006) para remover Cr(VI) na concentração inicial de 50 mg/L em pH=7,0 com um tempo de contato de 240 min. A relação massa de argila por volume de solução de Cr(VI) utilizada foi de 2g/L e a remoção obtida para estas condições foi em torno de 7 mg/g.

Um dos estudos mais recentes utilizando-se a montmorilonita modificada por CTAB é de AKAR *et al.* (2009). Os pesquisadores obtiveram uma remoção máxima de 10 mg/g em pH=1,0.

Estudos indicam que o tipo de montmorilonita utilizada como precursora também pode afetar a remoção do poluente. JIANG *et al.* (2003) observaram que diferentes montmorilonitas modificadas por CTAB, nas mesmas condições, resultam

em valores de remoção de fenol e cobre distintos. Provavelmente, a remoção de Cr(VI) deverá ser afetada também.

Portanto, é necessário que as condições experimentais utilizadas nos ensaios sejam ajustadas para que a eficiência de remoção de Cr(VI) seja elevada.

II.3.3- Mecanismos envolvidos na adsorção de Cr(VI) por organoargila

Alguns pesquisadores tentaram explicar o decréscimo da adsorção do Cr(VI) com o aumento do pH, relatado no Item II.3.2., como HONG *et al.* (2008), que sugerem a ocorrência de uma competição entre o íon hidróxido (OH⁻) e a espécie iônica do Cr(VI) devido à desprotonação da superfície da organoargila. Entretanto, segundo MAJDAN *et al.* (2005), essa pode não ser a razão principal para a alteração na remoção do Cr(VI) na organoargila com o aumento do pH.

A influência do pH na adsorção do Cr(VI) não foi investigada por LI *et al.* (2002) mas sim o tipo de surfatante utilizado na etapa de preparação da organoilita. Os pesquisadores utilizaram OTMAB, DTAB e CTAB, que possuem 8, 12 e 16 carbonos na cadeia alquílica, respectivamente. Segundo LI *et al.* (2002), no caso do uso de OTMAB e DTAB, cujas cadeias alquílicas são relativamente curtas, a CMC é alta e as moléculas do surfatante formam uma monocamada na superfície da argila, mesmo acima da capacidade de troca catiônica da argila. O resultado obtido por eles foi de nenhuma adsorção de Cr(VI) para o OTMAB como modificador da argila e 0,1 mg/g para a argila modificada por DTAB. Na tentativa de ilustrar o mecanismo envolvido no estudo acima, a monocamada formada na superfície da argila está representada na Figura II.6(A). Observa-se que nestas condições não existe a presença dos íons brometo co-adsorvidos. LI *et al.* (2002) julgaram serem estes os responsáveis pela adsorção do Cr(VI) que, segundo eles, ocorre por troca aniônica. No mecanismo de adsorção de Cr(VI) sugerido pelos pesquisadores, quando utiliza-se um surfatante de cadeia alquílica com 16 carbonos como o CTAB, o brometo é um contra-íon que está fracamente ligado ao grupamento polar do surfatante e serve para balancear a carga

positiva. A adsorção de um poluente aniônico, como o Cr(VI), ocorre via troca aniônica do contra-íon, brometo, pois o cromato se liga mais fortemente (LI *et al.*, 2002). Ao utilizarem o surfatante CTAB, existe a formação de uma bicamada (Figura II.6(B)), portanto a remoção do Cr(VI) por troca aniônica é favorecida como mostrado na Figura II.6(C).

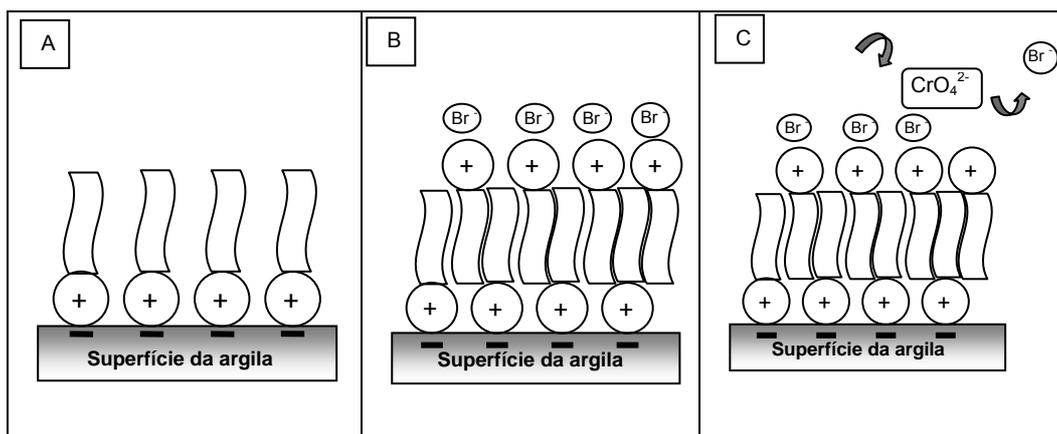
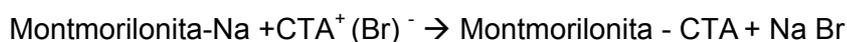
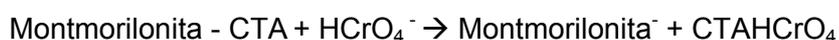


Figura II.6. Representação simplificada da adsorção de surfatante catiônico como uma monocamada na superfície da argila (A), da presença da bi-camada com a adição de mais surfatante (B) e da adsorção do Cr (VI) via troca aniônica (C).

Esse mecanismo, que envolve a remoção do Cr(VI) na argila modificada por surfatante catiônico via troca aniônica, também foi citado por ATIA *et al.*(2008) ao utilizarem a bentonita modificada por CPB. MAHADEVAIAH *et al.* (2008) também concordam com a hipótese do principal mecanismo ser o de troca aniônica. Um esquema, adaptado do trabalho de MAHADEVAIAH *et al.* (2008), do mecanismo de troca aniônica de acordo com a espécie presente em pH=4,0 está representado abaixo após a etapa de modificação da argila com o surfatante:



em pH =4,0



No entanto, nos estudos de MAJDAN *et al.* (2005), que utilizaram a bentonita modificada por CTAB, esse mecanismo não foi significativo. Eles atribuem a adsorção às forças de van der Waals com a organoargila hidrofóbica. BEHNSEN e RIEBE (2008) também sugerem que um mecanismo adicional ao da troca aniônica esteja ocorrendo quando os ânions são adsorvidos na organoargila.

Portanto, percebe-se que os autores discordam quanto aos principais mecanismos envolvidos na adsorção de Cr(VI) na superfície da organoargila.

II.4-Princípios do processo de adsorção

Os mecanismos de adsorção podem ser físicos (forças de van der Waals, forças hidrofóbicas, atração eletrostática) ou químicos (formação de ligação química adsorvente e adsorvato).

O estabelecimento de isotermas permite dar à adsorção um tratamento matemático. O formato da isoterma de adsorção pode fornecer informações importantes sobre os mecanismos de adsorção (GILES *et al.*, 1974).

II.4.1- Modelos para cinética e isotermas de adsorção de Cr(VI) na argila modificada

A quantidade de Cr(VI) adsorvida na argila modificada por surfatante pode ser calculada pela Equação II.3

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M} \quad (II.3)$$

onde q_e é a quantidade de Cr(VI) adsorvida (mg/g) no equilíbrio, C_0 e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio de Cr(VI), respectivamente, M é a massa de argila modificada por surfatante utilizada (g) e V é o volume de solução do poluente (L).

Os estudos cinéticos são importantes para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Nesta situação, a quantidade de poluente que está sendo adsorvida está em equilíbrio com a quantidade que está sendo dessorvida.

Atualmente, existem diferentes modelos cinéticos disponibilizados na literatura e a maioria deles mostra que as cinéticas de adsorção são bem descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo de cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergren em 1898, é muito utilizado nos estudos de adsorção (AZIZIAN, 2004). A equação diferencial do modelo é expressa da seguinte forma:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (II.4)$$

onde q_e e q são as quantidades de Cr(VI) adsorvida (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente: k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}).

Integrando a Equação II.4 e rearranjando para a sua forma linear, obtém-se a Equação II.5. A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\ln(q_e - q)$ versus t .

$$\boxed{\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t} \quad (II.5)$$

BHATTACHARYYA e SEN GUPTA (2006) utilizaram alguns modelos cinéticos para tentarem predizer o mecanismo envolvido na adsorção de Cr(VI) utilizando-se argila modificada por surfatante, sendo um deles o de pseudo-primeira ordem.

Outro modelo cinético de adsorção muito utilizado é o de pseudo-segunda ordem que foi desenvolvido recentemente por Ho e colaboradores (HO e MCKAY, 1999). A equação diferencial do modelo é expressa da seguinte forma:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (II.6)$$

Integrando a Equação II.6 e rearranjando para a sua forma linear obtém-se a Equação II.7.

$$\boxed{\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t} \quad (II.7)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg.min) e pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico t/q versus t .

A aplicabilidade do modelo de pseudo-segunda ordem foi evidenciada quando os dados experimentais obtidos na adsorção de Cr(VI) na argila modificada por surfatante adequaram-se bem ao modelo (BHATTACHARYYA e SEN GUPTA, 2006, ATIA, 2008 e AKAR *et al.*, 2009).

Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas (COONEY, 1999). O modelo de Langmuir pressupõe que todos os sítios são energeticamente equivalentes, não existe interação entre as moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos, a superfície do adsorvente é homogênea e a adsorção é limitada à monocamada ou saturação dos sítios (RUTHVEN, 1984).

Para o sistema sólido-líquido as equações são escritas da seguinte forma:

$$\text{taxa de adsorção} = k_a C(1 - \Theta) \quad (II.8)$$

$$\text{taxa de dessorção} = k_d \Theta \quad (II.9)$$

sendo k_a a constante de proporcionalidade de adsorção, e k_d a constante de proporcionalidade de dessorção. O equilíbrio dinâmico de adsorção é estabelecido quando a taxa de moléculas adsorvida é igual à taxa de moléculas que se dessorvem.

$$k_a C(1 - \Theta) = k_d \Theta \quad (II.10)$$

$$\Theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (II.11)$$

onde, K é a constante de equilíbrio $K = k_a/k_d$, Θ é a fração de superfície coberta $\Theta = q/q_{max}$ é a quantidade adsorvida por unidade de massa em equilíbrio com uma determinada

concentração no equilíbrio C_{eq} e q_{max} é a quantidade máxima por unidade de massa de adsorvente que pode ser adsorvida.

A equação geral da isoterma de Langmuir é expressa como:

$$q = \frac{q_{max} \cdot K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (II.12)$$

Os valores de K e q_{max} podem ser determinados graficamente organizando a equação (II.12) da seguinte forma :

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{(q_{max} K)} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (II.13)$$

A representação gráfica de C_{eq}/q versus C_{eq} é uma função linear onde o coeficiente angular é $1/q_{max}$ e o coeficiente linear é $1/q_{max} \cdot K$.

Por outro lado, a isoterma de Freundlich explica a existência de uma superfície heterogênea na qual se formam multicamadas. A equação matemática da isoterma é expressa por:

$$q = k_f C_{eq}^{1/n} \quad (II.14)$$

onde k_f e n são as constantes que são relacionadas com a capacidade de adsorção e indicam a afinidade do adsorbato (Cr(VI)) pela superfície do adsorvente (organoargila). Os valores de k_f e n podem ser determinados graficamente plotando $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ ao rearranjar a Equação (II.14) da seguinte forma :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (II.15)$$

A aplicabilidade dos dois modelos, Langmuir e Freundlich, foi estudada nos trabalhos de BHATTACHARYYA e SEN GUPTA (2006), HONG *et al.*(2008) e AKAR *et al.* (2009), que visam remover Cr(VI) da água com o uso de argila modificada por surfatante. Nestes trabalhos os dados experimentais obtidos foram bem descritos pelo modelo de Langmuir com exceção do trabalho de HONG *et al.*(2008).

III-MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo serão abordados os materiais utilizados, os equipamentos, as técnicas de caracterização bem como a metodologia utilizada para a realização das pesquisas objeto da presente Tese.

III.1- Principais reagentes utilizados

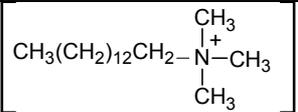
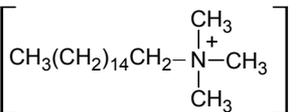
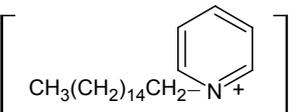
Os reagentes selecionados foram todos de pureza analítica sendo o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) utilizado para preparar a solução estoque na concentração de 1000 mg de Cr (VI) por litro. A solução foi preparada dissolvendo-se dicromato de potássio em água bidestilada. Nos ensaios de quantificação da concentração final de Cr(VI) em solução foram utilizados a di-fenil carbazida, acetona e ácido sulfúrico.

Outros reagentes foram utilizados como o ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) para o ajuste de pH, cloreto de sódio nos ensaios de potencial zeta e ainda peróxido de hidrogênio a 30% (H_2O_2) e hidróxido de potássio (KOH). Uma solução de potassa alcoólica foi preparada dissolvendo-se 30 g de KOH em 10mL de água e, após o resfriamento, completando-se para 1 L com álcool etílico comercial para lavar toda a vidraria utilizada.

Foram utilizadas soluções com diferentes tipos e concentrações de surfatantes para analisar a influência dos mesmos nos mecanismos de adsorção na superfície das argilas. Como surfatantes catiônicos, utilizados para modificar as argilas, foram selecionados o brometo de tetradecil trimetil âmonio (TTAB) e brometo de cetil piridina (CPB) fornecidos pela SIGMA e brometo cetil trimetil amônio (CTAB) fornecidos pela MERCK. As soluções de surfatantes foram preparadas com água bidestilada, sob agitação magnética em uma placa com um aquecimento em torno de 30°C até a dissolução completa, em aproximadamente 5 minutos. As soluções de surfatantes eram preparadas no mesmo dia da sua utilização.

Algumas das propriedades físico-químicas dos surfatantes são apresentadas na Tabela III.1.

Tabela III.1 Propriedades físico-químicas e estruturas dos surfatantes catiônicos selecionados (ATKIN *et al.*, 2003).

Surfatante	Massa molar (g/mol)	Estrutura	Concentração micelar crítica (mmol/L)	Absorção no U.V (nm)
TTAB (C ₁₇ H ₃₈ BrN)	336,4		3,5	-
CTAB (C ₁₉ H ₄₂ BrN)	364,46		0,9	-
CPB (C ₂₁ H ₃₈ BrN)	384,48		0,7	260

III.2- Adsorventes utilizados

As argilas, do tipo montmorilonita, escolhidas como material adsorvente, foram fornecidas pela Southern Clay Products e Aldrich. Segundo os dados dos fornecedores são montmorilonitas de ocorrência natural sob o código de Cloisite Na⁺ e KSF. Outras propriedades desses adsorventes são apresentadas na Tabela III.2. Estas argilas mostradas na Tabela III.2 foram as utilizadas em laboratório para realizar a modificação com os surfatantes, do tipo sal quaternário de amônio, citados na Tabela III.1.

Tabela III.2 Argilas escolhidas para serem modificadas por surfatantes.

Tipo de argila	Nome	Capacidade de troca catiônica (mmol/g)	Área superficial específica (m ² /g)
Na -montmorilonita	Cloisite- Na ⁺ ®	0,93	-
Montmorilonita	KSF®	0,50	10 m ² /g.

As argilas comerciais previamente modificadas por surfatantes foram fornecidas pela Southern Clay Products e pela BF-Clay sob o código de Cloisite 20A e ARS-60, respectivamente. A Cloisite 20A (argila comercial 1) e a ARS-60 (argila comercial 2) são organoargilas preparadas com sal quaternário de amônio, cloreto de dioctadecil dimetil amônio de massa molar 586,50 g/mol.

Uma amostra de alumina (Al₂O₃), do tipo APC-G, fornecida pela ALCOA com diâmetro médio de partículas (d₅₀) e área superficial de 4 µm e 2 m²/g, respectivamente, foi utilizada também para adsorver Cr(VI).

III.3- Modificação das argilas por surfatantes

O pré-tratamento das argilas Cloisite e KSF, visando minimizar a presença de possíveis impurezas e matéria orgânica, baseou-se no método de preparação de suspensões de argila de van OLPHEN (1963). Para avaliar a eficiência do pré-tratamento em função do tempo, preparou-se uma suspensão de 0,5 g da argila em 50 ml de solução de peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂). A suspensão era recolhida no tempo pré-determinado e centrifugada para a análise da solução sobrenadante. A determinação da concentração residual de carbono orgânico na solução foi realizada em um analisador de carbono orgânico total (TOC) da SHIMADZU, no modo TC (carbono total) baseado no trabalho de ZHU *et al.* (2007).

A montmorilonita KSF, antes de ser modificada com o surfatante, foi pré-tratada conforme descrito acima e tratada com uma solução de NaCl (1M) durante 24 horas e, em seguida, lavada várias vezes com água bidestilada. Os íons Na⁺ são mais

facilmente trocáveis por íons alquil amônio do que o Ca^{2+} . A inserção dos íons Na^+ na Cloisite não foi necessária uma vez que ela já está homoionizada (segundo informação do fabricante). Portanto, os cátions já estavam distribuídos uniformemente. Ambas as argilas, denominadas Argila C e Argila K, foram secas em estufa antes de serem modificadas por surfatantes na concentração de 2,5, 5,0 e 10,0 mmol/L, e em seguida, foram submetidas às etapas do processo de modificação conforme o fluxograma representado na Figura III.1.

O procedimento mostrado Figura III.1 foi adaptado do trabalho de JACOBO-AZUARA, *et al.* (2006) com o acréscimo de algumas etapas, como o teste para detectar a presença de haletos presentes em solução provenientes dos sais quaternários de amônio (neste caso o brometo). O teste consiste da adição de algumas gotas de AgNO_3 (1M) e caso ainda ocorra a turvação do meio, decorrente da formação de precipitados, é preciso continuar a etapa de lavagem com água (KOZAK e DOMKA, 2004).

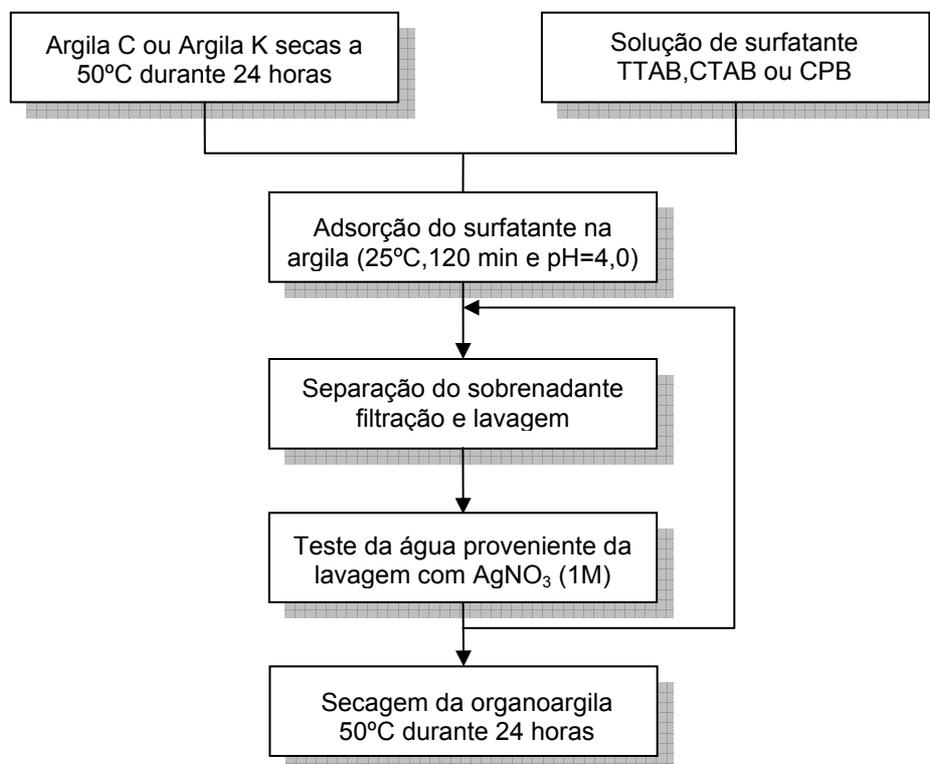


Figura III.1 Procedimento simplificado do método de preparação das argilas.

Os equipamentos utilizados foram: balança analítica STANDARD OHAUS modelo AS 200, medidor de pH HANNA INSTRUMENTS HI 9321, placa com agitação magnética da CORNING modelo PC-420, estufa QUIMIS M25170 modelo Q 317 B223 e centrífuga da marca THERMO IEC Centra-CL 3, modelo OM 3750.

III.4- Caracterização das argilas modificadas por surfatantes

A composição química das amostras de Argila C e Argila K foi determinada por ensaios de fluorescência de raios-X realizados em espectrômetro de fluorescência de raios-X - energia dispersiva (EDXRF) da marca SHIMADZU, modelo EDX-800HS.

A mudança da estrutura cristalográfica das argilas foi verificada por difração de raios-X (DRX) usando-se um difratômetro da SHIMADZU, modelo XRD-6000 (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV/30 mA). Os espectros foram obtidos variando-se 2θ de 3 a 80° a uma velocidade de 3°/min com passo de 0,02°. O espaçamento interlamelar (d_{001}) foi calculado pela lei de Bragg para avaliar a eficiência da intercalação do surfatante nas camadas das argilas. As interpretações do espectro foram feitas por comparação com padrões do banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A determinação da distribuição de tamanho das partículas foi feita utilizando-se o equipamento MASTERSIZER 2000 da Malvern Instruments. Este equipamento baseia-se no princípio de difração da luz por uma partícula. Antes de cada ensaio as amostras das argilas eram dispersas em água bidestilada e as suspensões eram submetidas à ultrassom por 5 minutos. A quantidade de argila adicionada foi determinada pela “obscuração”, medida pelo equipamento, para que este valor ficasse em torno de 10%. A faixa de tamanho de partículas medida pelo equipamento é de 0,02 μm a 2000 μm .

Visando-se à confirmação dos resultados de tamanho de partículas das argilas, estas foram observadas no Microscópio óptico invertido Carl Zeiss Axiovert 40 MAT, objetiva de 50x com aumento de 500 vezes. Para reduzir a agregação das partículas, antes de cada ensaio, as amostras das argilas eram dispersas em álcool etílico e as suspensões eram submetidas a ultrassom por 10 minutos e, em seguida, inseridas em um tubo capilar para melhor visualização.

Os testes que visaram investigar a sedimentabilidade das argilas foram feitos com suspensões contendo 5 mg da respectiva argila e 7 ml de água bidestilada, as quais foram previamente agitadas antes de serem inseridas na cubeta de quartzo do espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-1601PC. Utilizou-se um comprimento de onda de 450nm com base no trabalho de YANG *et al.* (2002).

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar a composição molecular das argilas. Os espectros foram obtidos em espectrômetro no infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) da marca PERKIN ELMER, modelo Spectrum 100 FT-IR, na faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1} . Este equipamento possui um acessório de ATR (reflexão total atenuada). A interpretação das bandas identificadas foi realizada de acordo com SILVERSTEIN *et al.* (1994).

As curvas de análise térmica das amostras foram obtidas em um equipamento de análise térmica TGA/DTA simultânea modelo SDT 2960 TA Instruments, em atmosfera de ar seco sintético a uma taxa de 10°C/min. A vazão de gás utilizada foi de 100 ml/min e a faixa de temperatura de 25 a 1200°C.

A caracterização microestrutural da superfície das argilas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL – JSM 6460, acoplado a um sistema de análise espectroscópica por energia dispersiva (EDS). Para obtenção das imagens, foi aplicada uma tensão de 20 kV e as imagens foram obtidas em diferentes aumentos de 200 a 5.000 x para que o melhor valor fosse definido. As amostras foram

fixadas em suportes e, em seguida, foi feita a metalização das amostras à vácuo com ouro por pulverização.

A área superficial das argilas foi determinada pela equação de BET (Brunauer, Emmet e Teller) empregando-se um equipamento da marca MICROMETRICS ASAP 2020, usando nitrogênio como adsorvato. A massa da respectiva argila utilizada foi de 2g e as amostras foram tratadas a 80°C antes de serem analisadas.

III.5- Propriedades de superfície das argilas

III.5.1- Potencial zeta

O eletrólito utilizado nos ensaios de potencial zeta foi o NaCl na concentração de 10^{-3} mol/L, para manter a força iônica do meio constante. Para os ajustes de pH, foram utilizadas soluções 1M de NaOH e HCl.

Nos testes onde variou-se a concentração de surfatantes em contato com as argilas, de (0 a 7,0 mmol/L), foram utilizadas as mesmas condições que as empregadas no preparo da argilas modificadas por surfatantes no item III.3. As condições são: tempo de contato de 120 min, pH=4,0 e 25° C. A única diferença foi que as soluções de surfatantes eram preparadas com a adição do eletrólito. A relação entre massa de argila e volume de solução de surfatante utilizada foi de 5g/L.

Os testes realizados para analisar a influência do pH nos valores de potencial zeta foram realizados com 0,1g da organoargila em 100 ml de água bidestilada contendo o eletrólito.

O potencial zeta das argilas modificadas com surfatantes e das argilas antes da sua modificação foi obtido através do método eletroforético utilizando-se um instrumento Rank Brothers, Mark II, montado com célula plana, acoplado com videocâmara e prisma rotatório. Nesse equipamento é possível obter a velocidade eletroforética das partículas medindo-se o tempo que as partículas levam para

percorrer uma distância pré-determinada. O sinal da mobilidade eletroforética é determinado pela observação do sentido do movimento das partículas.

O gradiente de potencial H do campo externo é calculado através da equação:

$$H = \frac{E}{L} \quad (\text{III.1})$$

onde E é a diferença de potencial aplicada e L é a distância entre os eletrodos.

Após a obtenção experimental da velocidade das partículas u, a mobilidade eletroforética é calculada através da equação:

$$\mu = \frac{u}{H} \quad (\text{III.2})$$

Após a determinação da mobilidade eletroforética, determina-se o valor do potencial zeta usando-se a equação:

$$\xi = 12,83\mu \quad (\text{III.3})$$

para μ em $\mu\text{m. s}^{-1} / \text{V. cm}^{-1}$ e ζ em mV; que são unidades usuais para a mobilidade eletroforética e potencial zeta.

III.5.2- Medida de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato das argilas foram feitas em um goniômetro da DataPhysics modelo OCA equipado com câmera CCD e software SCA 20 para análise de imagem. A metodologia adotada foi adaptada do trabalho de ZHANG *et al.* (2008) e consiste do uso de discos preparados com 0,30 g da argila compactada em prensa hidráulica Carver Laboratory Press com pressão aplicada de 2500 psi.

III.6- Determinação da tensão superficial

Os testes de tensão superficial foram realizados no mesmo goniômetro da DataPhysics modelo OCA utilizando-se o método da gota pendente. A curva da tensão superficial do surfatante CPB em função da sua concentração em solução está representada na Figura III.2. No primeiro ponto da curva, o valor da tensão é de 71,82 mN/m, valor muito próximo ao valor da água pura (72,1 mN/m). A calibração do equipamento foi efetuada previamente e a tensão superficial da água obtida no goniômetro em questão foi de 71,9 mN/m a 25°C. Verifica-se na Figura III.2 que a tensão superficial da solução de CPB não varia mais a partir de 2 mmol/L.

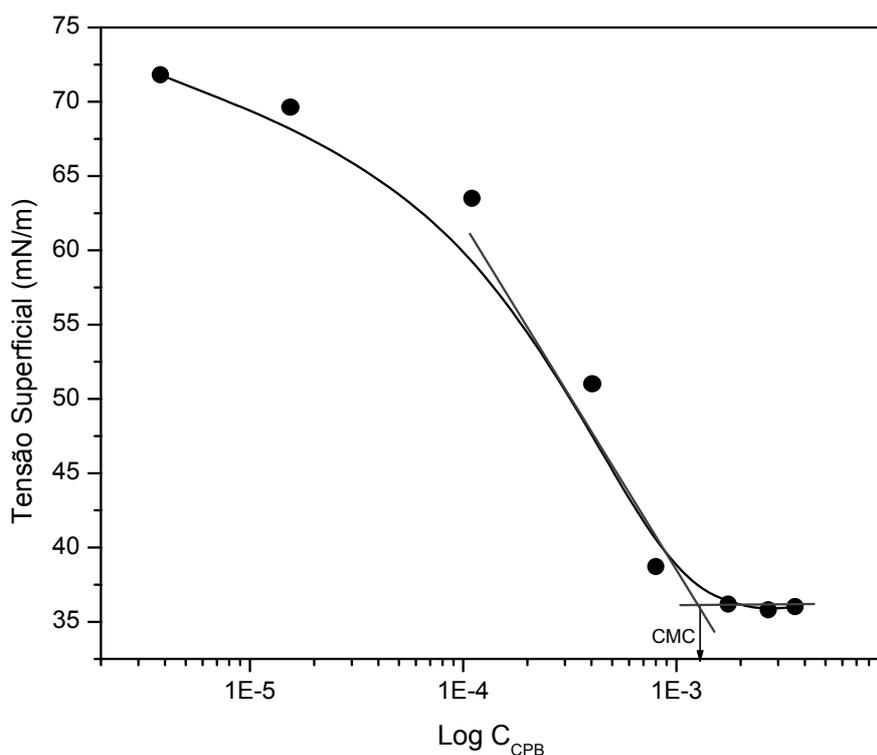


Figura III.2 Tensão superficial do surfatante catiônico CPB em função da concentração de soluções de CPB, com pH=4,0 e temperatura 25°C.

Os testes foram feitos em condições semelhantes às adotadas na preparação da organoargilas, pH=4,0 a 25°C (item III.3), para confirmar se o valor da

concentração micelar crítica do surfatante em água pura é o mesmo encontrado na literatura. O valor da CMC de 1,2 mmol/L foi obtido com a obtenção da interseção das tangentes conforme ilustrado na Figura III.2. Os valores da concentração micelar crítica do surfatante CPB encontrados na literatura são 0,7 mmol/L (ATKIN *et al.*, 2003) e 0,9 mM (ROSEN,1989). Portanto, o valor experimental manteve-se bem próximo ao valor teórico nas condições utilizadas.

III.7- Determinações analíticas

A concentração dos surfatantes em solução e do cromo hexavalente foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro UV/visível da marca SHIMADZU modelo UV-1601PC em cubeta de quartzo.

O surfatante CPB foi quantificado por espectrofotometria em comprimento de onda 260 nm. A Figura III.3 apresenta a curva de absorbância em função da concentração de surfatante. A curva de calibração obtida, que está mostrada na Figura III.3, foi utilizada para calcular a concentração de CPB em solução.

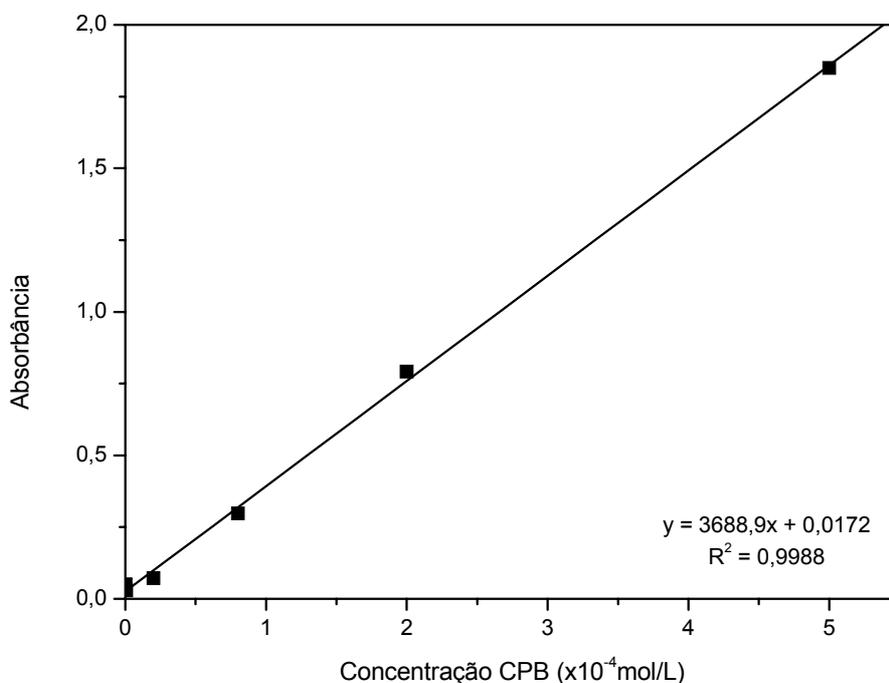


Figura III.3 Curva de calibração para o surfatante CPB obtida em um comprimento de onda de 260 nm.

A quantificação do cromo hexavalente foi feita de acordo com o método do APHA (1992). Trata-se de um método colorimétrico para a determinação de Cr(VI) em águas e efluentes e consiste na reação entre o complexante 1,5 difenilcarbazida (DPC) em meio de ácido sulfúrico. O complexo formado com Cr(VI), de cor vermelha-violeta, é determinado utilizando-se o espectrofotômetro no comprimento de onda de 540nm. O limite de detecção é de $5 \mu\text{g. L}^{-1}$ (ABNT, 1996).

A quantificação do poluente em solução, após os testes de adsorção, foi feita utilizando-se uma curva de calibração preparando-se diluições a partir de uma solução estoque de dicromato de potássio (Figura III.4). A leitura da absorbância no espectrofotômetro foi feita em comprimento de onda de 540 nm.

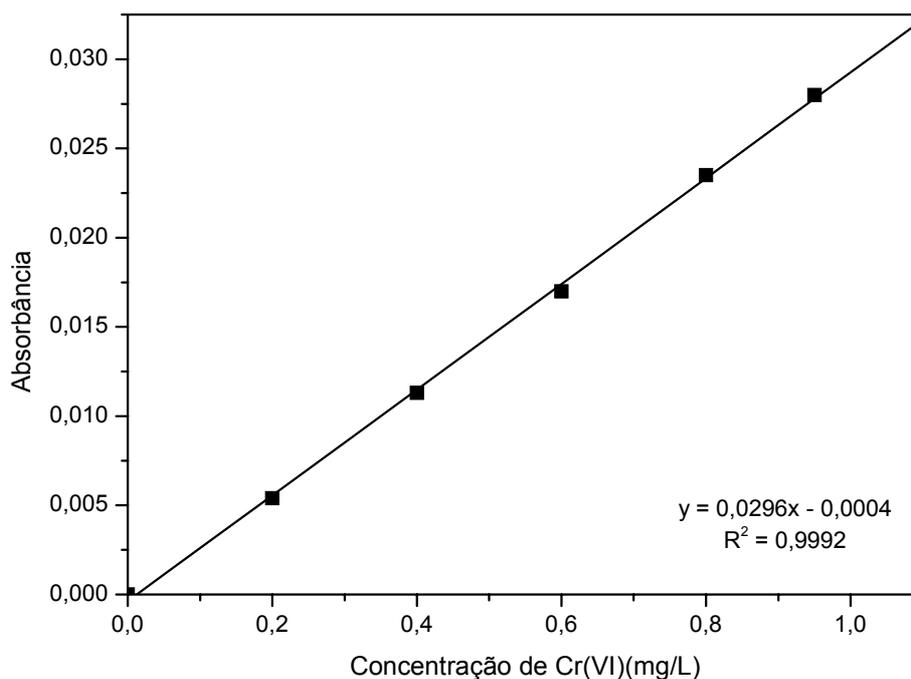


Figura III.4 Curva de calibração da concentração de Cr (VI) obtida em um comprimento de onda de 540 nm .

As determinações analíticas foram feitas somente após a filtração das soluções utilizando bomba à vácuo e um filtro membrana Millipore, poro $0,45 \mu\text{m}$, para que não houvesse a interferência das partículas de argila nas medidas.

III.8- Testes de adsorção

Todos os experimentos de adsorção foram feitos em batelada e a temperatura ambiente, contatando um volume conhecido de solução de adsorbato com uma massa conhecida de adsorvente em tubos de 50 ml do tipo Falcon. Os tubos eram fixados em um agitador orbital FANEM modelo 255-B por um período pré-determinado.

III.8.1- Adsorção do surfatante nas argilas

A determinação do tempo de contato necessário para que o equilíbrio fosse atingido na adsorção do CPB na Argila C e da Argila K foi realizada no intervalo de 0 a 120 min. Os testes foram conduzidos em pH=4,0, com uma concentração inicial de surfatante de 5,0 mmol/L e a relação entre a massa da respectiva argila e volume de surfatante CPB utilizada foi de 5,0 g/L.

A variação da eficiência de adsorção do CPB em função da massa de adsorvente foi investigada utilizando-se duas relações entre a massa da respectiva argila e volume da solução de surfatante CPB de 2,5 g/L e 5,0 g/L. O intervalo da concentração de surfatante utilizado foi de 4,0 a 8,0 mmol/L e o tempo de 120 min.

A adsorção de CPB em função do adsorvente foi feita, com a Argila K₀ (argila KSF sem pré-tratamento), Argila K e Argila C, em pH =4,0 e 120 min. A relação entre massa da respectiva argila e volume de surfatante CPB utilizada foi de 2,5 g/L.

III.8.2- Adsorção de Cr(VI) nas argilas modificadas por surfatantes

As condições experimentais utilizadas nos testes adsorção de Cr(VI) nas argilas modificadas por surfatantes estão descritas na Tabela III.3. As amostras de argila utilizadas como adsorventes foram todas preparadas com solução de surfatante nas concentrações de 5,0 e 10,0 mmol/L, utilizando-se a relação entre massa de argila e volume da solução de surfatante de 5g/L. Por este motivo foram denominadas usando o seguinte formato Argila X_(surfatante Y mmol/L).

Tabela III.3 Condições experimentais utilizadas nos testes de adsorção de Cr(VI)

Tipo de estudo	Adsorvente e relação massa de adsorvente/volume de Cr(VI)		Concentração de Cr(VI) (mg/L)	pH	Tempo de contato (min)
	Amostra	Relação (g/L)			
Cinética	Argila C _(CPB 5,0 mmol/L) Argila K _(CPB 5,0 mmol/L)	5	50	6,0	10,15,30, 45,90,120
Efeito do pH	Argila C _(CPB 5,0 mmol/L) Argila C _(CPB 10,0 mmol/L) Argila K _(CPB 0,0 mmol/L) Argila K _(CPB 5,0 mmol/L)	5	50	2,4,6 ,8 e 10	180
Efeito da massa	Argila K _(CPB 5,0 mmol/L) Argila K _(CPB 10,0 mmol/L) Argila C _(CPB 10,0 mmol/L)	1,3,5,7	50	6,0	180
Isotermas	Argila C _(CPB 5,0 mmol/L) Argila C _(CPB 10,0 mmol/L) Argila K _(CPB 5,0 mmol/L) Argila K _(CPB 10,0 mmol/L)	5	30,50,70,90, 110,130,150, 170,190,210	6,0	180
Comparação entre os surfatantes utilizados	Argila C _(CPB 10,0 mmol/L) Argila C _(TTAB 10,0 mmol/L) Argila C _(CTAB 10,0 mmol/L) Argila K _(CPB 5,0 mmol/L) Argila K _(TTAB 5,0 mmol/L)	1 1 1 5 5	30,50,70,90, 110,130,150, 170,190,210	6,0	180
Comparação entre vários tipos de adsorventes	Argila C _(CPB 10,0 mmol/L) Argila K _(CPB 5,0 mmol/L) Alumina Argila comercial 1 Argila comercial 2	5	50	6,0	180

Os modelos e equações utilizados neste Item estão descritos na Tabela III.4 com exceção da Equação III.4 utilizada para calcular a eficiência de remoção do Cr(VI) descrita abaixo:

$$\text{Eficiência de remoção(\%)} = \left(\frac{\text{Conc. inicial de Cr(VI) (mg/L)} - \text{Conc. final de Cr(VI) (mg/L)}}{\text{Conc. inicial de Cr(VI) (mg/L)}} \right) * 100 \quad (\text{III.4})$$

Tabela III.4 Modelos utilizados nos testes de adsorção de Cr(VI)

Modelo teórico	Equações	Referências
Cinética de pseudo-primeira ordem	$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t$	AZIZIAN (2004)
Cinética de pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	HO e MCKAY (1999)
Isoterma de Langmuir	$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{(q_{\max} K)} + \frac{C_{eq}}{q_{\max}}$	COONEY (1999)
Isoterma Freundlich	$q = k_f C_{eq}^{1/n}$	

IV- RESULTADOS

IV.1- Pré-tratamento das argilas

As argilas comercialmente disponíveis podem apresentar uma elevada quantidade de matéria orgânica e esta deve ser removida para que a eficiência da sua posterior modificação com o surfatante seja elevada.

A matéria orgânica presente na argila montmorilonita KSF foi detectada durante a etapa de pré-tratamento ou purificação medindo-se o carbono orgânico total. Os resultados da Figura IV.1, que mostra a variação da matéria orgânica em mg de carbono por litro de solução, confirmam que o tratamento remove parte da matéria orgânica contida. Portanto, a influência desta na etapa de intercalação do surfatante foi minimizada.

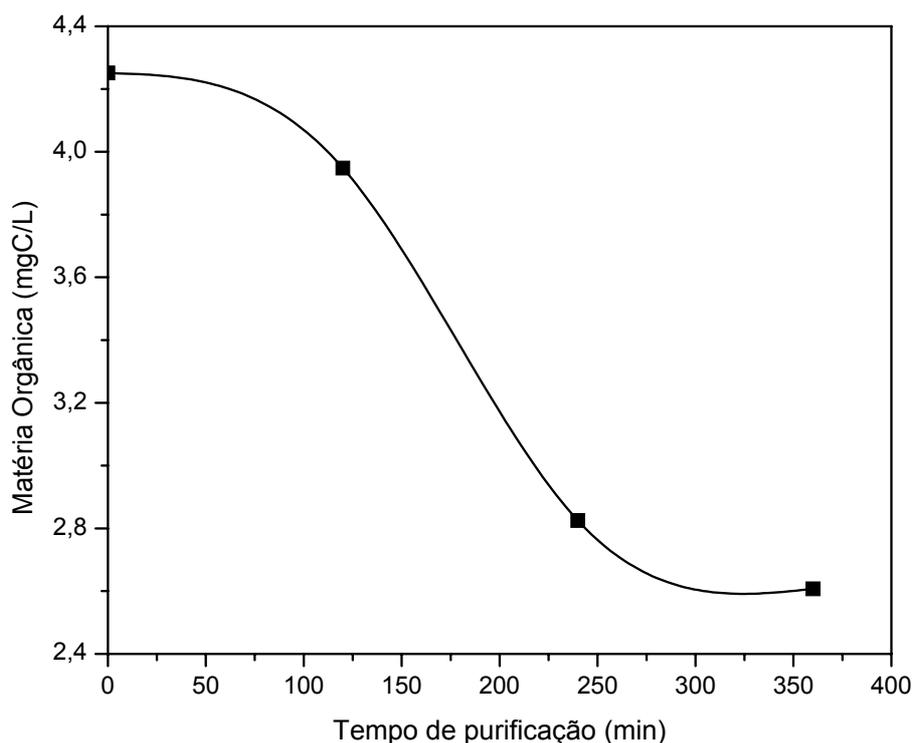


Figura IV.1 Influência do tempo de purificação na quantidade de matéria orgânica presente na argila montmorilonita KSF (Argila K₀).

Verificou-se que a possível presença de impurezas e carbono orgânico residual em solução não prejudica a leitura da absorvância entre 200 e 800 nm. Não foi possível detectar a matéria orgânica presente na montmorilonita Cloisite através desta técnica. Portanto, o único pré-tratamento realizado para esta argila foi a etapa de secagem realizada com a montmorilonita KSF (Argila K₀).

IV.2- Caracterização das amostras de argila

Após o pré-tratamento, as argilas montmorilonita KSF (Argila K) e montmorilonita Cloisite (Argila C) foram caracterizadas.

IV.2- Análise química das amostras de argila

Foi utilizada a fluorescência de raios-X (FRX) para verificar a composição química da Argila C e da Argila K. Os resultados listados na Tabela IV.1 revelam que os cátions trocáveis na Argila C são Ca²⁺ e Na⁺ e na Argila K são Ca²⁺ e K⁺. O alto teor de sódio na Argila C está de acordo com a informação dada pelo fornecedor que a denomina montmorilonita sódica. Verificou-se que a razão entre o silício e alumínio é elevada para as duas argilas (2,69 para a Argila C e 3,14 para a Argila K) e que ambas apresentam magnésio.

Tabela IV.1 Composição química da Argila K e da Argila C.

Constituintes	Argila C (%)	Argila K (%)
Al ₂ O ₃	23,86	16,14
CaO	0,617	2,56
Fe ₂ O ₃	5,33	6,23
K ₂ O	-	0,64
MgO	2,216	4,49
Na ₂ O	2,88	-
SiO ₂	64,20	50,75

IV.2.2- Difração de raios-X das amostras de argilas

Os difratogramas de raios-X da amostra de Argila C e Argila K encontram-se na Figura IV.2. A caracterização sugere que tratam-se de esmectitas com o espaçamento interlamelar de 12,31 Å e 12,27Å, respectivamente. Os picos assinalados com o X são os característicos das esmectitas e os outros são atribuídos a impurezas.

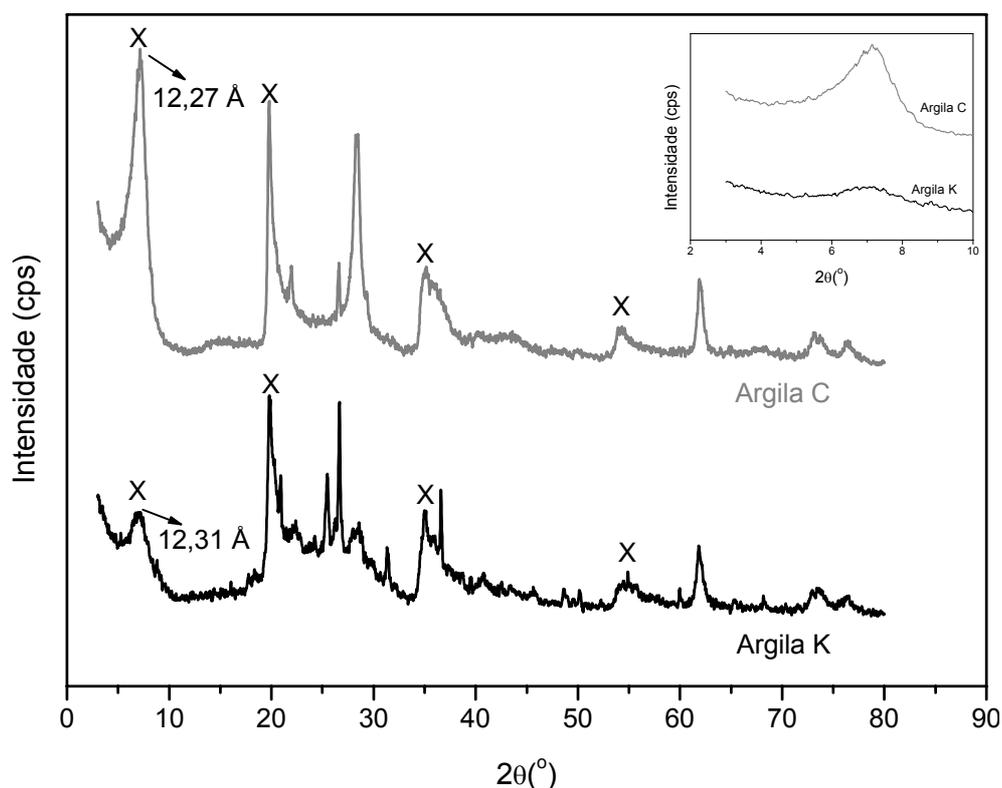


Figura IV.2 Difratogramas de raios-X das amostras de Argila C e Argila K.

Os difratogramas das argilas após a modificação com duas concentrações diferentes de surfatantes estão representados nas Figuras IV.3 e IV.4. Os valores obtidos de espaçamento interlamelar para as Argilas C e K modificadas por 5,0 e 10,0 mmol/L de surfatante CPB estão representados nas mesmas figuras. Verifica-se que ocorre um aumento do valor do espaçamento interlamelar da Argila C (de 12,27 para 18,16 Å) e da Argila K (de 12,31 para 17,46 Å).

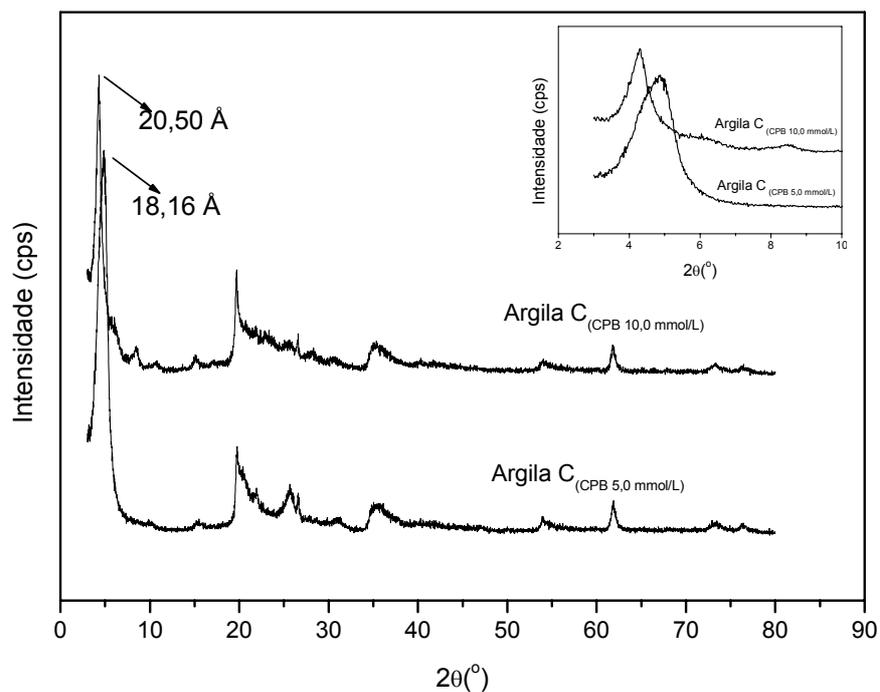


Figura IV.3 Difratomogramas de raios-X da amostra de Argila C modificada com o surfatante CPB em duas concentrações: 5,0 mmol/L e 10,0 mmol/L.

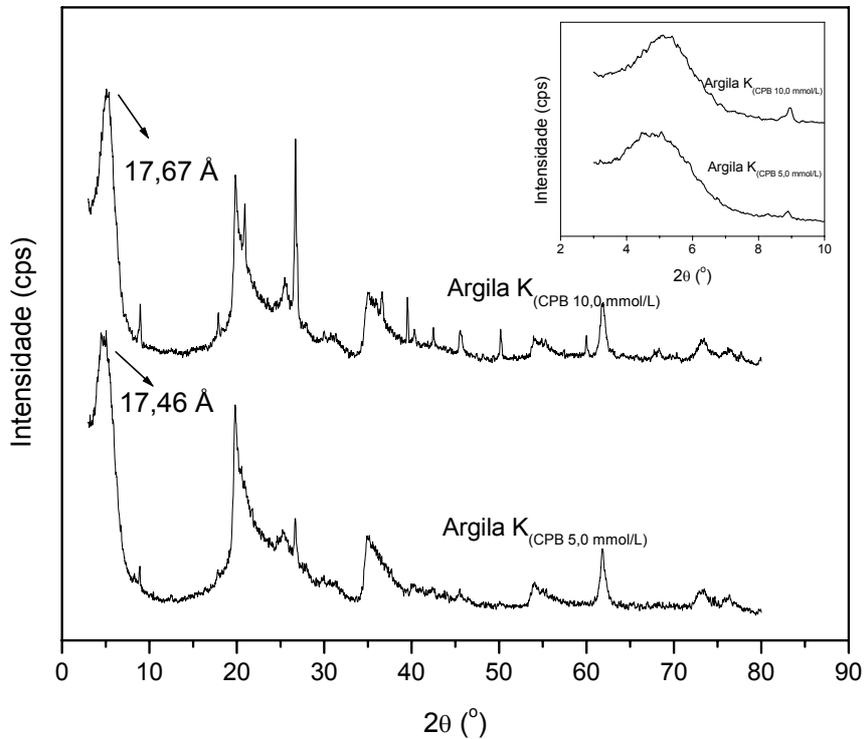


Figura IV.4 Difratomogramas de raios-X da amostra de Argila K modificada com surfatante CPB em duas concentrações: 5,0 mmol/L e 10,0 mmol/L.

Comparando-se estes resultados, verifica-se que um aumento maior do valor do espaçamento interlamelar, 20,50 Å, foi obtido para a Argila C modificada com 10,0 mmol/L de CPB em relação ao valor de 17,67 Å obtido para a Argila K modificada nas mesmas condições. É importante assinalar que as duas argilas apresentaram valores semelhantes em torno de 12,3 Å, (Figura IV.2), quando não modificadas. Conclui-se que, quando se aumenta o valor da concentração de surfatante de 5,0 mmol/L para 10,0mmol/L o espaçamento interlamelar da Argila C aumenta em 2,34 Å enquanto que para a Argila K esse aumento é de apenas 0,21 Å (Figura IV.3 e Figura IV.4, respectivamente).

Uma comparação entre os gráficos representados no detalhe das Figuras IV.2, IV.3 e IV.4 revela que os picos das argilas modificadas são mais definidos e as larguras são menores do que os das argilas sem estarem modificadas. Além disso, verifica-se um deslocamento para a esquerda dos picos das argilas com o aumento da concentração de surfatante CPB de 5,0 mmol/L para 10,0 mmol/L. O deslocamento é mais pronunciado nos difratogramas da Argila C do que nos da Argila K (Figuras IV.3 e IV.4).

As Figuras IV.5 e IV.6 mostram os difratogramas das argilas modificadas com concentração fixa de surfatante CPB em 10,0 mmol/L para a Argila C e 5,0 mmol/L para a Argila K. As figuras mostram também os difratogramas das outras argilas modificadas por CTAB e TTAB nas mesmas condições. Esses ensaios foram realizados com o intuito de avaliar a possível influência do tipo de surfatante catiônico utilizado na modificação das argilas. Não houve diferença significativa entre os espaçamentos interlamelares das Argilas C e K modificadas por CTAB e CPB (Figura IV.5 e IV.6, respectivamente). No entanto, a variação foi elevada quando comparados o espaçamento interlamelar entre as duas argilas modificadas por CPB e TTAB, sendo a diferença de 2,43 Å para a Argila C e 3,02 Å Argila K.

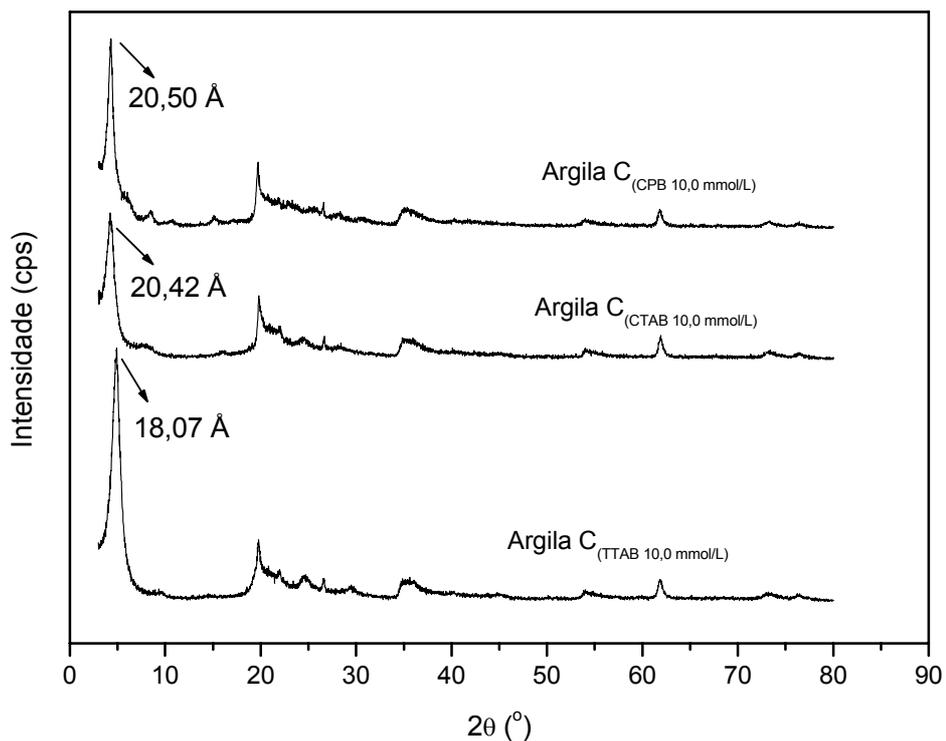


Figura IV.5 Difrátogramas de raios-X da amostra de Argila C modificada por TTAB, CTAB e CPB na concentração de 10,0 mmol/L.

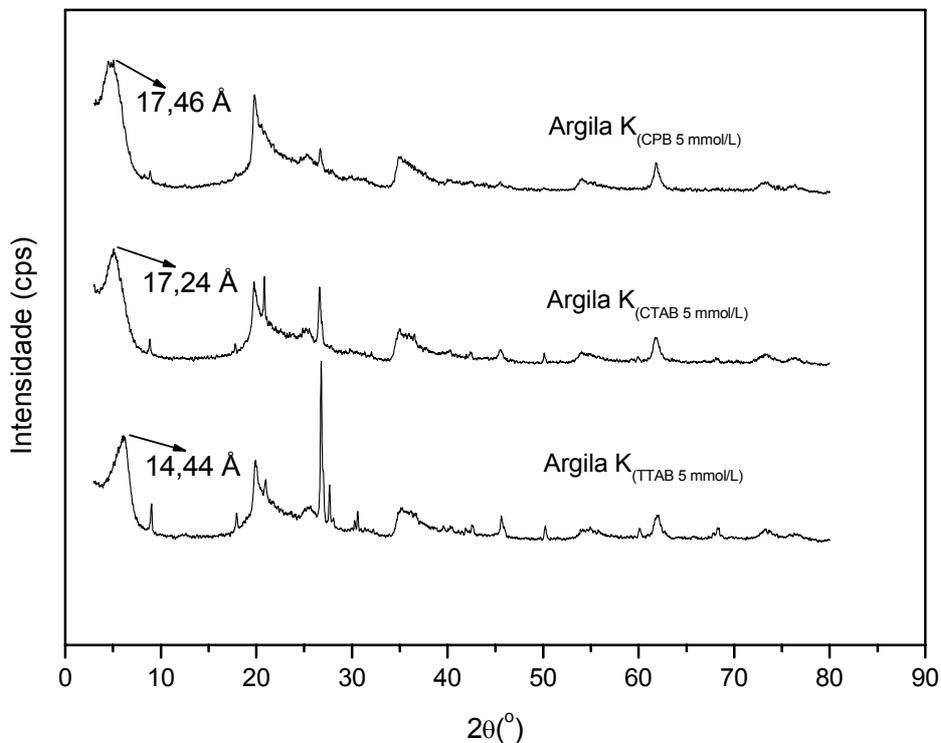


Figura IV.6 Difrátogramas de raios-X da amostra de Argila K modificada por TTAB, CTAB e CPB na concentração de 5,0 mmol/L.

IV.2.3- Determinação do tamanho de partícula e sedimentabilidade da argila

Foram obtidas curvas de distribuição percentual (volumétrica) em função do tamanho de partículas para a Argila C e Argila K antes e após sua modificação pelo surfatante CPB (Figura IV.7 e Figura IV.8). Comparando-se as argilas, antes de serem modificadas, nota-se uma elevada polidispersidade e a presença de partículas menores do que 1 μ m apenas na Argila C (Figura IV.7(A)). Após a modificação das argilas, os resultados mostraram um deslocamento dos picos para a direita e também a ausência de partículas menores do que 1 μ m nas curvas de ambas as argilas (Figura IV.7.(B) e Figura IV.8.(B)).

Os valores de diâmetro médio de partículas obtidos foram resumidos na Tabela IV.2 para que fosse destacado o elevado aumento de diâmetro, após a modificação das argilas. Entretanto, é preciso lançar mão de outras técnicas como a microscopia óptica uma vez que a presença de aglomerados, após a modificação da argila, pode gerar uma informação um pouco alterada. Antes de todas as medidas realizadas, teve-se o cuidado de submeter as partículas ao ultrassom por um mesmo intervalo de tempo, não eliminando, contudo, a possível presença de aglomerados.

Tabela IV.2 Diâmetro médio de partículas das amostras de argila antes e após sua modificação por CPB.

Amostra	Diâmetro médio de partículas (μ m)
Argila C	1,8
Argila K	9,7
Argila C (CPB 5,0mmol/L)	40,2
Argila K (CPB 5,0mmol/L)	27,9

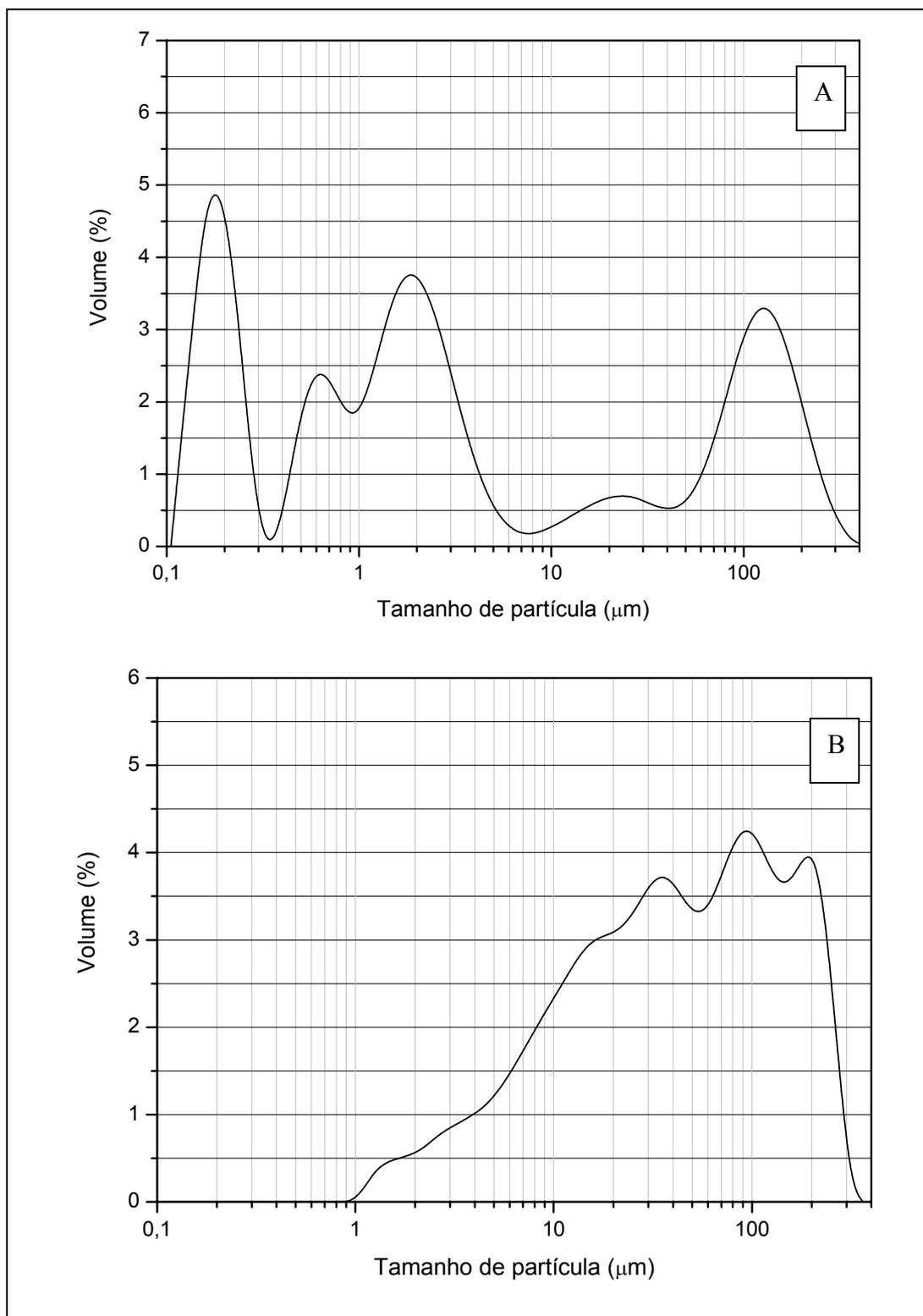


Figura IV.7 Distribuição percentual (volumétrica) do tamanho de partículas da amostra de Argila C antes (A) e após (B) sua modificação com 5,0 mmol/L de CPB.

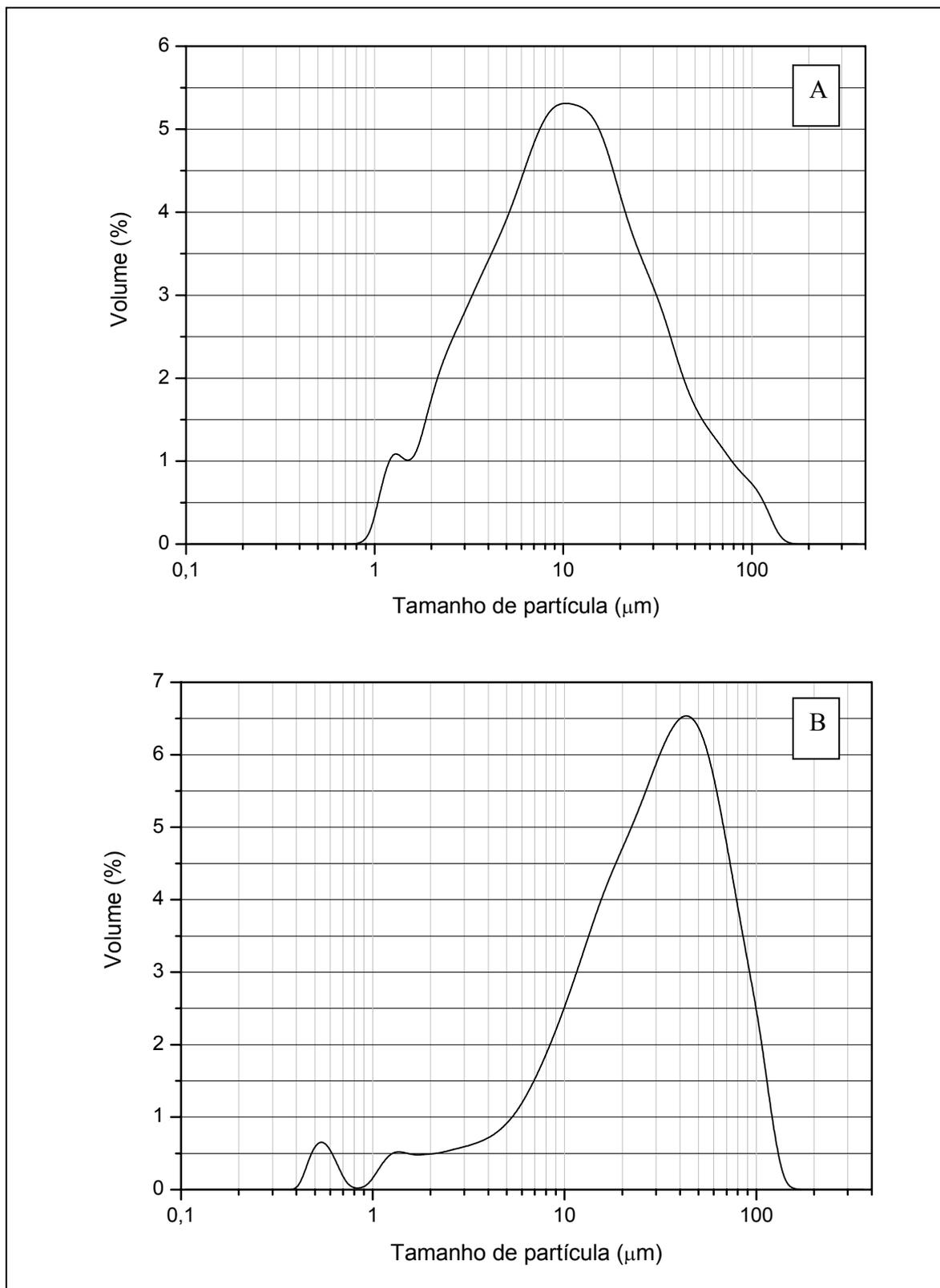


Figura IV.8 Distribuição percentual (volumétrica) do tamanho de partículas da amostra de Argila K antes (A) e após (B) sua modificação com 5,0 mmol/L de CPB.

As lamelas das argilas não podem ser observadas por microscopia óptica. Entretanto, a utilização da técnica é válida, pois permite verificar a presença de aglomerados e a análise detalhada do tamanho das partículas. Por observação no microscópio óptico, com ampliação de 500 x, verifica-se que as partículas de argila apresentam uma forma predominantemente simétrica e assemelham-se a esferas (Figura IV.9 e Figura IV.10).

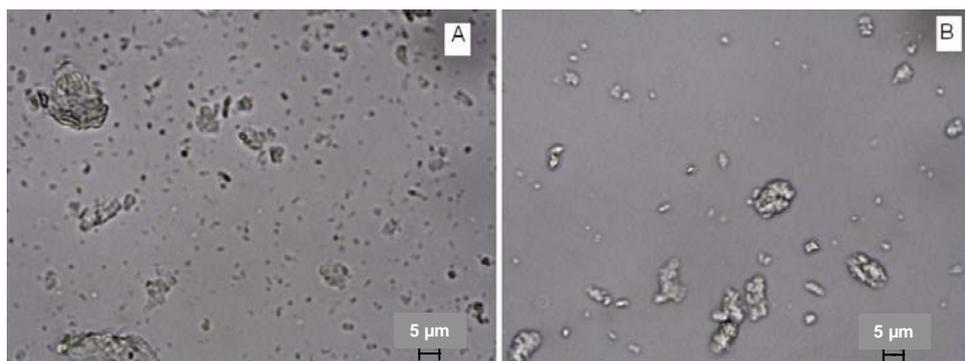


Figura IV.9 Micrografias de microscopia óptica das amostras de Argila C antes (A) e após sua modificação com surfatante CPB na concentração de 5mmol/L (B).

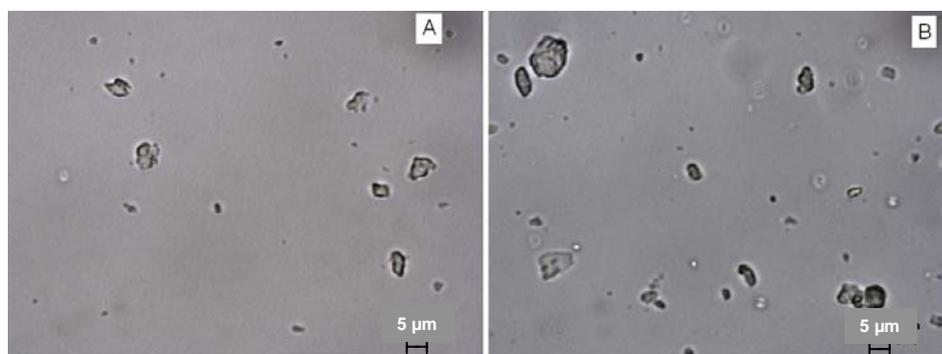


Figura IV.10 Micrografias de microscopia óptica das amostras de Argila K antes (A) e após sua modificação com surfatante CPB na concentração de 5mmol/L (B).

Na Figura IV.9.(A) é possível observar-se que existem mais partículas abaixo de 5 μm do que em qualquer outra micrografia obtida. Este resultado corrobora os dados obtidos na distribuição do tamanho de partículas, pois a Argila C apresentou o menor valor de diâmetro médio (Tabela IV.2). Além disso, uma maior diferença de

dimensões pôde ser observada na Argila C em relação à Argila K, comparando-se as Figuras (IV.9(A) e IV.10(A)) confirmando a maior polidispersidade da Argila C verificada anteriormente (Figura IV.7(A) e IV.8(A)). A principal diferença observada entre as micrografias das argilas após sua modificação com surfatante, (Figura IV.9(B) e IV.10(B)), foi a maior quantidade de aglomerados formados na Argila C em relação a Argila K.

Os resultados anteriores serviram de motivação para o ensaios subsequentes nos quais visou-se avaliar a capacidade de sedimentação das argilas modificadas, uma vez que trata-se de um parâmetro importante na etapa de separação sólido-líquido. A Figura IV.11 mostra a variação da absorbância em função do tempo para sedimentar a argila. Observa-se que a Argila C leva cerca de 90 min para reduzir sua absorbância e atingir o patamar em 0,4 de absorbância. No entanto, a Argila C modificada por surfatante CPB, na concentração de 5,0 mmol/L, leva cerca de 10 min para a mesma redução e após 60 min a absorbância atinge um valor próximo à zero (Figura IV.11).

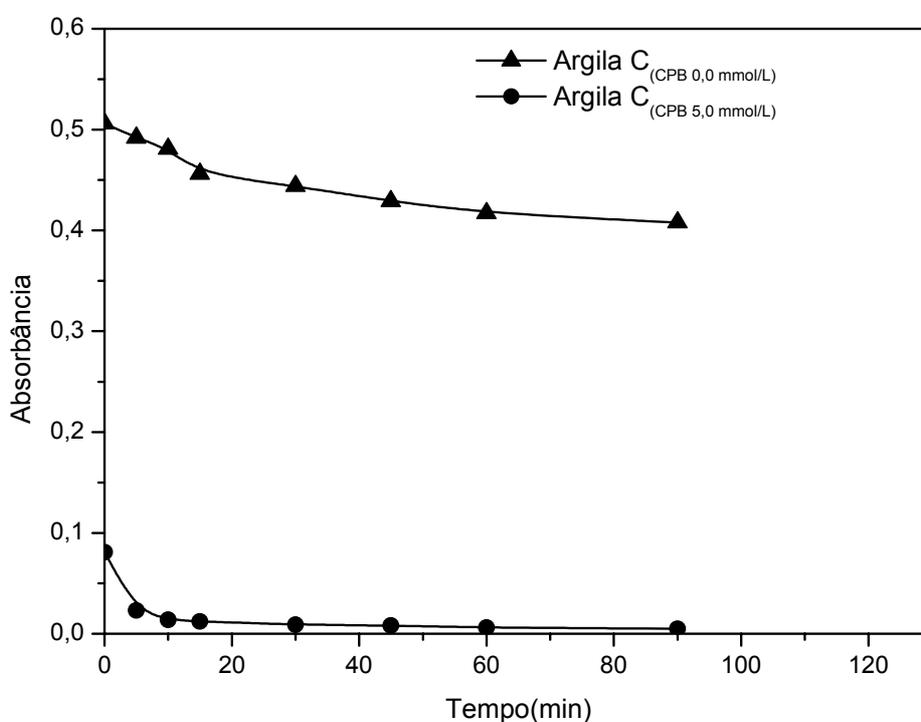


Figura IV.11 Variação da absorbância da solução contendo a Argila C antes e após sua modificação por CPB (5,0mmol/L) em função do tempo.

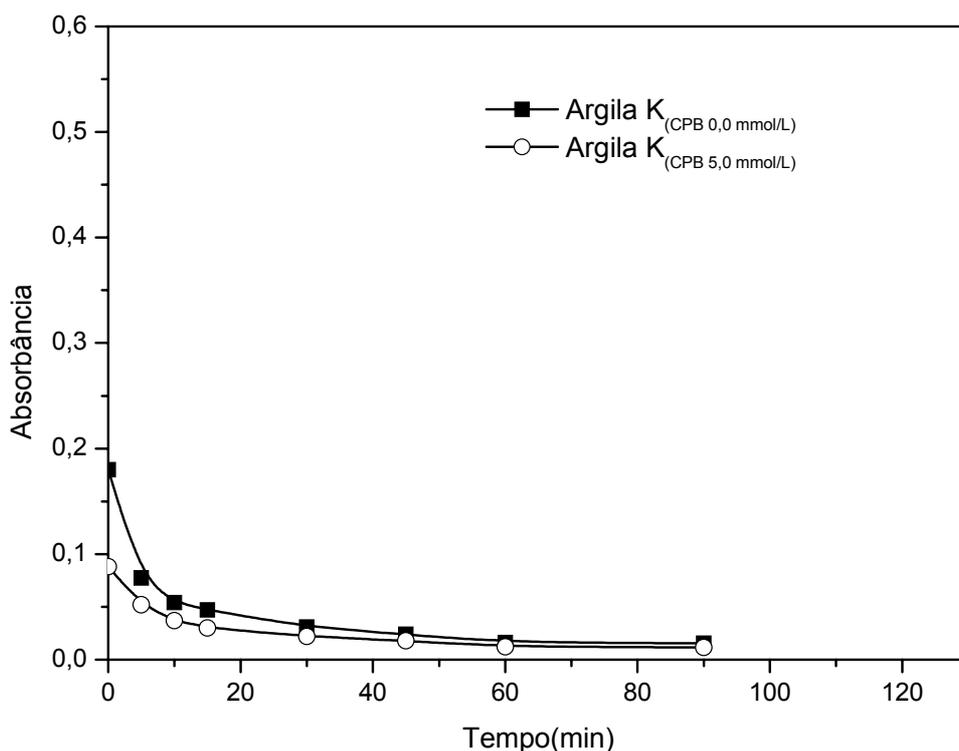


Figura IV.12 Variação da absorbância da solução contendo a Argila K antes e após sua modificação por CPB (5,0 mmol/L) em função do tempo.

O tamanho médio de partículas da Argila C modificadas com o CPB é maior do que o das não modificadas (1,8 e 40,2 μm , respectivamente) e, conseqüentemente, a sedimentação é favorecida. A elevada diferença no tempo de sedimentação não pôde ser observada na Argila K antes e após a sua modificação (Figura IV.12) como esperado pelos resultados de tamanho de partículas e microscopia óptica.

IV.2.4- Caracterização por Espectrometria no Infravermelho

A capacidade da argila de adsorver substâncias orgânicas depende da composição química de sua superfície, onde os grupamentos químicos ativos são os responsáveis pela adsorção. Visando-se confirmar a adsorção do surfatante orgânico na argila foram feitas análises por espectrometria no infravermelho. Para melhor visualização das diferenças entre os espectros obtidos do surfatante puro, da argila antes e após sua modificação, os três espectros foram agrupados em uma única

figura, e verifica-se que novas bandas aparecem no espectro das argilas modificadas com 5,0 mmol/L de surfatante CPB (Figura IV.13 e Figura IV.14). Tais bandas são de vibração do grupo CH_2 (2851 cm^{-1} e 2926 cm^{-1}) observadas no espectro da Argila C modificada e (2852 cm^{-1} e 2925 cm^{-1}) no espectro da Argila K, modificada nas mesmas condições. Além dessas bandas observam-se outras, após a modificação, localizadas em 1487 cm^{-1} e 1488 cm^{-1} para a Argila C e para a Argila K modificadas por CPB, respectivamente, que correspondem à vibração do grupo CH_3 . Estes resultados estão consistentes com os observados para o surfatante CPB sozinho e confirmam a sua intercalação nas argilas (Figura IV.13 e Figura IV.14).

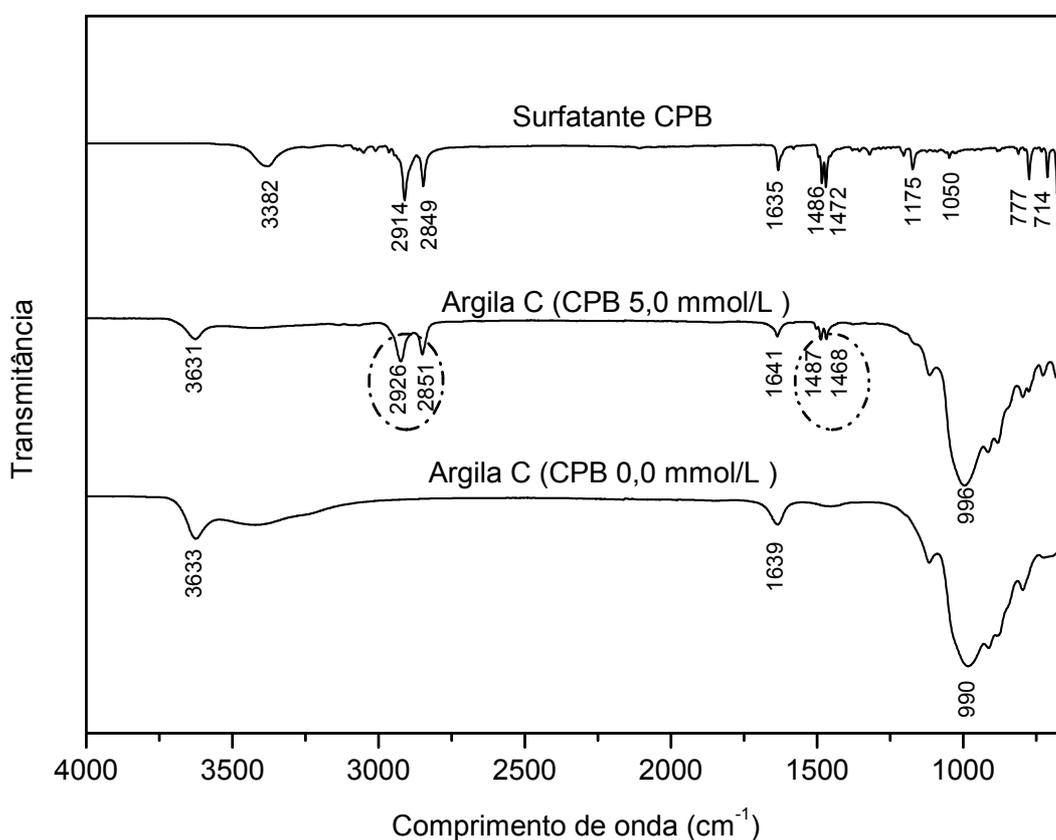


Figura IV.13 Espectros de infravermelho da Argila C sem modificação (CPB 0,0 mmol/L), da argila modificada por surfatante (CPB 5,0 mmol/L) e do surfatante CPB.

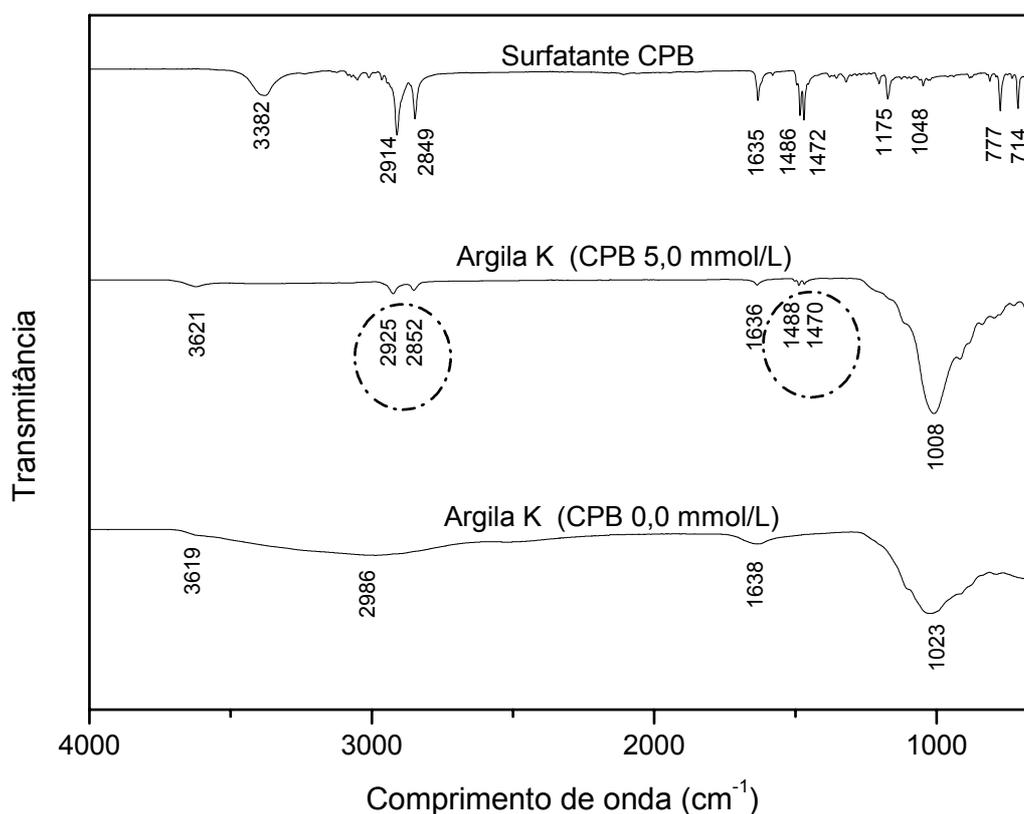


Figura IV.14 Espectros de infravermelho da Argila K sem modificação (CPB 0,0 mmol/L), da argila modificada por surfatante (CPB 5,0 mmol/L) e do surfatante CPB.

No Item IV.2.2, os difratogramas de raios-X mostraram um maior espaçamento interlamelar para a Argila C do que para a Argila K, para a modificação com 5,0 mmol/L de CPB. Com base neste fato os espectros de infravermelho para a argila modificada C e K, mostrados na Figura IV. 13 e Figura IV.14, respectivamente, foram agrupados e a transmitância percentual foi expressa em termos de absorbância (Figura IV.15). Verifica-se uma maior absorbância para a Argila C modificada com CPB e este resultado indica uma maior adsorção do surfatante na Argila C do que na Argila K.

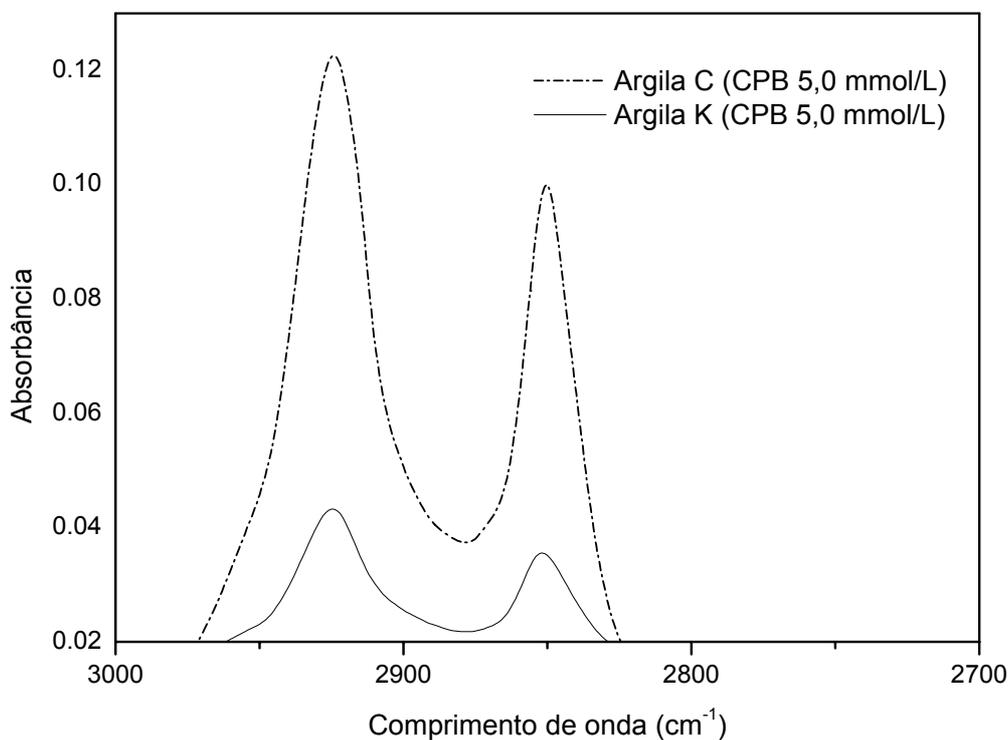


Figura IV.15 Espectros de infravermelho da Argila C e da Argila K após serem modificadas por surfatante CPB na concentração de 5,0 mmol/L.

Com o intuito de se verificar a influência do tipo de surfatante na modificação da argila, foram feitos testes com a Argila K modificada por CTAB (Figura IV.16). A intercalação do surfatante também foi confirmada e na Figura IV.17 estão reapresentados os espectros das argilas modificadas, agrupados em termos da absorbância para facilitar a comparação entre o espectro da Figura IV.14 e o da Figura IV.16. Observa-se que a absorbância é maior para a argila modificada por CPB do que para a argila modificada por CTAB nas mesmas condições. Portanto, a adsorção do CPB é maior do que o CTAB para as condições dos testes. Os resultados obtidos por espectrometria no infravermelho estão de acordo com os obtidos na difração de raios-X.

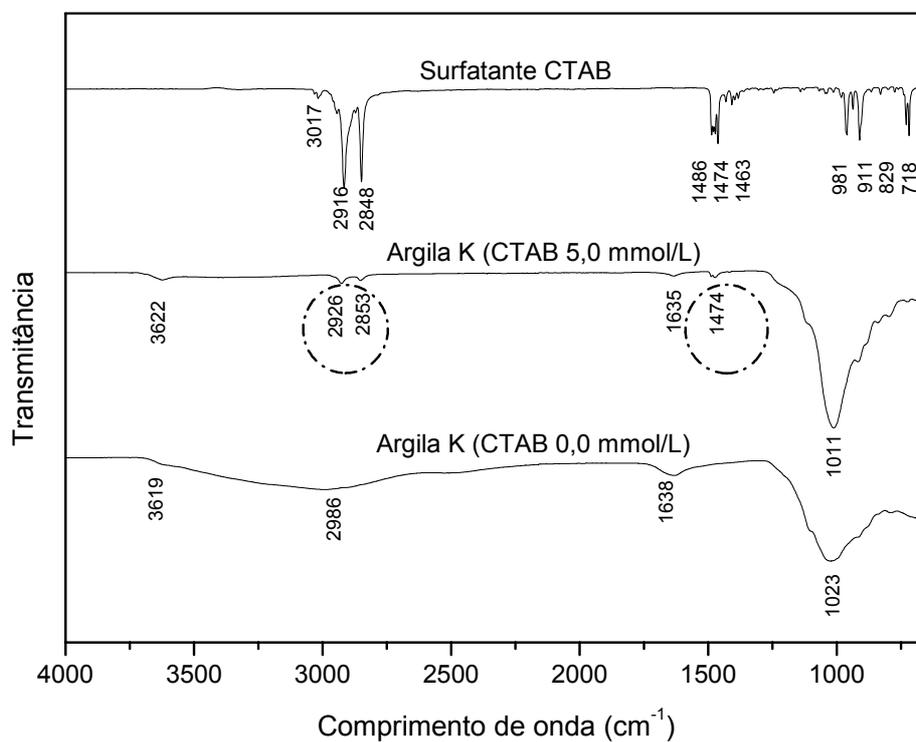


Figura IV.16 Espectros de infravermelho da Argila K sem modificação (CTAB 0,0 mmol/L), da argila modificada por surfatante (CTAB 5,0 mmol/L) e do surfatante CTAB.

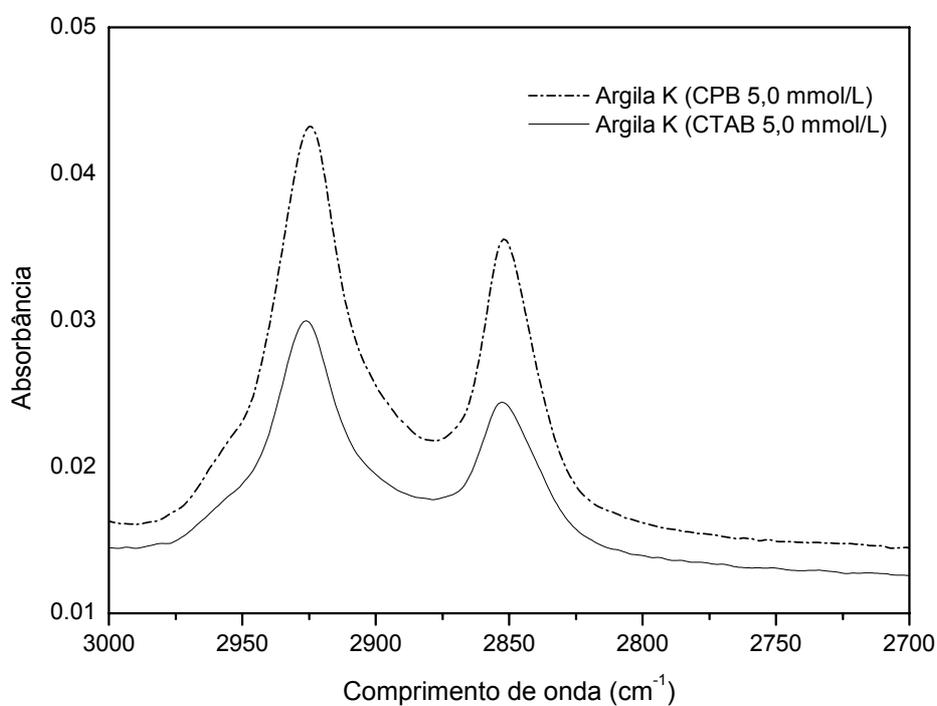


Figura IV.17 Espectros de infravermelho da Argila K após ser modificada por surfatante CPB e CTAB na concentração de 5,0 mmol/L.

IV.2.5- Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) das argilas.

As curvas de TGA e DTA da Argila C e K estão representadas na Figura IV.18.e IV.19. Observa-se na Figura IV.18 que a Argila C, sem adição de CPB, apresenta uma primeira perda de massa em torno de 80°C que corresponde à volatilização da água livre presente na argila. Além disso, observa-se uma segunda perda devido à desidroxilação em torno de 670 °C (MARRAS *et al.*, 2007). A Argila C modificada por CPB na concentração de 5,0 mmol/L apresenta a primeira perda de massa em torno de 50 °C referente à volatilização da água livre, em seguida a segunda perda em torno de 300 °C referente à decomposição do surfatante. Na curva de DTA, no detalhe da Figura IV.18, observa-se que o primeiro pico, que é endotérmico, na faixa entre 40 e 100 °C para a Argila C sem modificação, é mais intenso que o da Argila C modificada por CPB. Nota-se também um deslocamento do pico da Argila C modificada por CPB para a esquerda em relação ao da não-modificada. O segundo pico, que é exotérmico, observado para a Argila C modificada por CPB em torno de 300 °C na curva de DTA, é relativo à decomposição inicial do surfatante. Em torno de 650 °C verifica-se outro pico menos intenso que corresponde à decomposição final do surfatante (DULTZ e BORS, 2000). A curva mostra que a partir de 700 °C todo surfatante já se decompôs. A desidroxilação da argila ocorre em temperatura próxima a de decomposição do surfatante (MARRAS *et al.*, 2007).

Em relação à Argila K antes e após sua modificação, os valores de temperatura característicos das curvas de TGA e DTA mostradas na Figura IV.19 foram próximos aos acima descritos anteriormente para a Argila C. A diferença principal encontrada entre as curvas de TGA das duas argilas é uma maior perda de massa para a Argila C modificada em relação à Argila K modificada. Além disso, as curvas de DTA das argilas modificadas apresentaram uma diferença significativa na largura do pico exotérmico referente à decomposição do surfatante.

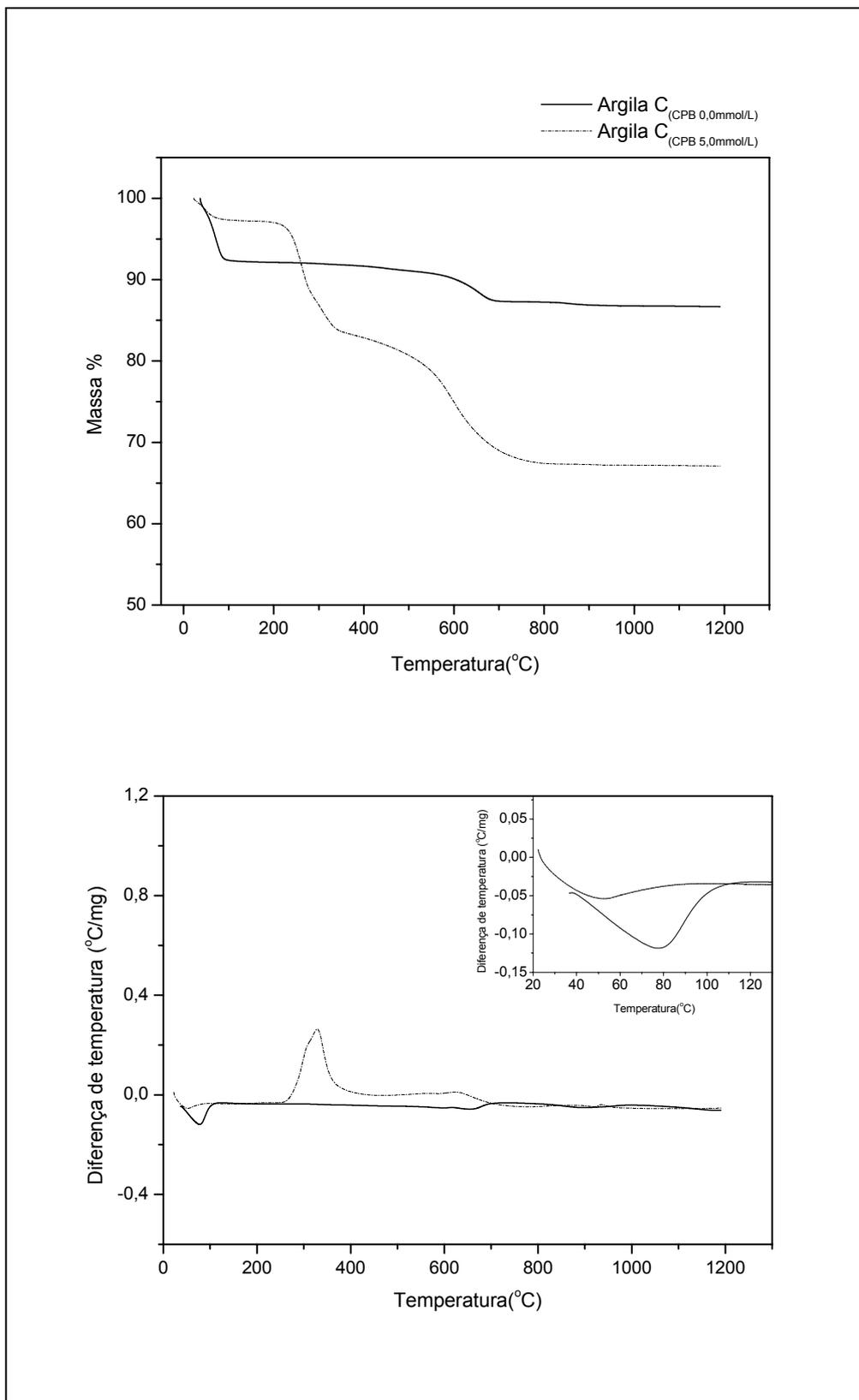


Figura IV.18 Curvas de TGA e DTA da Argila C antes e após a sua modificação com o surfatante CPB (5,0 mmol/L).

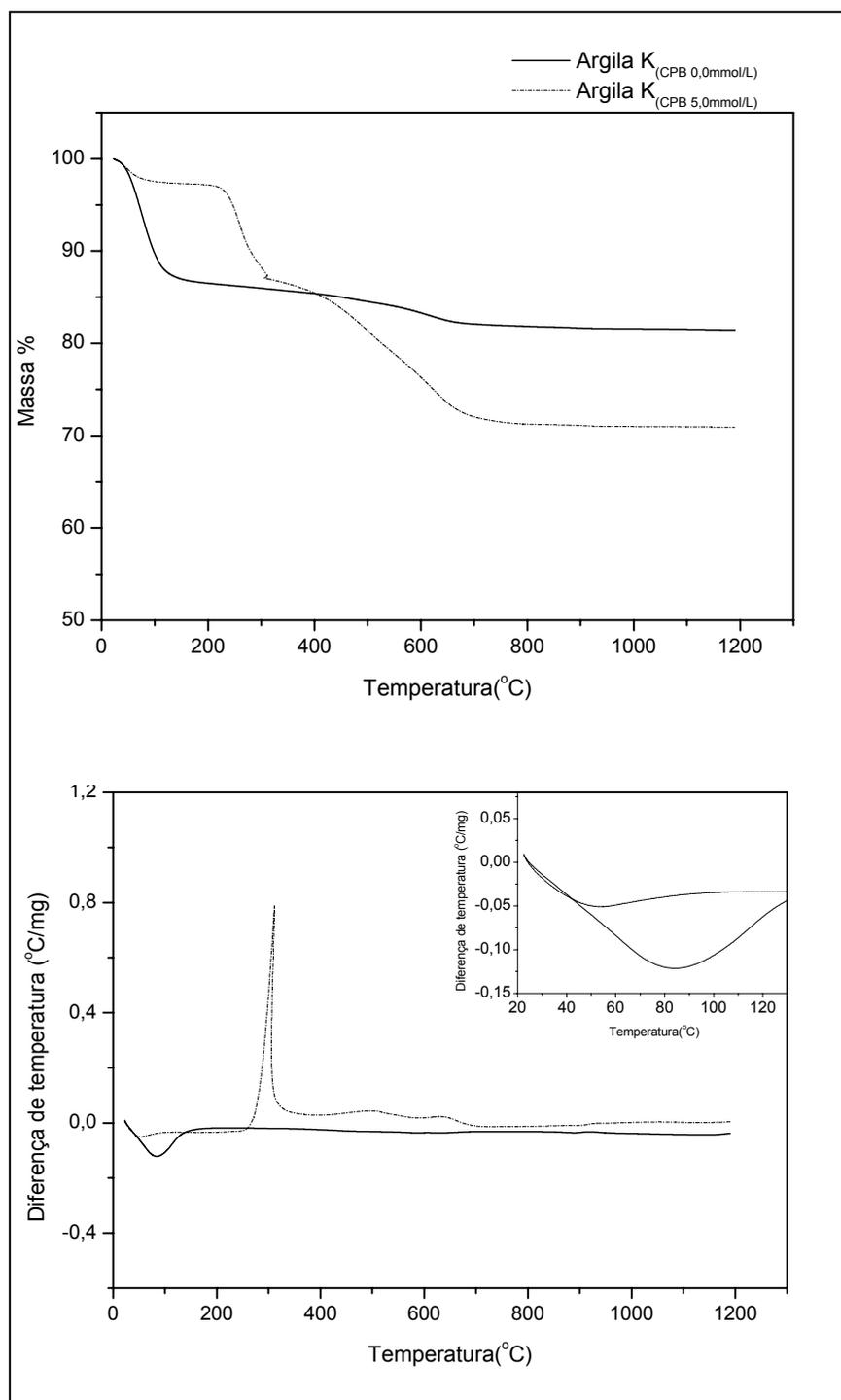


Figura IV.19 Curvas de TGA e DTA da Argila K antes e após a sua modificação com surfatante CPB (5,0 mmol/L).

Por meio das análises de termogravimetria das argilas antes e após sua modificação foram calculados os teores de surfatantes incorporados na argila. As

Argilas C e K, ambas sem modificação, perderam 5,0 e 6,0% de massa, respectivamente, relacionadas à desidroxilação (desidratação do retículo cristalino). O teor de substâncias orgânicas na argila modificada é calculado pela diferença entre a perda de massa total obtida na curva de TGA da argila modificada e o valor obtido na desidroxilação da argila pura. Tal ajuste é feito, pois, na segunda perda de massa, a decomposição do surfatante e a desidroxilação da argila precursora ocorrem simultaneamente (Figura IV.18 e Figura IV.19). Como a perda de massa total das Argilas C e K modificadas é de 30 % e 26 %, respectivamente, a fração de orgânico presente na Argila C modificada é de $(30 - 5 = 25\%)$ para a Argila K modificada e $(26 - 6 = 20\%)$. Portanto, conclui-se que existe uma maior adsorção de surfatante CPB na Argila C e este resultado está de acordo com os obtidos anteriormente.

IV.2.6- Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

Os resultados da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Argila C e da Argila K antes e após a modificação por surfatante estão apresentados na Figura IV.20 e na Figura IV.21. Observa-se que a morfologia da superfície das argilas antes da modificação com o surfatante CPB apresentou uma aparência uniforme e praticamente plana. Porém, a argila modificada mostrou mudanças significativas na sua morfologia apresentando-se de forma aglomerada e mais rugosa.

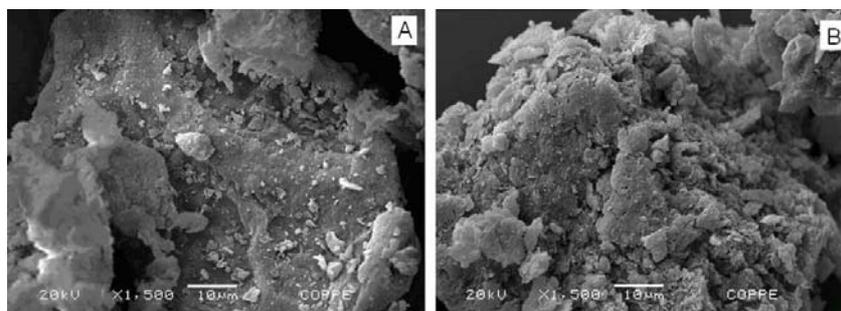


Figura IV.20 Micrografias obtidas por MEV, com aumento de 1500x, da superfície da Argila C antes da modificação (A) com o surfatante e após a modificação (B) com 5,0 mmol/L de CPB

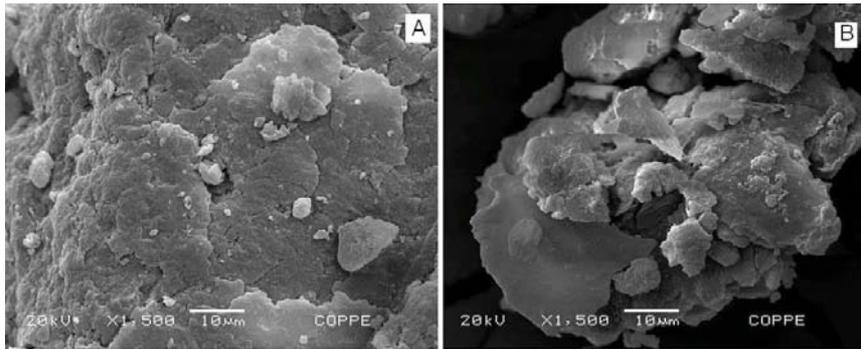


Figura IV.21 Micrografias obtidas por MEV, com aumento de 1500x, da superfície da Argila K antes da modificação (A) com o surfatante e após a modificação (B) .com 5,0 mmol/L de CPB.

IV.2.7- Determinação da área superficial das argilas

Os resultados da determinação da área superficial das argilas estão apresentados na Tabela IV.3. Observa-se que a área superficial da Argila C é maior que a da Argila K. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos para tamanho médio de partículas, pois como o valor obtido para a Argila C foi de 1,8 μm e para a Argila K de 9,7 μm , espera-se que a Argila C apresente uma maior área superficial. Os resultados revelam uma redução na área das argilas após a etapa de modificação por CPB.

Tabela IV.3 Área superficial da Argila C e da Argila K antes da modificação com o surfatante CPB.

Amostra	Área BET (m^2/g)
Argila C	26,6
Argila K	10,2
Argila C (CPB 5,0mmol/L)	8,5
Argila K (CPB 5,0mmol/L)	8,9

IV.3- Análise das propriedades de superfície

As propriedades elétricas da superfície da argila antes e após sua modificação foram investigadas quando submetidas a diferentes condições químicas (pH, tipo e concentração de surfatante). Estes resultados ajudam a estabelecer uma faixa ideal de concentração e pH para preparar a argila tendo como objetivo a remoção dos íons cromato da solução.

IV.3.1- Ensaio de potencial zeta

As curvas de potencial zeta versus concentração inicial do surfatante catiônico e versus pH da solução foram obtidas utilizando-se as soluções preparadas com NaCl 10^{-3} mol/L para manter a força iônica constante. A relação entre a massa de argila e o volume de surfatante foi a mesma para todos os pontos da curva e este valor foi de 5g/L. A medida de cada ponto foi feita após 2 horas de contato entre a argila e a solução de surfatante.

Os resultados obtidos anteriormente sugerem que dentre os surfatantes utilizados o CPB apresenta uma maior afinidade pelas argilas. A curva de potencial zeta obtida para a respectiva argila precursora em contato com o surfatante CPB é apresentada nas Figuras IV.22 a IV.23 para fins comparativos.

De uma forma geral, as curvas apresentam comportamento semelhante, com uma reversão de carga de negativa para positiva de acordo com o aumento da concentração dos surfatantes catiônicos empregados.

Observou-se a presença de três regiões distintas em todas as curvas da Figura IV.22 e esta constatação indica que diferentes mecanismos estão ocorrendo na adsorção do surfatante na superfície da argila. Na primeira região observada, a variação do potencial zeta é menos acentuada seguida de uma região em que a variação é brusca e na última região os valores de potencial zeta tendem a ficar

constantes com exceção da Argila C modificada por CPB. Algumas diferenças, principalmente em regiões localizadas na vizinhança do ponto de concentração micelar crítica (CMC) teórico dos surfatantes, podem ser observadas. Os valores da CMC encontrados na literatura dos surfatantes utilizados são 0,7 mmol/L (CPB), 0,9 mmol/L (CTAB) e 3,6 mmol/L para o TTAB (ATKIN *et al.*,2003).

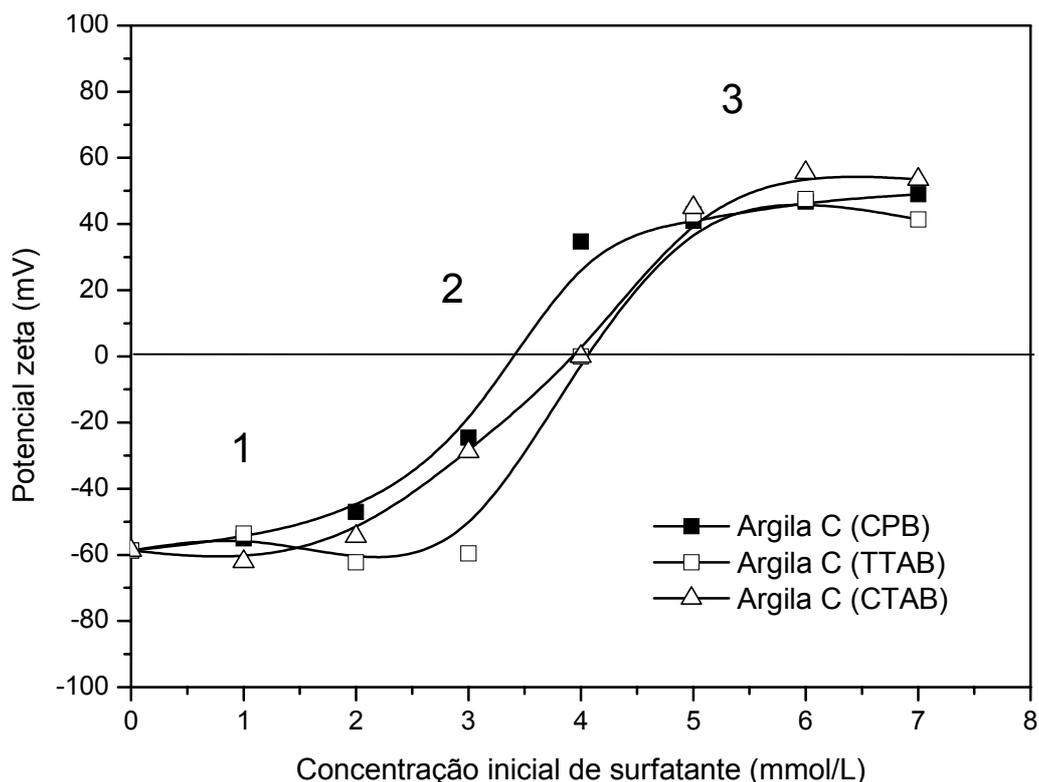


Figura IV.22 Variação do potencial zeta em função da concentração inicial de surfatante para a Argila C modificada por TTAB (□), CTAB (Δ) e CPB (■) pH=4,0.

Na Figura IV.22, verifica-se que o valor do ponto isoelétrico da Argila C modificada pelo TTAB, em torno de 4,0 mmol/L, é próximo ao valor da CMC do surfatante (3,5 mmol/L).

Na região da curva em que a concentração de surfatante está entre 1,0 e 3,0 mmol/L, a inclinação da curva de potencial zeta da Argila C (CPB) é mais acentuada em relação à Argila C (TTAB) e isto indica uma maior afinidade entre o surfatante CPB

e a argila (Figura IV.22). Por outro lado, as curvas de potencial zeta para a argila com os surfatantes CTAB e CPB apresentaram um comportamento semelhante para esta mesma região. Portanto, a mobilidade eletroforética das partículas de argila é sensível ao tamanho da cadeia do surfatante, pois o TTAB possui 2 carbonos a menos do que o CTAB na cadeia alquílica e as estruturas do CPB e do CTAB são diferentes mas possuem o mesmo número de carbonos na cadeia alquílica.

Observando-se a Figura IV.23 é possível constatar que quando os valores de concentração de surfatante excedem 4,0 mmol/L não existe variação significativa nos valores de potencial zeta da Argila K para os três tipos de surfatantes. No caso da Argila K as três regiões distintas observadas nas curvas da Argila C (Figura IV.22) não ficaram evidentes.

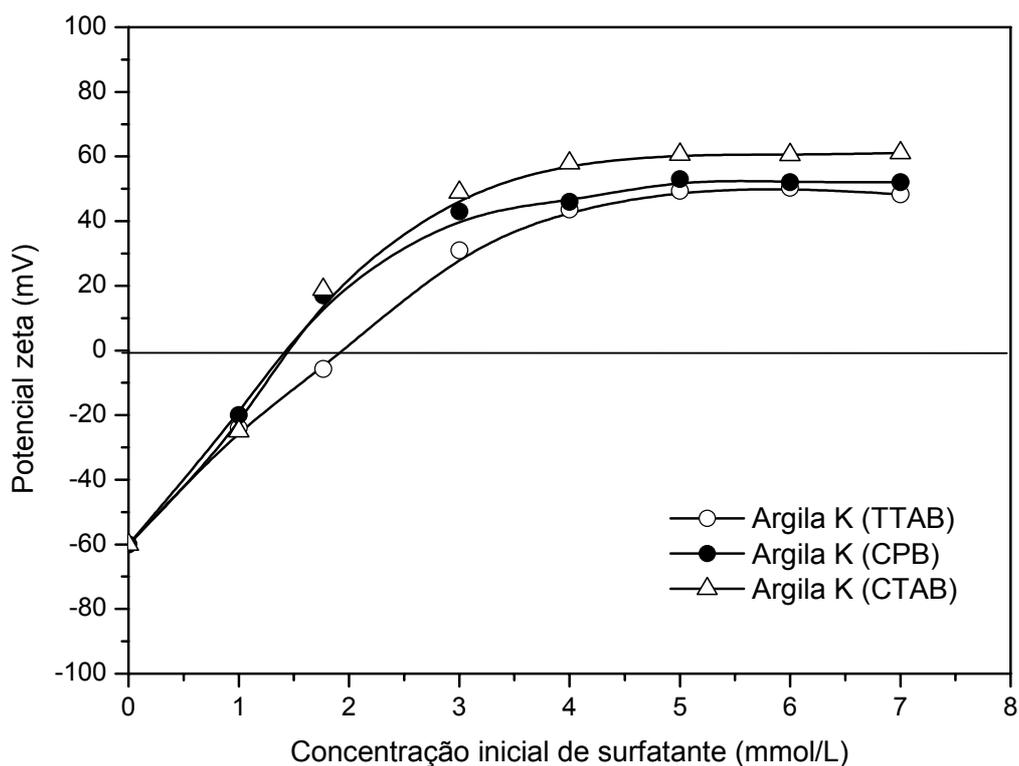


Figura IV.23 Variação do potencial zeta em função da concentração inicial de surfatante para a Argila K modificada por TTAB (\circ), CTAB (\diamond) e CPB (\blacktriangle), pH = 4,0.

A diferença no ponto isoelétrico pode ser observada comparando-se as Argilas C e K sendo sempre menor para a Argila K para todos os tipos de surfatantes. Por exemplo, o ponto isoelétrico da Argila K ocorre em torno de 1,5 mmol/L e o da Argila C em torno de 3,5 mmol/L para o surfatante CPB. Este resultado é consistente, pois a Argila C possui maior capacidade de troca catiônica e área superficial. Por esse motivo, a Argila K atinge o valor máximo de potencial zeta em torno de 50 mV para menores concentrações de surfatante.

O valor da concentração em que a argila estará saturada com surfatante é um resultado importante, principalmente ao compararem-se os diferentes surfatantes a serem utilizados em ensaios de adsorção do poluente. Os resultados obtidos pelos ensaios de potencial zeta descritos acima sugerem que esse valor ocorre a partir de 5,0 mmol/L para a Argila C e 4,0 mmol/L para a Argila K. Observando-se a Tabela IV.4 verifica-se que o resultado do potencial zeta da Argila C varia com o aumento da concentração de surfatante e pode ser que fique mais positivo, ou seja adsorva mais surfatante CPB.

Tabela IV.4 Valores do potencial zeta da Argila C e da Argila K em contato com surfatante CPB em pH =4,0, referente aos resultados da Figura IV.22 e FiguraV.23.

Amostra	Concentração de surfatante CPB (mmol/L)	Potencial zeta (mV)
Argila C	5,0	+42
	6,0	+47
Argila K	5,0	+53
	6,0	+52

Entretanto, não é possível obter pontos acima de 7,0 mmol/L de concentração inicial de surfatante pela metodologia utilizada nos ensaios de potencial zeta descritos até o momento, pois em torno de 6,5 mmol/L nota-se uma elevada turvação do meio e

isto prejudica a leitura. Essa questão é elucidada nos ensaios a seguir que avaliam o potencial zeta da Argila C previamente modificada em concentração de 10,0 mmol/L em função do pH. As argilas foram previamente preparadas utilizando-se a relação de 5g de argila por litro de solução de surfatante. As condições experimentais dos ensaios de potencial zeta descritas anteriormente foram mantidas.

Na Figura IV.24 observa-se que os valores negativos de potencial zeta das partículas da Argila C, sem estarem modificadas (CPB 0,0 mmol/L), variam pouco com a redução do pH.

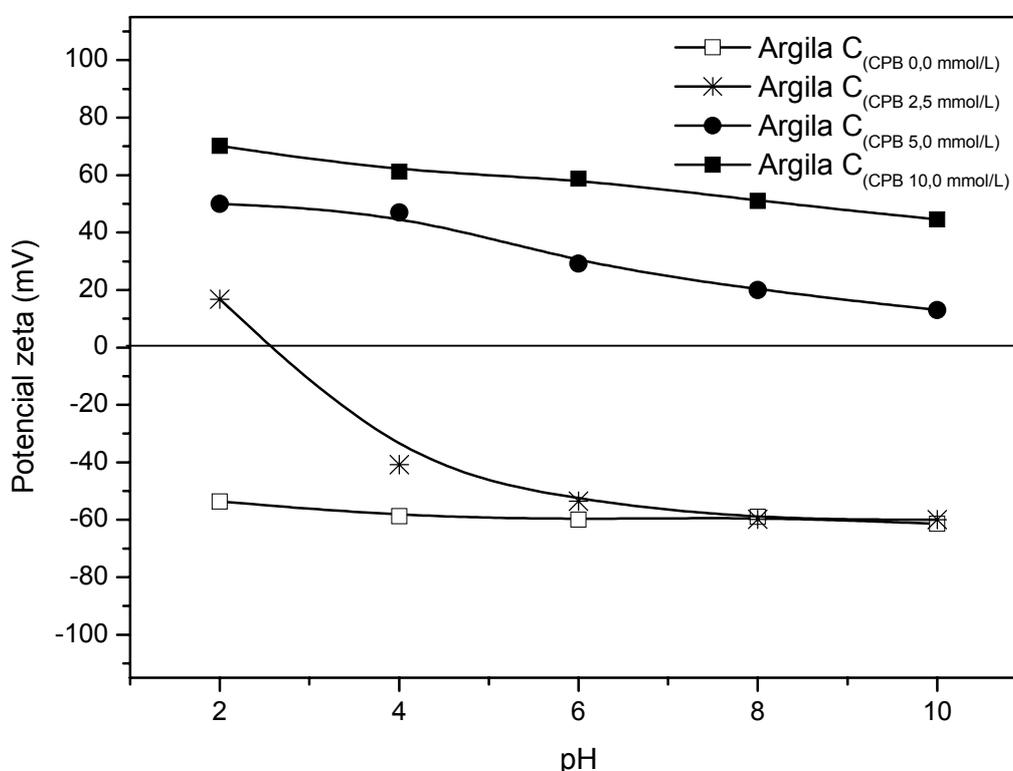


Figura IV.24. Variação do potencial zeta em função do pH da Argila C sem modificação e modificada pelo surfatante CPB.

Os valores de potencial zeta da Argila C modificada com 2,5 mmol/L de surfatante CPB em função do pH também estão apresentados na Figura IV.24. Verifica-se uma reversão do sinal da carga negativa para positiva em pH=2,0 devido à modificação com o surfatante. Observa-se que a carga superficial da argila modificada com o dobro da concentração de CPB é positiva para toda faixa de pH. A reversão de

carga para um aumento na concentração de 2,5 mmol/L para 5,0 mmol/L, do surfatante utilizado para modificar a Argila C foi de aproximadamente -40 mV para +50mV em pH=4,0. Nos ensaios anteriores, de potencial zeta em função da concentração de surfatante CPB, para as mesmas concentrações e pH, os valores reverteram de -35 mV para +42mV. Essa constatação viabiliza a comparação entre os dois tipos de ensaio.

O aumento da carga positiva de +50 mV para +60 mV, em pH=4,0, pôde ser observado comparando-se a curva da Argila C modificada por 10,0 mmol/L com a modificada por 5,0 mmol/L de CPB (Figura IV.24). Tal aumento sugere que para 5,0 mmol/L de surfatante a superfície da Argila C ainda não estava completamente saturada com surfatante conforme detectado pelos outros ensaios.

Na Figura IV.25, observa-se a curva de potencial zeta da Argila K sem ter sido modificada por surfatante (CPB 0,0 mmol/L) e conclui-se que os valores são próximos aos obtidos para a Argila C nas mesmas condições. Portanto, a comparação direta entre os resultados de potencial zeta para as argilas modificadas é viável, uma vez que os valores das argilas precursoras são praticamente os mesmos em pH=4,0.

Na Figura IV.25 verifica-se que em pH=4,0 a reversão de carga ocorre de -60 mV para +45 mV e estes valores são próximos aos obtidos para os ensaios de potencial zeta em função da concentração de surfatante. Além disso, a carga superficial da Argila K mostrou-se mais positiva, em toda faixa de pH, que a da Argila C, ambas modificadas por 5,0 mmol/L de CPB. Conclui-se que a Argila K está mais saturada com o surfatante do que a Argila C.

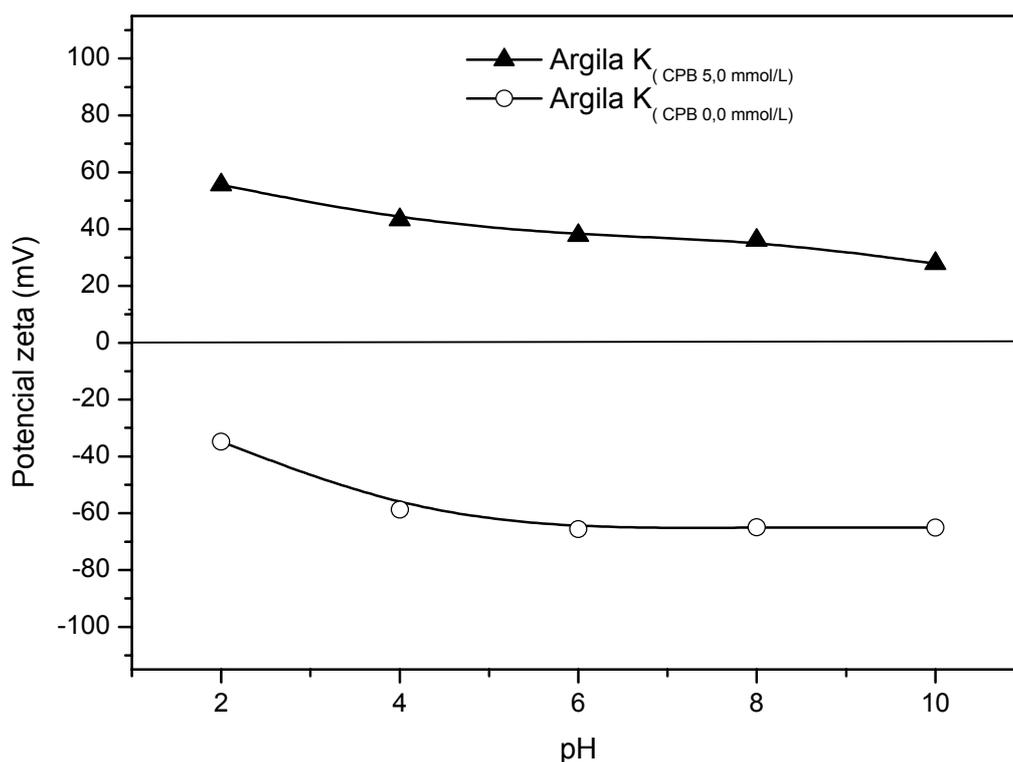


Figura IV.25 Variação do potencial zeta em função do pH da Argila K sem modificação (○) e modificada pelo surfatante CPB (▲).

Na Tabela IV.5 estão resumidos os resultados obtidos de potencial zeta em pH=6,0 por tratar-se do valor a ser empregado nos ensaios de remoção do cromo hexavalente (Cr(VI)) de água utilizando-se as argilas modificadas.

Tabela IV.5 Valores do potencial zeta da Argila C e da Argila K modificadas por surfatante CPB em pH =6,0 referente aos resultados das Figuras IV.24 e IV.25.

Amostra	Concentração de surfatante (mmol/L)	Potencial zeta (mV)
Argila C	5,0	+30
	10,0	+60
Argila K	5,0	+45

IV.3.2- Influência do tipo de surfatante na hidrofobicidade da argila

Os ensaios de ângulo de contato foram realizados visando-se à obtenção de dados para a interpretação do mecanismo de adsorção do poluente na argila modificada por surfatante.

Os ensaios foram realizados em presença de água bidestilada e com pastilhas preparadas a partir de argila modificada resultante dos testes anteriores.

Os resultados das determinações de ângulo de contato da Argila K e da Argila C, modificadas por 5,0 mmol/L de CPB, foram muito próximos, 53° e 56°, respectivamente (Figura IV.26). Este valor de ângulo de contato obtido já permite qualificar as superfícies como hidrofóbicas. Para os testes de variação de surfatante a argila precursora utilizada foi a Argila K.

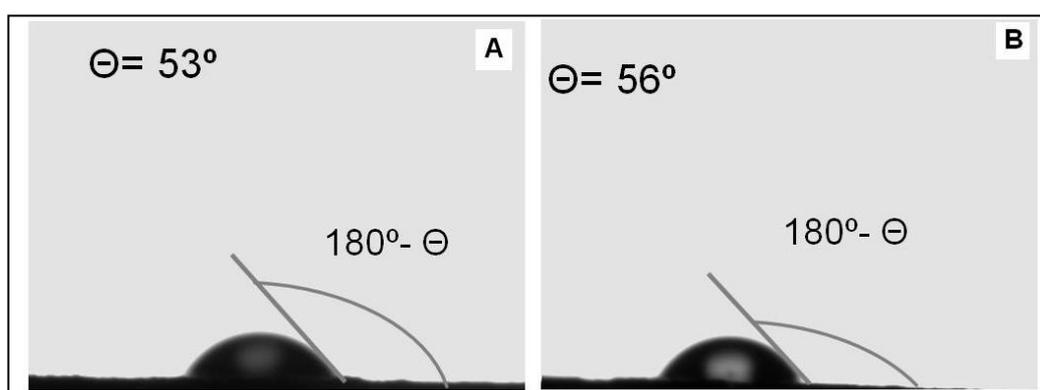


Figura IV.26 Variação do ângulo de contato, em presença de água, da Argila K (A) e da Argila C (B) modificadas por CPB (5,0 mmol/L).

Na Figura IV.27 (A) e (B), verifica-se que após a modificação da Argila K com o surfatante TTAB, o ângulo de contato aumenta de 7° apenas para 22°. O aumento foi mais pronunciado quando a Argila K foi modificada por CTAB (Figura IV.27 (A) e (C)), com o ângulo de contato atingindo 47°. O CTAB apresenta 2 carbonos a mais na sua estrutura do que o TTAB e estes contribuem para o aumento maior na hidrofobicidade da argila quando modificada por CTAB. A diferença no grau de hidrofobicidade

observada não foi tão elevada entre as argilas K modificadas por CTAB e CPB, cujos valores medidos foram 47° e 53° , respectivamente, (Figura IV.27(C) e Figura IV.27(D)).

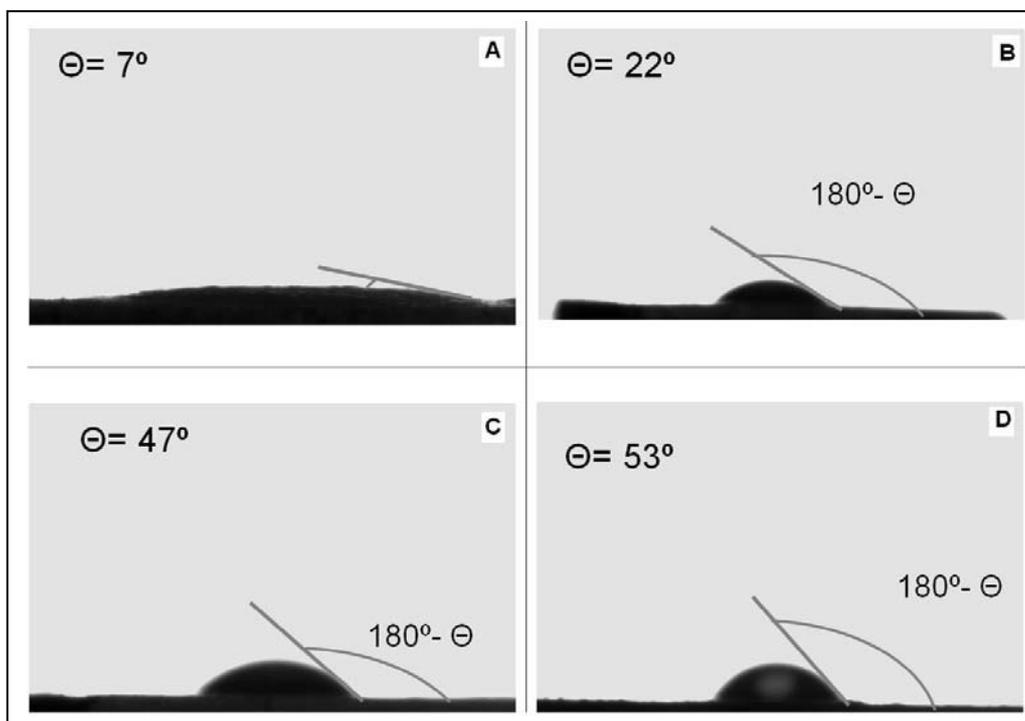


Figura IV. 27 Variação do ângulo de contato da Argila K modificada em função do tipo de surfatante utilizado (A) sem surfatante, (B) TTAB (5,0 mmol/L), (C) CTAB (5,0 mmol/L) e (D) CPB (5,0 mmol/L).

IV.4- Ensaios de adsorção de surfatante na argila

IV.4.1- Influência do tempo de contato na adsorção do surfatante CPB na argila

A adsorção do surfatante CPB na Argila C e K foi investigada em função do tempo e os resultados estão agrupados na Figura IV.28.

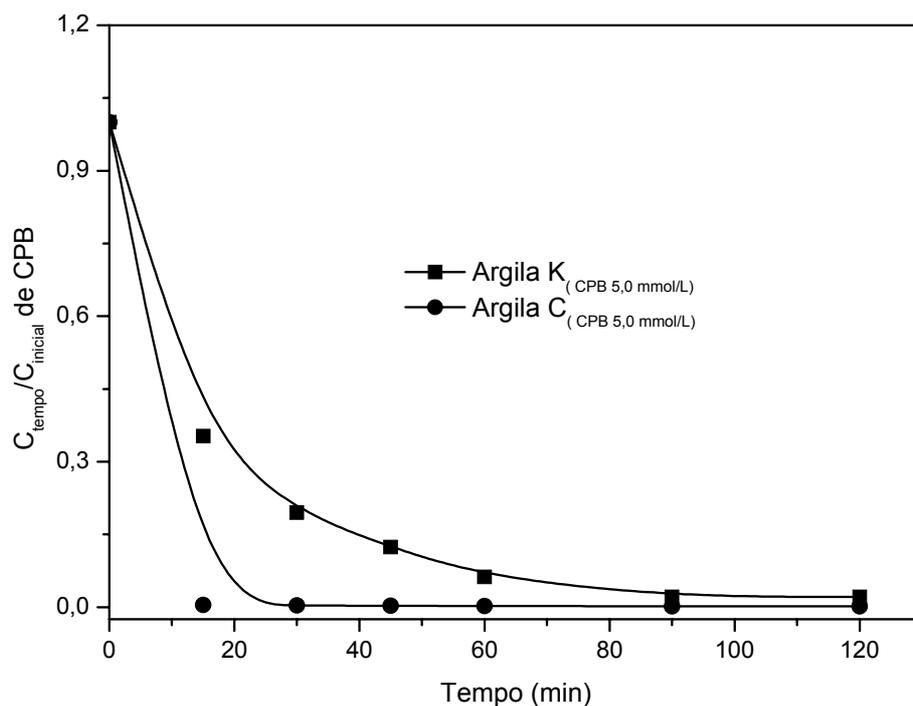


Figura IV.28 Adsorção de CPB nas argilas C (●) e K (■) em função do tempo, partindo-se de uma concentração inicial de 5,0 mmol/L. As argilas (5,0 g/L) foram mantidas sob agitação em pH=4,0 a 25°C.

Nas condições experimentais descritas, o aumento do tempo de contato acarretou inicialmente uma maior adsorção do surfatante CPB nas argilas. Observa-se que a adsorção do surfatante na Argila C é mais rápida do que na Argila K, pois o equilíbrio é atingido em menos de 20 min para a Argila C e 90 min para a Argila K. Com base nesses resultados resolveu-se adotar o tempo de 120 min para os testes subsequentes, garantindo assim que o equilíbrio tenha sido atingido.

IV.4.2- Influência da massa de argila na adsorção do surfatante CPB

A influência da concentração inicial de surfatante empregada para modificar a superfície das argilas foi investigada utilizando-se duas diferentes relações de massa de argila por volume de solução de surfatante de 2,5g/L e 5,0g/L (Figura IV.29).

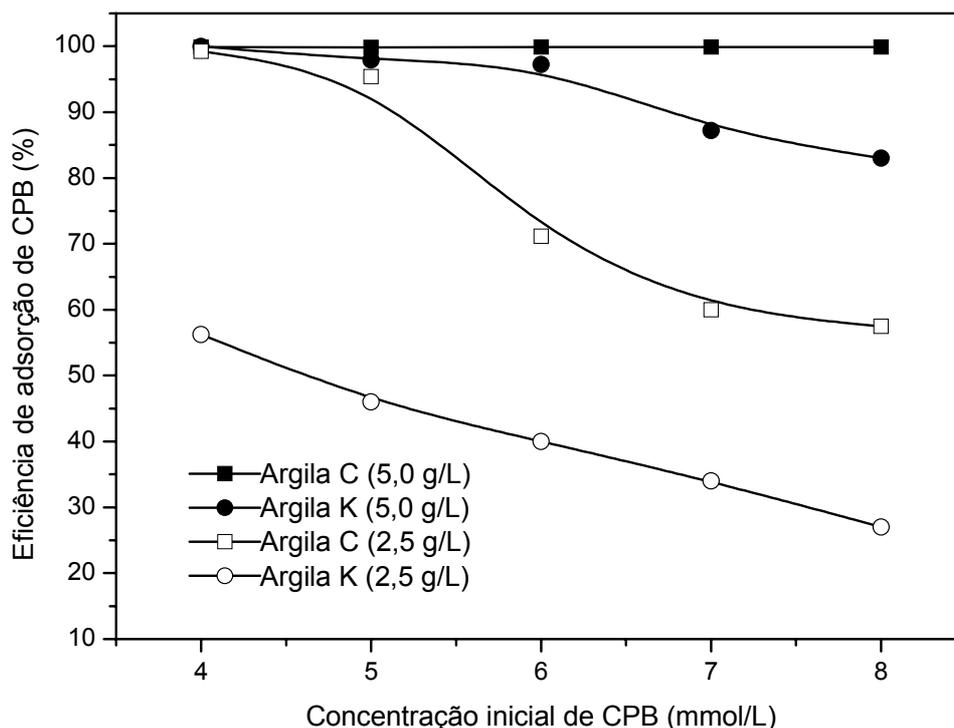


Figura IV.29 Variação da adsorção de surfatante CPB em função da concentração inicial para duas relações de massa de argila por volume : Argila C (2,5 g /L (□) e 5,0 g /L (■)), Argila K (2,5 g /L (○) e 5,0 g /L(●)), em pH=4,0 com um tempo de contato de 120 min a 25°C.

Os testes foram realizados na faixa de concentração de surfatante entre 4,0 e 8,0 mmol/L uma vez que os resultados de potencial zeta descritos anteriormente indicaram que abaixo de 4,0 mmol/L a Argila C em contato com CPB ainda não atinge o ponto isoelétrico. Os resultados da Figura IV.29 mostram que ao dobrar a massa de argila o ganho, em termos de eficiência de adsorção, de 5,0 mmol/L de CPB é mais significativo para a Argila K (50%) quando comparado ao ganho aproximado da Argila C (5%). Entre 4,0 e 5,0 mmol/L a adsorção foi bem próxima, em torno de 99%, para as duas argilas utilizando-se a relação 5,0 g/L.

Visando-se comparar as duas argilas em termos de adsorção de CPB e, além disso, comparar com a Argila K₀, que não sofreu o pré-tratamento descrito no item IV.1, agruparam-se os resultados de isotermas de adsorção na Figura IV.30. Os

resultados confirmam que a adsorção do CPB na Argila K é duas vezes maior do que a da Argila K₀ (Figura IV.30).

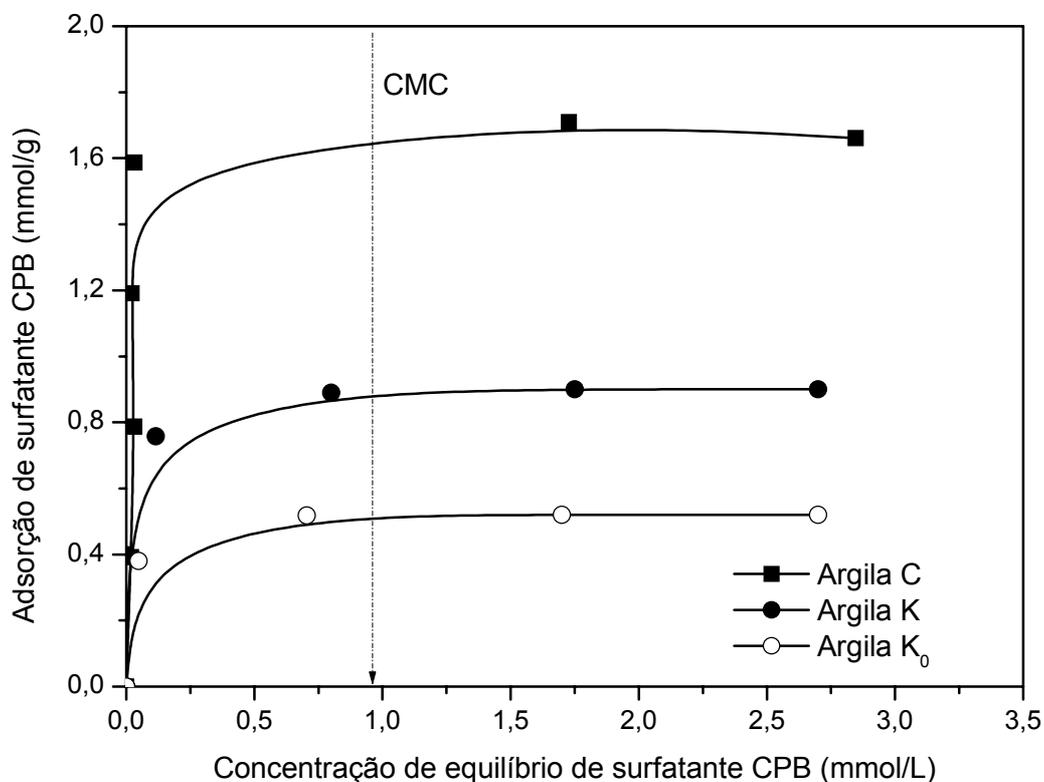


Figura IV.30 Adsorção de CPB em função da concentração de equilíbrio, utilizando-se Argila C (■), Argila K (●) e Argila K₀ (○) mantidas sob agitação em pH=4,0 a 25°C.

Os resultados confirmam que o pré-tratamento na argila fornecida contendo um elevado teor de matéria orgânica (Argila K₀) é válido e aumenta a eficiência de remoção do CPB. A seta na Figura IV.30 serve para indicar que o ponto em que o *plateau* é atingido é próximo ao valor da concentração micelar crítica encontrado na literatura para o surfatante CPB (0,7 mmol/L). Além disso, verifica-se que a adsorção de CPB na Argila C é o dobro da Argila K. Este resultado é consistente pois a Argila C possui maior capacidade de troca catiônica e área superficial.

IV.5- Ensaios de remoção de cromo hexavalente de água

IV.5.1- Influência do tempo de contato na adsorção do Cr(VI) na argila

A cinética de adsorção foi estudada partindo-se de uma solução de 50 mg/L de Cr(VI) para as argilas C e K, ambas modificadas por 5,0 mmol de CPB (Figuras IV.31 e IV.32). Verificou-se que nos primeiros 10 minutos ocorre um decréscimo muito rápido da concentração para as duas argilas. Após um período de 45 minutos, a concentração de Cr(VI) em solução permanece constante e o tempo de equilíbrio de adsorção é atingido em 90 minutos (Figura IV.31 e Figura IV.32).

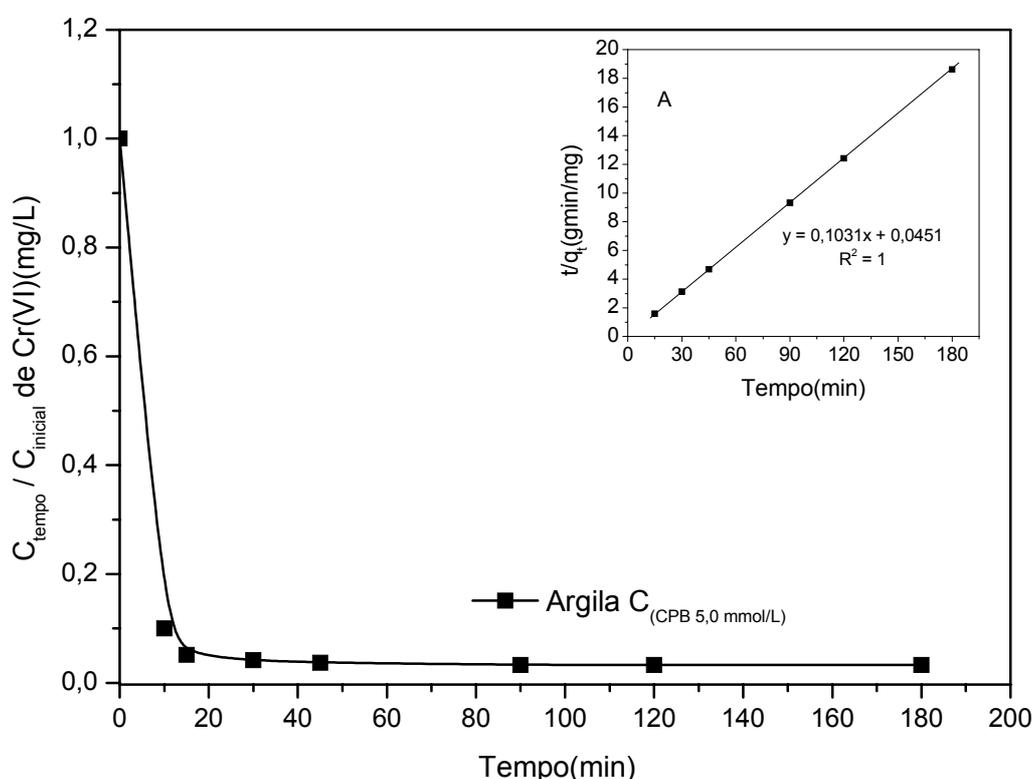


Figura IV.31 Variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo de contato da Argila C modificada por 5,0 mmol/L de CPB. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (A). Concentração inicial de Cr(VI) (50 mg/L), pH=6,0, (5g/L) a 25°C.

Os estudos cinéticos revelaram que o modelo de pseudo-segunda ordem fornece um bom ajuste dos dados obtidos para as duas argilas. Os gráficos de t/q_t

versus t , do modelo estão representados nas Figuras IV.31(A) e IV.32 (A). As constantes mostradas na Tabela IV.6 foram calculadas utilizando-se os coeficientes angulares e lineares das retas dos gráficos descritos acima. Os coeficientes de correlação obtidos foram os mesmos para as duas argilas modificadas e mostram que os dados adequam-se ao modelo. No entanto, a constante de velocidade K_2 foi maior para a Argila K do que para a Argila C.

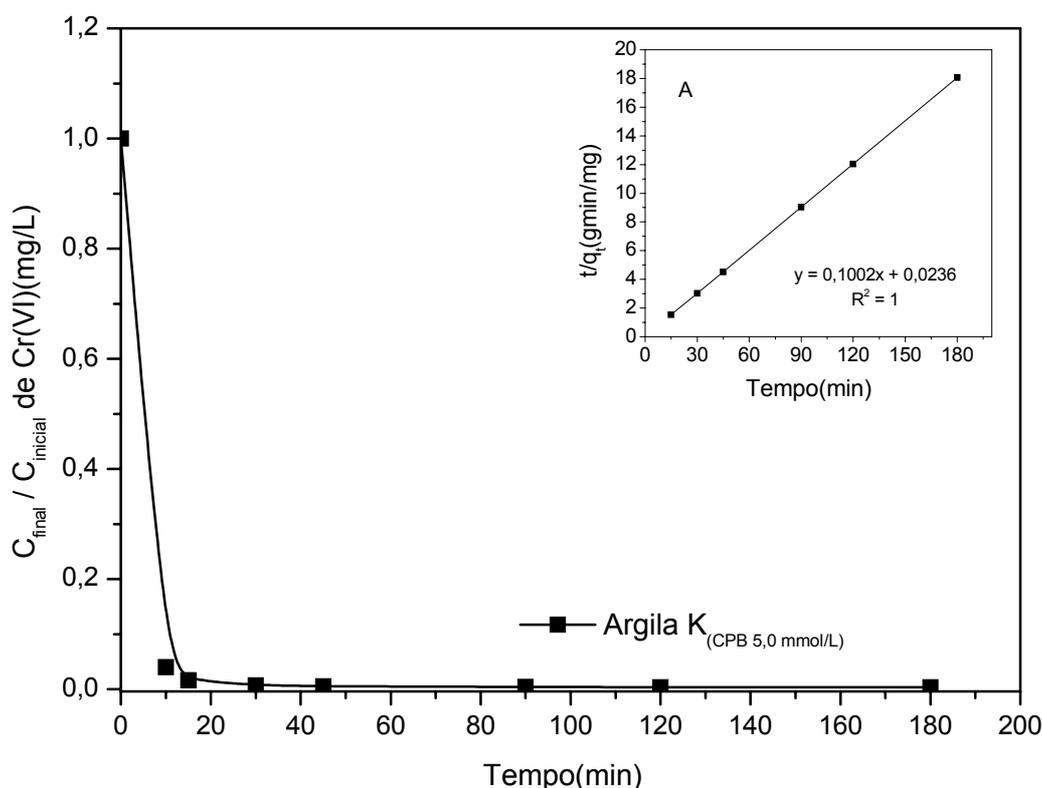


Figura IV.32 Variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo de contato da Argila K modificada por 5,0 mmol/L de CPB. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (A). Concentração inicial de Cr(VI) (50 mg/L), (5g/L), pH=6,0, a 25°C.

Os dados não adequaram-se ao modelo de pseudo-primeira ordem pois os valores dos coeficientes de correlação obtidos foram em torno 0,6. Portanto, optou-se por não mostrar os gráficos correspondentes.

Tabela IV.6 Parâmetros cinéticos das Argilas C e K modificadas por 5,0 mmol/L de CPB referente aos resultados da Figura IV.34 (A) e IV.35 (A).

Amostra	Pseudo-segunda ordem			
	q_{exp}	q_{calc}	K_2	R^2
	(mg/g)	(mg/g)	(g/mg min)	
Argila C _(CPB 5,0mmol/L)	9,668	9,69	0,236	1
Argila K _(CPB 5,0mmol/L)	9,965	9,98	0,425	1

IV.5.2- Influência do pH na adsorção do Cr(VI)

A influência do pH na adsorção do Cr(VI) foi estudada variando-se o pH das soluções na faixa entre 2 e 10. Nas Figuras IV.33 e IV.34 observa-se uma elevada remoção do Cr(VI) pelas argilas modificadas, na faixa de pH entre 2,0 e 6,0. No entanto, quando utilizada a argila sem modificação, a remoção foi praticamente nula (Figura IV.34). O processo pode ser considerado altamente eficiente com remoção em torno de 99,5 % do Cr(VI).

Os resultados obtidos na Figura IV.33 estão de acordo com os obtidos para os de potencial zeta uma vez que a adsorção foi maior para a argila que apresenta cargas mais positivas. De acordo com os resultados apresentados na Figura IV.33 , a Argila C modificada com 10,0 mmol/L de CPB é mais eficiente do que a modificada por 5,0 mmol/L para pH acima de 4,0.

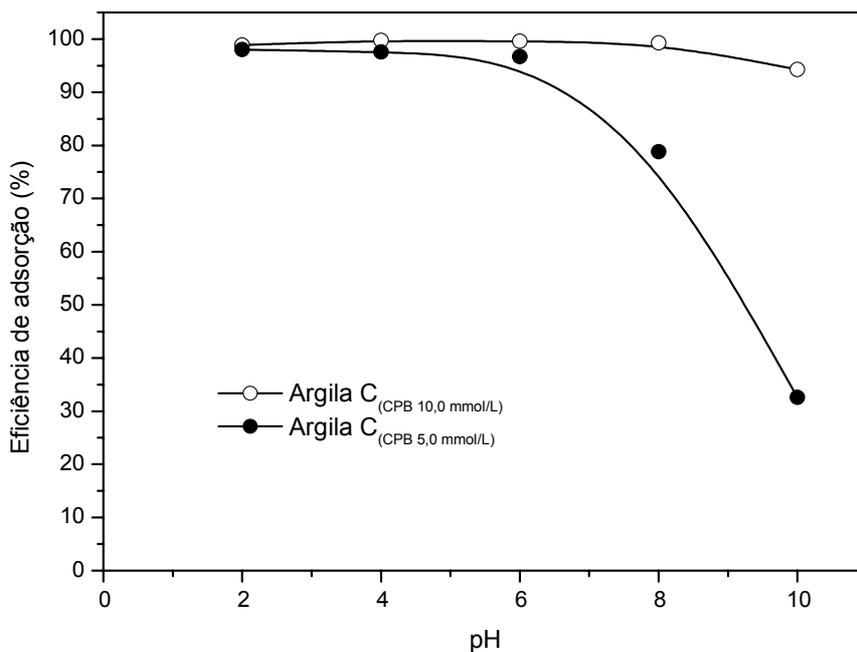


Figura IV.33 Variação da adsorção de Cr(VI) na Argila C modificada por 5,0 mmol/L (●) e 10,0 mmol/L(○) de CPB em função do pH, a 25°C, com um tempo de contato de 180 min, utilizando-se 5g/L e partindo-se de concentração inicial de Cr(VI) de 50 mg/L.

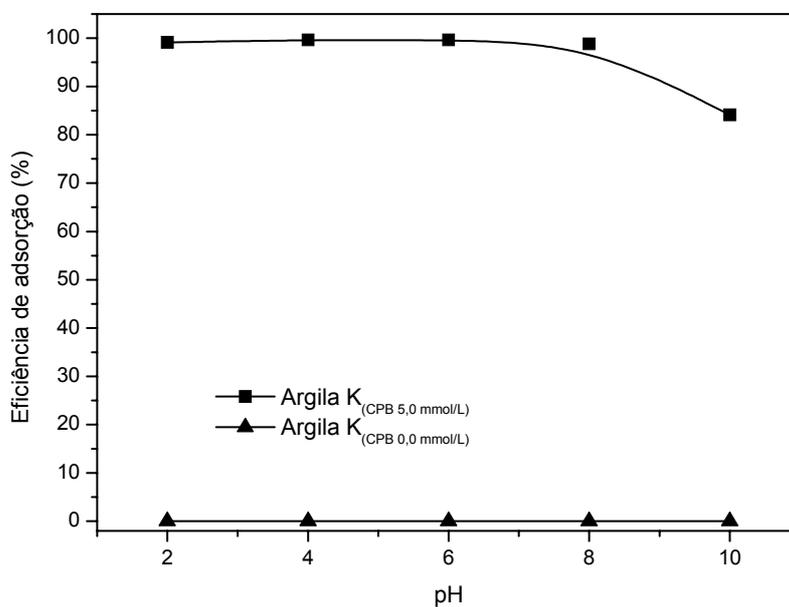


Figura IV.34 Variação da adsorção de Cr(VI) na Argila K modificada por 0,0 mmol/L (▲) e 5,0 mmol/L(■) de CPB em função do pH, a 25°C, com um tempo de contato de 180 min, utilizando-se 5g/L e partindo-se de concentração inicial de Cr(VI) de 50 mg/L.

De acordo com os resultados obtidos no Item IV.3.1, a Argila K modificada por CPB apresenta potencial zeta mais positivo do que a Argila C em pH=8,0 (Figura IV.24 e Figura IV.25) e comparando-se as Figura IV.33 com a Figura IV. 34 observa-se que a Argila K apresenta uma eficiência de remoção do Cr(VI) mais elevada do que a Argila C, em pH=8,0, ambas modificadas com 5,0 mmol/L de CPB.

IV.5.3- Influência da massa de argila modificada na adsorção do Cr(VI)

Com o objetivo de controlar a relação entre massa de argila modificada e o volume da solução de poluente foram realizados ensaios para a faixa de 1,0 a 7,0 g/L, partindo-se de uma solução de 50 mg/L de Cr(VI). Nas Figuras IV.35 a IV.37, estão apresentados os resultados dos ensaios de adsorção, obtidos com variação da massa de argila que foi modificada pelo surfatante CPB.

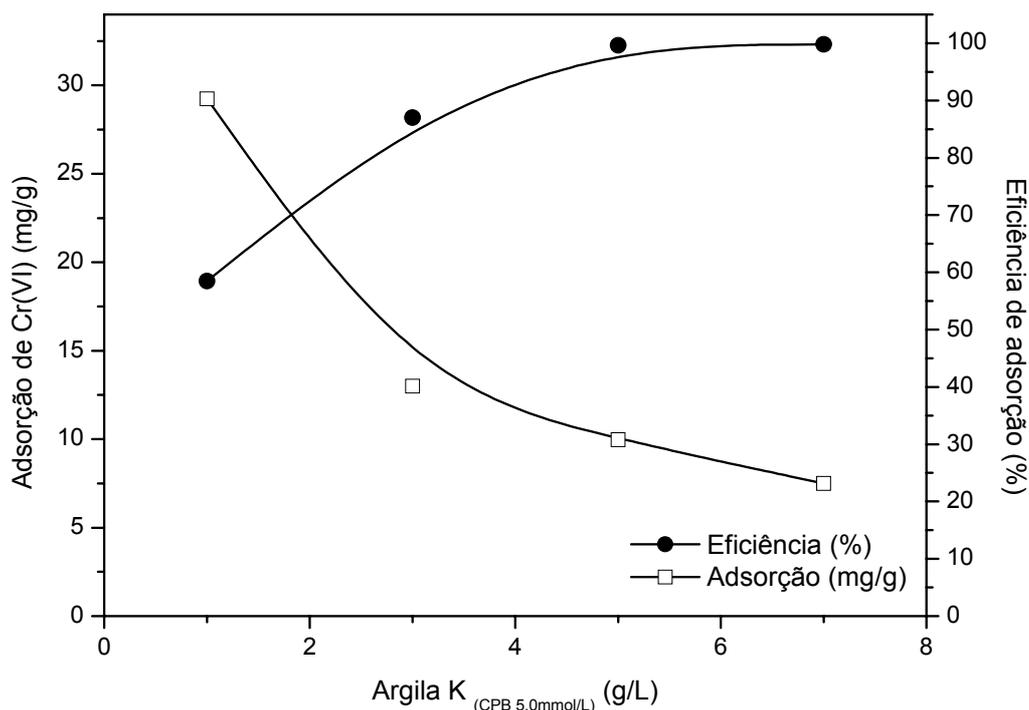


Figura IV.35 Influência da massa de Argila K modificada por 5,0 mmol/L de CPB na remoção de Cr(VI); concentração inicial (50 mg/L), pH =6,0, tempo de contato 180 min.

De maneira geral, observa-se que a eficiência de remoção (%) aumenta e atinge o equilíbrio enquanto a capacidade de adsorção (mg/g) diminui com o aumento da massa de argila.

O equilíbrio é atingido para a relação, massa de argila por litro de solução Cr(VI), de 5 g/L para os testes realizados com a Argila K modificada (Figura IV.35). Comparando-se a Figura IV.35 com a IV.36 é possível notar que neste ponto (5g/L) a remoção de Cr(VI) é maior quando utilizada a Argila K modificada por 5,0 mmol/L de CPB (cerca de 9,96 mg/g e 99,65%) do que 10,0 mmol/L de CPB (9,35 mg/g e 93,51%).

A remoção de Cr(VI) alcançada pela Argila C modificada por CPB 10,0 mmol/L (Figura IV.37) é mais elevada do que aquela obtida para a Argila K modificada nas mesmas condições, para toda faixa estudada (Figura IV.36).

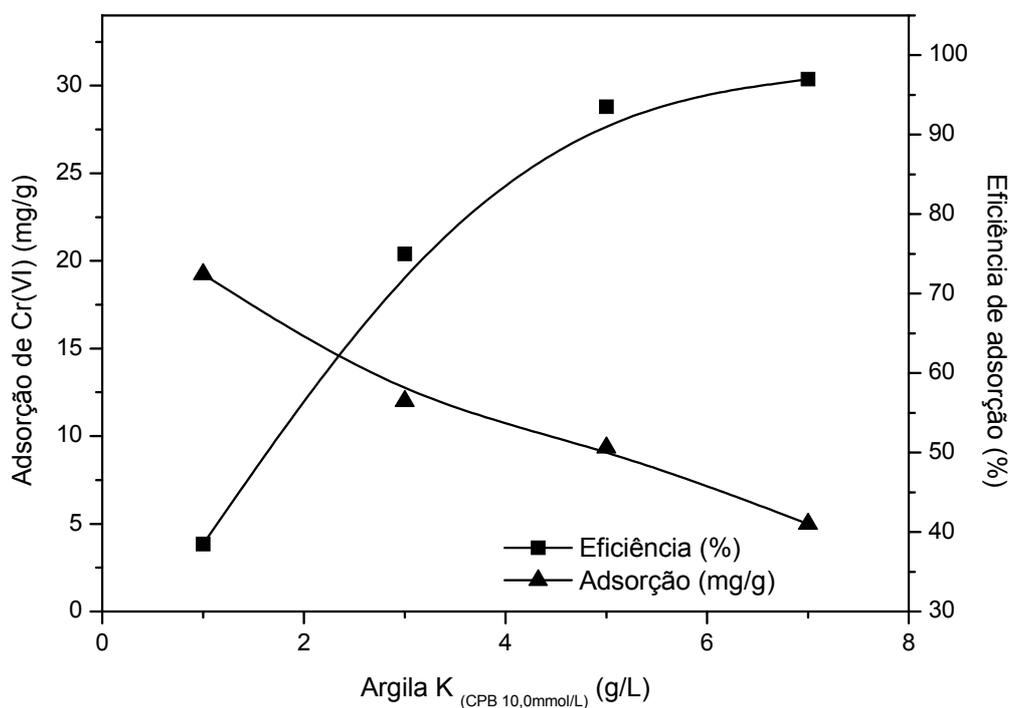


Figura IV.36 Influência da massa de Argila K modificada por 10,0 mmol/L de CPB na remoção de Cr(VI); concentração inicial (50 mg/L), pH=6,0 e tempo de contato 180 min.

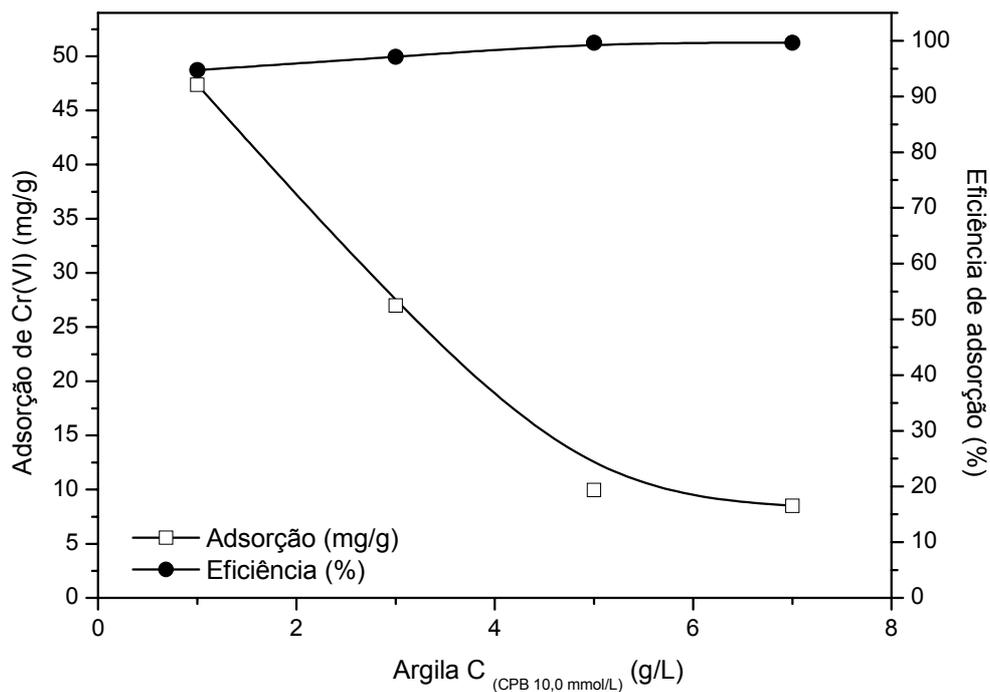


Figura IV.37 Influência da massa de Argila C modificada por 10,0 mmol/L de CPB na remoção de Cr(VI); concentração inicial (50 mg/L), pH=6,0 e tempo de contato 180 min.

IV.5.4- Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas após serem determinadas as condições como tempo, pH, razão de massa/ volume de solução. O formato das isotermas pode ajudar a esclarecer os mecanismos de adsorção. As isotermas obtidas são do tipo L segundo a classificação de Giles (GILES *et al.*, 1974) (Figuras IV.38 a IV.41). Segundo a classificação, a isoterma do tipo L indica que existe a formação de uma monocamada na superfície e na medida em que os sítios são preenchidos torna-se mais difícil para o adsorvato encontrar um sítio vazio.

Nestas condições as isotermas foram traçadas e os dados experimentais ajustados de acordo com a equação da isoterma de Langmuir linearizada:

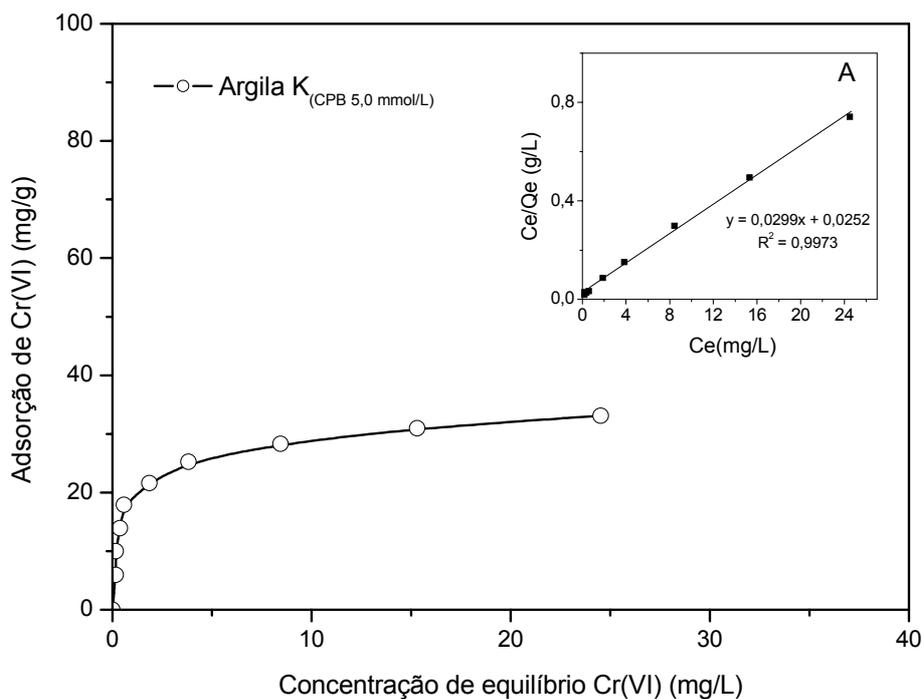


Figura IV.38 Isotherma de adsorção do Cr(VI) na Argila K modificada por 5,0 mmol/L de CPB. Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C. Forma linearizada da isoterma de Langmuir (A).

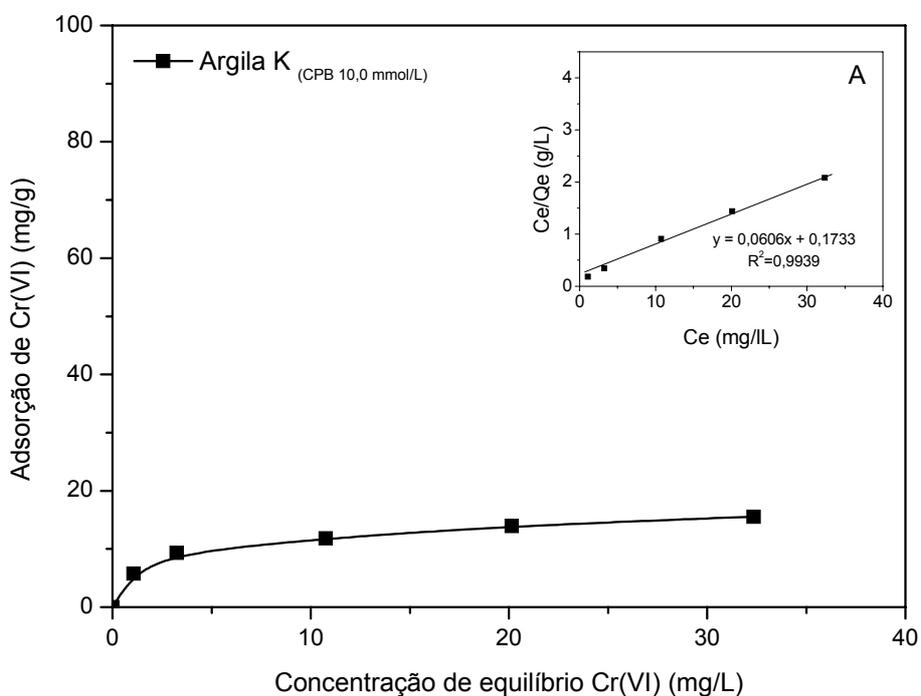


Figura IV.39 Isotherma de adsorção do Cr(VI) na Argila K modificada por 10,0 mmol/L de CPB. Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C. Forma linearizada da isoterma de Langmuir (A).

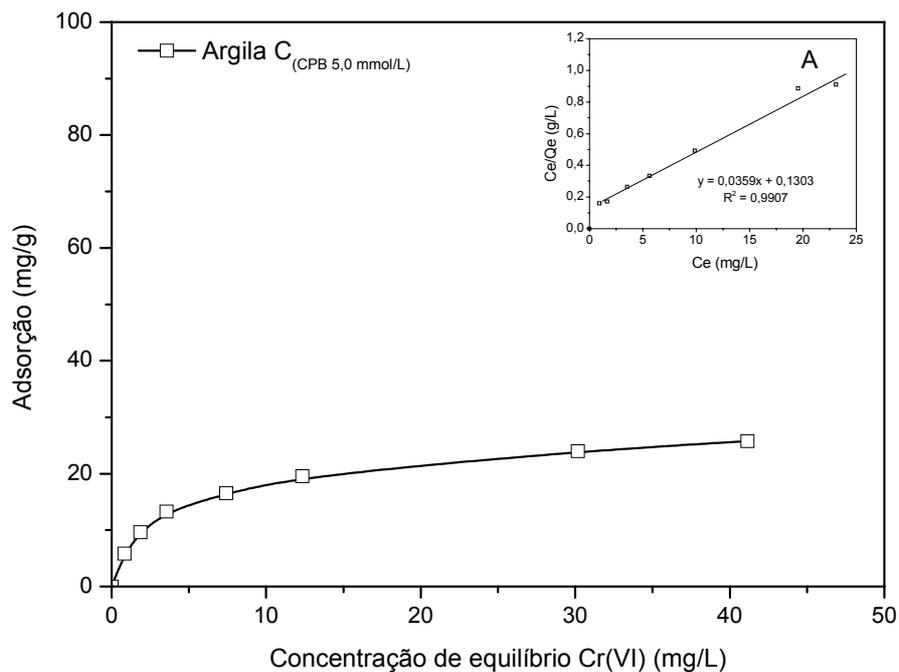


Figura IV.40 Isotherma de adsorção do Cr(VI) na Argila C modificada por 5,0 mmol/L de CPB. Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C. Forma linearizada da isoterma de Langmuir (A).

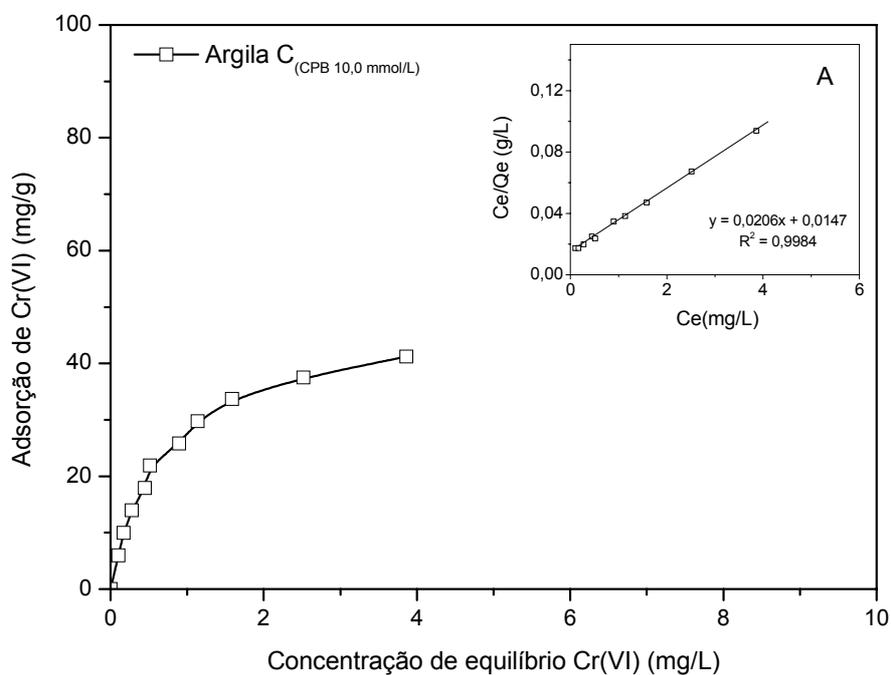


Figura IV.41 Isotherma de adsorção do Cr(VI) na Argila C modificada por 10,0 mmol/L de CPB. Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C. Forma linearizada da isoterma de Langmuir (A).

O valor do coeficiente de correlação, obtido a partir da forma linearizada da isoterma de adsorção do Cr (VI) na argila modificada, está representado junto à equação da reta nas Figuras IV.38(A), IV.39(A) e IV.40 (A) e IV.41 (A) .

Os resultados indicam que a adsorção obedece ao modelo de Langmuir pois o valor do coeficiente de correlação foi próximo da unidade. Além disso, o valor da capacidade de adsorção máxima calculado (q_{max} , mg/g) foi muito próximo ao valor obtido experimentalmente (q_{exp} , mg/g). Os resultados obtidos estão descritos na Tabela IV.7 e indicam que a Argila C modificada por CPB na concentração de 10,0 mmol/L apresentou a maior capacidade de adsorção e maior constante de Langmuir.

Tabela IV.7 Constantes de Langmuir para a adsorção do Cr(VI) nas argilas modificadas

Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção, q_{max} (mg/g)	Constante de Langmuir, K (L/mg)	Coeficiente de correlação, R^2
Argila C _(CPB 5,0mmol/L)	27,8	0,27	0,991
Argila C _(CPB 10,0mmol/L)	48,54	1,40	0,998
Argila K _(CPB 5,0mmol/L)	33,44	1,18	0,997
Argila K _(CPB 10,0mmol/L)	16,5	0,35	0,998

Os resultados não se adequaram bem ao modelo de Freundlich uma vez que o coeficiente de correlação obtido variou entre 0,851 e 0,974 para as mesmas argilas modificadas descritas na Tabela IV.7.

IV.5.5- Influência do tipo de surfatante modificador da argila na remoção de Cr(VI)

Visando-se comparar os surfatantes empregados no processo de modificação da argila e sua influência na remoção do Cr(VI), foram utilizados os mesmos surfatantes catiônicos mencionados no Item IV.3.1. O CTAB é um dos surfatantes mais empregados em estudos que utilizam argila modificada visando-se a remoção de poluentes da água, inclusive o Cr(VI). O TTAB foi utilizado visando-se à obtenção de dados para interpretação do mecanismo de adsorção do Cr(VI) na superfície da argila modificada.

Na Figura IV.42 verifica-se que argila modificada por TTAB apresentou uma capacidade de adsorção de aproximadamente dez vezes menor do que a modificada por CPB.

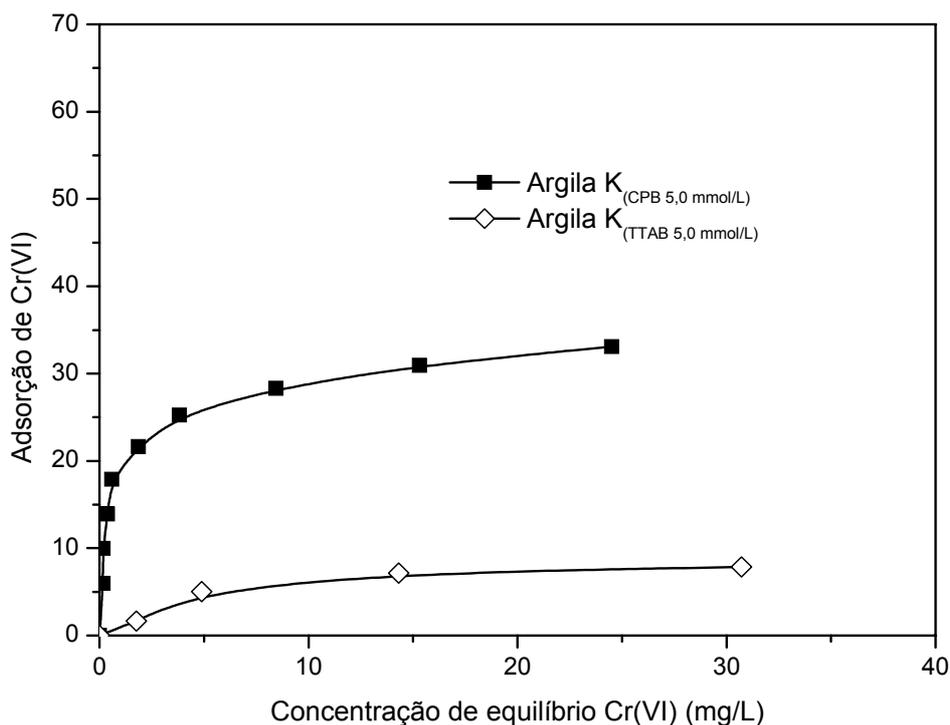


Figura IV.42 Variação da adsorção do Cr(VI) na Argila K modificada por 5,0 mmol/L de CPB (■) e deTTAB(◇). Condições: 180 min, 5g/L, e pH= 6,0 a 25 °C.

O mesmo pôde ser observado na Figura IV.43 quando utilizou-se a Argila C. Conclui-se que a remoção do Cr(VI) é muito sensível ao tipo de surfatante utilizado para modificar a argila. A diferença de número de carbonos na estrutura (2 carbonos) e valores de CMC distintos (0,7 mmol/L e 3,5 mmol/L) podem ser os fatores que geram a grande variação observada.

A Figura IV.43, também apresenta uma comparação entre a adsorção da argila modificada por CPB e por CTAB. No Item IV.2.4. observou-se uma maior adsorção do CPB na argila precursora em relação ao CTAB e este fato já indicava que esta diferença poderia influenciar na remoção de Cr(VI). Os resultados apresentados na Figura IV.43 confirmam a diferença na adsorção de Cr(VI) pois os valores obtidos para as argilas modificadas por 10,0 mmol/L de CTAB e CPB foram de 47,20 mg/L e 97,40 mg/L, respectivamente, na concentração de equilíbrio de 20 mg/L de Cr(VI).

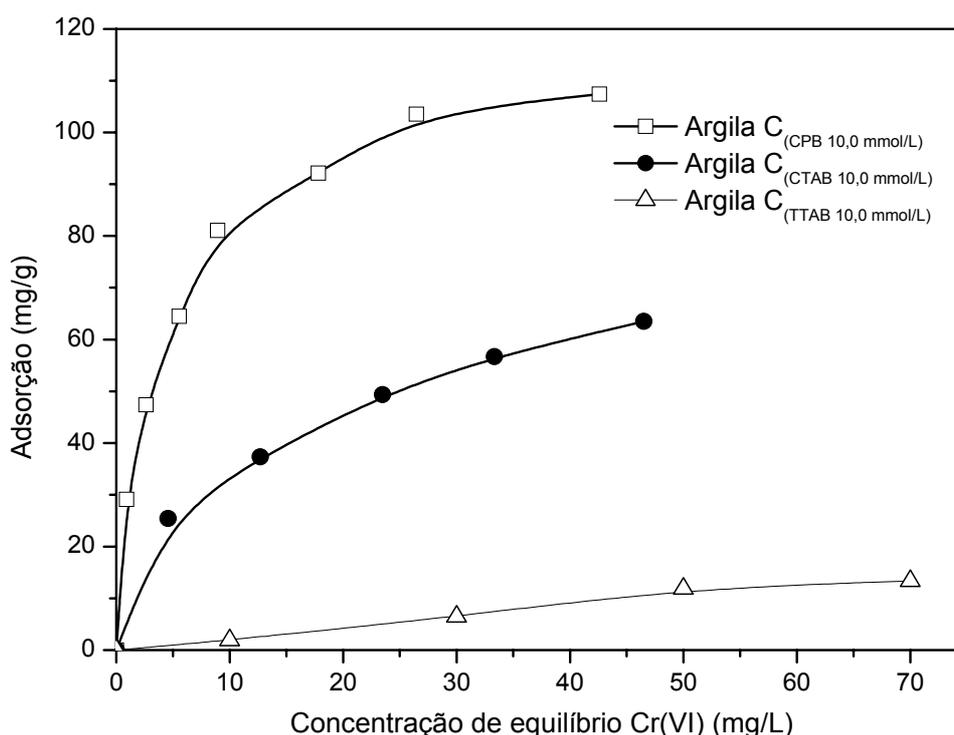


Figura IV.43 Variação da adsorção do Cr(VI) na Argila C modificada por 10,0 mmol/L de CPB(□), de CTAB (●) e de TTAB(Δ). Condições: 180 min, 1g/L, e pH= 6,0 a 25 °C.

IV.5.6- Comparação entre adsorventes

Uma comparação entre os adsorventes preparados neste trabalho e alguns disponíveis comercialmente foi feita visando-se, principalmente a um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na adsorção do Cr(VI). As condições utilizadas foram idênticas às utilizadas nas isotermas de adsorção do Item IV.5.4.

A alumina foi selecionada por tratar-se de um adsorvente que apresenta granulometria reduzida, área superficial elevada e, o mais importante, pelo fato de suas partículas serem carregadas positivamente em uma ampla faixa de pH. O potencial zeta da alumina foi investigado para as condições utilizadas nos ensaios apresentados (Figura IV.44) e apresentou um valor em torno de +70 mV em pH=6,0.

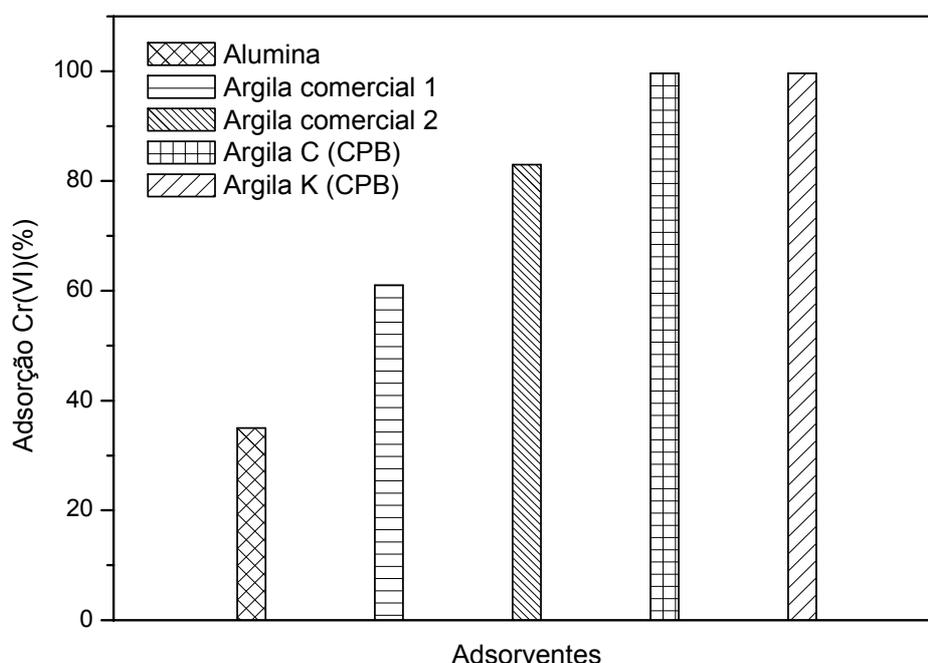


Figura IV.44 Variação da adsorção de Cr(VI) na superfície de diferentes adsorventes (comercialmente disponíveis e preparados em laboratório), a partir de uma solução contendo 50 mg/L de Cr(VI). Condições: pH=6,0, 5g/L, tempo de contato =180 min a 25°C.

Este valor é mais elevado do que o da Argila C e da Argila K, modificadas por CPB, os quais apresentaram valores de +60 mV e +45 mV, respectivamente, obtidos

no Item IV.3.1. Entretanto, observa-se na Figura IV.44 que a alumina apresentou a menor eficiência de remoção, em torno de 35%. Portanto, o potencial zeta de um adsorvente não é o único parâmetro que deve ser levado em consideração na adsorção de Cr(VI) da água.

Utilizou-se, também, as argilas modificadas por substâncias orgânicas que estão disponíveis comercialmente. Estas foram testadas nas mesmas condições e mostraram-se mais eficientes para remover Cr(VI) do que a alumina. A argila comercial 1 (Cloisite 20 A) possui uma semelhança grande com a Argila C (CPB) produzida neste trabalho, pois ambas são preparadas a partir da mesma argila. No entanto, existe diferença na eficiência de remoção de Cr(VI), pois a comercial remove apenas 65% e as preparadas neste trabalho (Argila C e Argila K (CPB)), em torno de 99,5% (Figura IV.44).

A argila comercial 2 (ARS-60) é uma argila modificada pelo mesmo material orgânico da argila comercial 1 (Cloisite 20A) e apresenta uma eficiência de 85% para as mesmas condições (Figura IV.44).

V- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1- Caracterização das argilas modificadas por surfatantes

A partir dos difratogramas obtidos, os valores para o espaçamento interlamelar das argilas foram calculados antes de sua modificação e o resultado foi de, aproximadamente 12,3Å, para as duas argilas (Figura IV.2). Este valor é típico de uma montmorilonita sódica segundo MURRAY (2007).

A intercalação dos sais quaternários de amônio nos espaços interlamelares da argila foi evidenciada com o deslocamento dos picos para a esquerda nas Figuras IV.3 e IV.4 e tal fenômeno acarretou um aumento no espaçamento interlamelar da argila. A Argila C modificada por CPB apresentou um aumento no espaçamento maior do que a Argila K modificada nas mesmas condições (Tabela V.1).

Tabela V.1 Resumo dos resultados obtidos nos difratogramas das Figuras IV.3 a IV.6.

Amostra	Espaçamento interlamelar (Å)	Amostra	Espaçamento interlamelar (Å)
Argila C _(CPB 5,0 mmol/L)	18,16	Argila K _(CPB 5,0 mmol/L)	17,46
Argila C _(CPB 10,0 mmol/L)	20,50	Argila K _(CPB 10,0 mmol/L)	17,67
Argila C _(TTAB 10,0 mmol/L)	18,07	Argila K _(TTAB 5,0 mmol/L)	14,44
Argila C _(CTAB 10,0 mmol/L)	20,42	Argila K _(CTAB 5,0 mmol/L)	17,24

A Argila C possui aproximadamente o dobro da capacidade de troca catiônica da Argila K e os resultados indicam que isto pode ser um dos motivos pelo qual a argila adsorve mais surfatante. Portanto, é provável que remova mais poluente da solução conforme os dados comparativos descritos na Tabela II.5.

Os resultados confirmam a hipótese de que os três tipos de surfatantes utilizados foram intercalados nos espaços lamelares da argila (Figura IV.5 e IV.6). Observa-se também que a técnica é sensível ao tamanho da cadeia alquílica do

surfatante, pois o TTAB possui 2 carbonos a menos do que o CTAB e CPB e os resultados descritos na Tabela V.1 mostram que o TTAB apresenta o menor valor de espaçamento. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de LEE *et al.* (2004).

Um espaçamento interlamelar de 18 Å é necessário para garantir que as moléculas de surfatante formem uma estrutura de bicamada na superfície da argila, segundo LAGALY e DEKANY (2005). Portanto, de acordo com os resultados obtidos nos testes de difração de raios-X que foram resumidos na Tabela V.1, as únicas argilas modificadas a ter formado em sua estrutura uma bicamada seriam as feitas a partir da argila precursora C para todos os surfatantes utilizados. As argilas após serem modificadas apresentaram espaçamentos interlamelares que variaram entre 18,07 e 20,50 Å. Os resultados indicam que na Argila K modificada por CPB e CTAB, estes formam uma estrutura em transição entre monocamada e bicamada (BONCZEK *et al.*, 2002).

Os espaçamentos obtidos para as argilas modificadas por CPB foram um pouco maiores do que com o uso do CTAB (Tabela V.1). No caso da Argila K modificada por 5,0 mmol/L de surfatante, a diferença foi de 0,22 Å. O mesmo foi observado por POSPÍSIL *et al.* (2001), mas a diferença foi mais significativa de 2,59 Å. Portanto, o tipo de grupamento polar do surfatante utilizado influencia o valor do espaçamento interlamelar obtido após a modificação da montmorilonita.

A curva de distribuição percentual do tamanho de partículas da Argila K antes e após sua modificação por CPB (Figura IV.8 (A) e (B)) apresentou um comportamento parecido com o das curvas obtidas por YILDIZ *et al.* (2004) e também o desaparecimento de partículas menores do que 1 µm observado por eles. No entanto, para os resultados obtidos para a Argila C foi verificada uma maior polidispersidade (Figura IV.7). Logo, seu comportamento foi um pouco diferente daquele obtido para a Argila K e isto revela possíveis diferenças entre os dois tipos de montmorilonitas utilizadas.

As duas argilas, C e K, tiveram seu diâmetro médio de partículas aumentado após sua modificação com surfatante, conforme os resultados descritos na Tabela IV.2. e estão de acordo como os obtidos por KOZAK e DOMKA (2004).

É importante assinalar que a Argila C teve o seu diâmetro médio de partículas (d_{50}) aumentado em aproximadamente 20 vezes enquanto que a Argila K apenas 3 vezes. Isto pode ter ocorrido pela maior adsorção do surfatante na Argila C como indicaram os resultados de difração de raios-X descritos acima e pelo fato de que mais aglomerados estão presentes quando a Argila C está em contato com a solução de surfatante. Tal fato foi observado visualmente nos testes de preparação das organoargilas.

Na Figura IV.11, os resultados de absorvância obtidos para a Argila C indicam que é provável que o valor nunca se aproxime de zero com o aumento do tempo como ocorreu para a Argila K modificada IV.12. Este resultado está de acordo com os resultados mostrados na Figura IV. 7(A) que revelam muitas partículas com tamanho reduzido, abaixo de $1\mu\text{m}$ para a Argila C o mesmo não foi observado para a Argila K Figura IV. 8(A). A absorvância da Argila C modificada por CPB atinge o patamar em 10 min e no trabalho de YANG *et al.* (2002) este valor é de 60 min para a argila modificada por CTAB, ambos com o valor final da absorvância próximo de zero.

As curvas obtidas na Figura IV.12, para a Argila K, estão praticamente sobrepostas e para a Argila C isto não ocorre (Figura IV.11). Tal fenômeno pode ser atribuído ao fato do tamanho de partículas da Argila K antes e após a modificação ter sofrido um aumento de apenas 3 vezes enquanto que para a Argila C este aumento foi de 20 vezes. Além disso, pela comparação das Figuras IV.11 e IV.12, verifica-se que o tempo de sedimentação para a Argila C modificada ($d_{50}=40,2\ \mu\text{m}$) é menor do que o da Argila K ($d_{50}=27,9\ \mu\text{m}$), 10 min e 90 min, respectivamente, conforme era esperado pela diferença entre os valores de d_{50} . A aplicação prática destes resultados é de que a posterior adsorção do poluente nestas argilas deve manter ou até diminuir um pouco o

tempo de sedimentação segundo os resultados de YANG *et al.* (2002) e isto reduz custos na etapa de separação sólido-líquido do efluente da água.

Por meio de espectroscopia na região do infravermelho confirmou-se a presença de cátions quaternários após a modificação das argilas devido à presença dos grupos característicos CH₂ e CH₃ (Figura IV.13 a IV.17).

As principais bandas observadas no espectro FTIR das montmorilonitas modificadas pelo contato com os surfatantes CPB e CTAB nas Figuras IV.13, IV.14 e IV.16 estão de acordo com as obtidas na literatura na faixa de 2800-3000 cm⁻¹ (PRAUS *et al.*, 2006). As bandas de absorção observadas no espectro da Argila K modificada na Figura IV.16 em 2853 cm⁻¹ (vibração do estiramento simétrico do CH₂) e 2926 cm⁻¹ (vibração de estiramento assimétrico do CH₂) estão próximas aos valores encontrados por WANG *et al.* (2004) que também utilizaram o surfatante CTAB e montmorilonita, de 2850 e 2918 cm⁻¹,

Na Figura IV.17, a influência do tipo de surfatante utilizado pôde ser verificada, sendo a absorbância nos picos característicos da argila modificada com CPB maior em relação a CTAB. Portanto, a adsorção do surfatante catiônico CPB foi maior na argila em relação a do CTAB. Este resultado está de acordo com o trabalho de PRAUS *et al.* (2006) que apresenta a diferença da adsorção desses dois surfatantes na montmorilonita. Os pesquisadores constataram pela correlação entre a isoterma de adsorção obtida e os ensaios de espectroscopia no infravermelho que o surfatante CPB adsorve mais na argila do que o CTAB para concentrações acima da CMC. A explicação para tal fenômeno consiste do fato de que o CTAB é adsorvido na argila por forças eletrostáticas devido às reações estequiométricas de troca iônica e o CPB é adsorvido por outras forças além destas. Tais forças são interações dos dois anéis de piridina que são vizinhos (PRAUS *et al.*, 2006).

Todos esses resultados discutidos acima contribuíram para a escolha do surfatante CPB como modificador da montmorilonita a ser utilizada como referência.

As argilas foram comparadas por análise termogravimétrica antes e após sua modificação e diferenças significativas foram obtidas. Este fato foi verificado também no trabalho de ATIA (2008) que utilizou o mesmo surfatante CPB. De acordo com os cálculos feitos a partir dos resultados obtidos nas curvas de TGA representadas nas Figuras IV.18 e IV.19, a Argila K apresentou menor teor de substâncias orgânicas do que a C. Este resultado sugere que mais surfatante CPB adsorveu na superfície da Argila C, uma diferença de aproximadamente 5%. MARRAS *et al.* (2007) fizeram análise termogravimétrica da mesma Argila C antes e após a sua modificação com surfatante CTAB e os resultados assemelham-se aos obtidos na Figura IV.18.

As curvas de DTA das organoargilas apresentaram um comportamento diferente das curvas das argilas precursoras do pico referente à perda de água livre. Nos detalhes das Figuras IV.18 e IV.19, os picos da organoargila mostraram-se menos intensos do que o da argila precursora devido à menor quantidade de água presente na argila após sua modificação. Tal fato evidencia o caráter hidrofóbico das organoargilas.

Os ensaios de MEV estão de acordo com os de WANG e WANG (2008) que confirmaram a presença de numerosas cavidades na superfície das argilas modificadas. Portanto, uma possível penetração do poluente pode ocorrer nas galerias formadas aumentando assim a eficiência de adsorção. O fato das forças de repulsão entre as partículas de argila diminuir devido à redução de suas cargas negativas pela adição do surfatante acarreta a formação de aglomerados observada segundo (MARRAS *et al.*, 2007).

Os resultados descritos acima sugerem que a Argila C apresenta maior afinidade pelos surfatantes do que a Argila K e isto pode ser devido à maior área superficial da Argila C conforme resultados apresentados na Tabela IV.3. No entanto, quando modificadas ambas as argilas apresentaram áreas menores. A área foi reduzida de 26,6 para 8,5 m²/g para a Argila C modificada por 5,0 mmol/L de CPB e

este resultado está de acordo com a maioria dos trabalhos publicados citados na Tabela II.2. As argilas modificadas apresentaram praticamente os mesmos valores de área superficial conforme mostrado na Tabela IV.3. Portanto, a influência da área superficial não deve ser significativa quando comparada a adsorção de Cr(VI) na Argila C e na Argila K, modificadas com 5,0 mmol/L de surfatante.

V.2- Análise das propriedades de superfície

Os resultados de potencial zeta (Figura IV.22 e IV.23) mostraram que, ao variar-se o tamanho da cadeia, o comportamento das curvas dos surfatantes é semelhante e concordam com os resultados de BATE e BURNS (2010). Observa-se também pela Figura IV.22 que existem três regiões distintas I, II e III. As regiões sugerem que diferentes mecanismos de adsorção de surfatante estejam ocorrendo na superfície da argila. A região I corresponde à faixa de concentração de surfatante na qual a adsorção é controlada por interações eletrostáticas. Nas regiões II e III, as interações devem estar acontecendo por forças de van der Waals entre as cadeias do surfatante devido ao aumento de sua concentração em solução. Este fenômeno acarreta a formação de hemi-micelas que são aglomerados de íons do surfatante na superfície do sólido.

Na Figura IV.24, o resultado obtido para a Argila C sem estar modificada por surfatante suporta a existência de cargas negativas, oriundas de substituições isomórficas, independentes do pH nas partículas de montmorilonita sódica na faixa de pH de 3,0 a 10,0. Tal comportamento também foi relatado por LUCKHAM e ROSSI (1999). Valores de potencial zeta negativos também foram obtidos para a Argila K na Figura IV.25.

Os resultados de potencial zeta foram de extrema importância para a escolha das melhores condições para preparar a argila a ser utilizada para remover o poluente. ATIA (2008) definiu qual a argila seria utilizada com base nos valores de mobilidade

eletroforética, porém, avaliaram apenas o efeito do aumento da concentração de surfatante e não do pH.

Os resultados apresentados na Figura IV.24 sugerem que a Argila C modificada com concentração de surfatante maior do que 5,0 mmol/L deve ser escolhida para ser utilizada nos ensaios de adsorção do poluente. Valores em torno de 2,5 mmol/L de surfatante utilizados para modificar a Argila C provavelmente não resultam em adsorventes que removam de maneira eficiente as espécies aniônicas do Cr(VI), pois as suas cargas são negativas para a faixa de pH de 4,0 a 10,0. Estes resultados certamente contribuem para a escolha de uma concentração ideal para modificar a argila em que o pH não irá influenciar a adsorção do poluente.

Na Tabela IV.5, o valor obtido para o potencial zeta da Argila C modificada de +60mV foi maior do que o obtido por WANG, *et al.*(2004), de +45 mV em pH=4,0. Entretanto, MARRAS *et al.* (2007) utilizaram a mesma Argila C e obtiveram um valor próximo a +55 mv em pH=4,0. Portanto, os resultados mostram que as organoargilas do presente estudo assemelham-se àquelas que foram preparadas em outros trabalhos.

As curvas de potencial zeta em função do surfatante, acima citadas, apresentaram comportamentos semelhantes para os diferentes tipos utilizados. Portanto, os ensaios de ângulo de contato em função do tipo de surfatante utilizado para modificar argila, representados na Figura IV.27, foram importantes para avaliar as diferenças entre as superfícies das argilas modificadas. Os resultados revelaram que a argila modificada por TTAB é menos hidrofóbica do que a modificada por CPB considerando os valores obtidos de ângulo de contato. A maior hidrofobicidade obtida para o CPB deve-se ao fato dele ser mais insolúvel do que o TTAB, portanto tende a adsorver-se mais na argila e as força de van der Waals são maiores devido ao maior tamanho da cadeia.

V.3- Ensaios de adsorção de surfatante

Avaliar o tempo necessário para que a adsorção do surfatante na argila atinja o equilíbrio foi fundamental, uma vez que existem na literatura diversos trabalhos que utilizam tempos muito diferentes entre si. Pode servir de exemplo o trabalho de KIM *et al.* (1995), pois utilizaram a mesma argila do tipo K, incluindo a etapa de purificação, e verificaram que o equilíbrio foi atingido somente após 6 horas para o surfatante (CTAB). No entanto, o equilíbrio foi atingido em torno de 20 min para a Argila C conforme mostrado na Figura IV.28 e este resultado está de acordo como o trabalho de OZTEKIN *et al.* (2002) quando utilizaram o mesmo surfatante CPB.

Os resultados obtidos na Figura IV.29 confirmam que a Argila C adsorve mais surfatante CPB do que a Argila K para uma concentração acima de 5,0 mmol/L, em torno de 100%.

Verifica-se na Figura IV.30 que aproximadamente 1,6 mmol/g de surfatante adsorveu na Argila C e isto representa algo em torno de 200% da sua capacidade de troca catiônica. O valor obtido é muito maior do que os apresentados na literatura resumidos na Tabela II.5 que variaram entre 0,2 e 0,52 mmol/g para a adsorção de CTAB na argila. Além disso, verifica-se que acima da concentração micelar crítica não há aumento na adsorção para as três argilas, ou seja, a adsorção de micelas na superfície da argila não ocorre. Tal fenômeno também foi observado nos trabalhos de PATZKÓ e DÉKÁNY(1993) e LI e BOWMAN (1998). O excesso de surfatante torna a superfície da argila menos hidrofóbica devido a formação de aglomerados de micelas e isto não é desejável. Portanto, as condições de modificação da argila devem ser otimizadas para que a adsorção posterior de poluente seja elevada.

V.4- Ensaios de remoção de cromo hexavalente

Os estudos de adsorção de Cr(VI) utilizando-se argila modificada por surfatante divergem em relação ao tempo que deve ser adotado para realizar os ensaios de equilíbrio. Por isso, fez-se necessário avaliar a dinâmica da adsorção. De acordo com os valores dos coeficientes de correlação obtidos na Tabela IV.6 para a forma linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem das Figuras IV.31(A) e IV.32(A) a adsorção do Cr(VI) na argila modificada por CPB é bem descrita pela equação de pseudo-segunda ordem. Além disso, o valor da capacidade de remoção obtida experimentalmente foi muito próximo do valor calculado pela equação para as duas argilas. Esses resultados estão de acordo como os obtidos por ATIA (2008) e AKAR *et al.*(2009). O fato de o modelo representar bem a cinética de adsorção sugere que a adsorção possa estar ocorrendo por quimissorção (HO e McKAY, 1998). Este processo de adsorção consiste na troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato.

Os resultados representados nas Figuras IV.33 e IV.34 mostram uma relação entre os resultados das Figuras IV.24 e IV.25, uma vez que a remoção de Cr(VI) sofreu menor influência da variação do pH quando as argilas apresentaram valores de potencial zeta mais positivos. Verificou-se que o valor do pH do meio só interferiu de maneira significativa na remoção do Cr(VI) para a Argila $C_{(CPB\ 5,0mmol/L)}$ pelo fato do valor de potencial zeta decrescer e atingir valor próximo de +10mV (Figura IV.24), em pH=9,0. Para estas condições a eficiência de adsorção foi de apenas 50% (Figura IV.33). Este fenômeno pode ser explicado pelo fato dos grupos superficiais da argila estarem parcialmente desprotonados e a superfície torna-se mais carregada negativamente, o que pode inibir a adsorção do Cr(VI). A competição entre os íons de Cr(VI) e íons hidróxido pode resultar em um decréscimo de adsorção de Cr(VI). Conclui-se pelos resultados obtidos que as medidas de potencial zeta podem ser usadas para indicar se a adsorção dos ânions do Cr(VI) será elevada.

Os resultados apresentados das Figuras IV.35 a IV.37 auxiliam na determinação das condições ótimas para se construírem as isotermas. Os resultados indicam que a Argila C adsorve mais Cr(VI) do que a Argila K para as condições utilizadas nos ensaios.

Os dados obtidos nas isotermas de adsorção de Cr(VI) apresentados das Figuras IV.38 a IV.41 ajustaram-se bem ao modelo de Langmuir apresentando um bom coeficiente de correlação ($>0,99$). Portanto, o sistema segue as proposições em que o modelo se baseia a como a influencia da homogeneidade da superfície na adsorção.

Verifica-se pela comparação entre os resultados representados nas Figuras IV.38 e IV.39 que a capacidade de adsorção na concentração de equilíbrio de 20 mg/L de Cr(VI) da Argila K modificada por CPB diminui de 30 mg/g para 12 mg/g com o aumento da concentração de 5,0 mmol/L para 10,0 mmol/L de CPB. Portanto, o aumento da concentração de surfatante utilizada para modificar a Argila K reduziu a remoção de Cr(VI). No entanto, o mesmo fenômeno não foi observado para a Argila C modificada por CPB nas mesmas condições, pois houve um aumento significativo na capacidade de adsorção para uma concentração de equilíbrio de 4 mg/L de Cr(VI), de 15 mg/g para 40 mg/g (Figuras IV.40 e IV.41).

Tal fato pode ser explicado pela possível formação de micelas uma vez que acima da concentração micelar crítica a Argila K não adsorve mais surfatante e além disso, adsorve menos do que a Argila C conforme mostrado na Figura IV.30.

A comparação entre as capacidades de adsorção utilizadas em diferentes estudos não é trivial, pois as condições experimentais utilizadas normalmente são diferentes. Uma comparação foi feita entre os resultados obtidos na presente tese para a remoção de Cr(VI) da água utilizando-se organoargila e alguns da literatura. Os resultados mais importantes foram resumidos na Tabela V.2 e mostram que a argila produzida na presente tese apresenta melhores resultados.

A capacidade de adsorção de Cr(VI) obtida por JACOBO-AZUARA (2006) para uma concentração de equilíbrio de 20 mg/L pode ser comparada com a obtida para a Argila K modificada por CPB da isoterma representada na Figura IV.38. A forma de preparo das organoargilas foi praticamente a mesma nos dois estudos e a relação de adsorvente por litro de solução de Cr(VI), o que torna a comparação viável. A diferença entre os resultados de adsorção pode ser atribuída ao tipo de argila utilizada como precursora e surfatante.

Tabela V.2 Comparação da adsorção de Cr (VI) para uma concentração de equilíbrio de 20 mg/L.

Argila	Surfatante	pH	Relação adsorvente/ poluente (g/L)	q _{max} (mg/g)	Referência
Bentonita	CTAB	4,0	5	2,16	JACOBO-AZUARA, 2006
Montmorilonita (Argila K)	CPB	6,0	5	32	Figura IV.38
Bentonita	CPB	6,0	1	35	ATIA, 2008
Montmorilonita (Argila C)	CPB	6,0	1	95	Figura IV. 43

As condições utilizadas na construção da isoterma da Figura IV.43 foram muito parecidas com o trabalho de ATIA (2008) inclusive o tipo de surfatante utilizado. No entanto, a remoção obtida foi muito maior do que a encontrada pelos pesquisadores, em torno de 60 mg/g de diferença. Devendo-se ao fato do material de partida ser diferente, apresentando uma área de 35,4m²/g um pouco maior do que a da Argila C mas a capacidade de troca catiônica de 0,47 mmol/g é aproximadamente metade da do valor.

Outro resultado importante mostrado na Figura IV.43 é que um dos surfatantes mais utilizados para modificar a argila, o CTAB, remove menos o Cr(VI) do que o CPB.

Este resultado está de acordo os estudos de GHIACI *et al.* (2004) que compararam os dois tipo de surfatantes para modificar zeólitas para remover Cr(VI) da água. O CPC foi escolhido como referência no trabalho do BEHSEN e RIEBE (2008) para remover outros tipos de poluentes aniônicos, depois de ter sido comparado ao CTAB.

Os três tipos de surfatantes que foram utilizados ajudam a explicar os mecanismos envolvidos na remoção de Cr(VI) da água utilizando-se organoargilas. No trabalho de LI *et al* (2002) é feita a comparação entre as argilas modificadas por surfatante CTAB e DTAB para remover o Cr(VI) da água. Ao usarem DTAB para remover o Cr(VI) sugeriram que o motivo pelo qual a adsorção é muito baixa deve-se ao fato de que a adsorção deste surfatante na argila faz com que uma estrutura do tipo monocamada se forme e, portanto, o contra-íon brometo não estaria presente inviabilizando a troca aniônica, principal mecanismo envolvido segundo os autores.

O surfatante TTAB não foi utilizado na literatura como modificador da argila para remover o Cr(VI), mas verificou-se na presente tese que, apesar da organoargila preparada a partir dele remover menos Cr(VI) (Figura IV.43) do que as outras, os resultados podem ajudar na interpretação dos mecanismos envolvidos. O TTAB possui somente 2 carbonos a mais na cadeia alquílica do que o DTAB. Os resultados de difração de raios-X, revelaram que o espaçamento interlamelar é de 18,07Å para a Argila C_(TTAB 10,0 mmol/L) (Tabela V.1). Portanto, a estrutura formada é do tipo bicamada, mas apesar disto, a adsorção foi muito baixa como mostrado na Figura IV.43, ou seja, outro mecanismo além da troca aniônica pode estar envolvido. Tal fato pode ser explicado pela análise dos resultados de ângulo de contato. A diferença entre a hidrofobicidade foi mais significativa quando comparadas às argilas modificadas por TTAB e CPB do que entre CTAB e CPB. Estes resultados estão relacionados com os de adsorção representados nas curvas da Figura IV.43. Portanto, os íons cromato podem estar interagindo com a organoargila hidrofóbica através de forças de van der

Waals. Este mecanismo também foi proposto por MAJDAN *et al.* (2005) que utilizaram outro tipo de metodologia para chegar a esta conclusão.

O resultado obtido na Figura IV.44 para a alumina sugere que a interação eletrostática não é o principal mecanismo envolvido na adsorção de Cr(VI) pois a alumina possui maior potencial zeta do que o das organoargilas preparadas na presente tese. No entanto, a adsorção do Cr(VI) na superfície da alumina foi de aproximadamente 60% a menos do que os resultados obtidos para as organoargilas. As argilas comercialmente disponíveis preparadas com um surfatante de cadeia alquílica maior do que o surfatante utilizado, CPB, não apresentaram melhores resultados do que as argilas preparadas no presente estudo. Isto indica que existe um limite para a contribuição do aumento da porção apolar do surfatante na remoção do Cr(VI) da água.

Conclui-se que o agente modificador da argila e as condições ótimas de preparo são fundamentais para o desempenho da adsorção e que as argilas preparadas neste trabalho são mais eficientes para remover Cr(VI) de água do que algumas comercialmente disponíveis testadas e as utilizadas em outros trabalhos. Além disso, o resultado obtido para a concentração residual de Cr(VI) em uma solução contendo inicialmente 50 mg/L de Cr(VI) foi de 0,17 mg/L. Este valor ainda está pouco acima daquele exigido pela resolução CONAMA 357/05 para descarte em águas superficiais, estipulado em 0,05 mg/L de Cr(VI). No entanto, para efluentes com concentração abaixo de 50 mg/L de Cr(VI) o processo é muito eficiente.

VI- CONCLUSÕES

- 1- A caracterização das argilas modificadas confirmou a intercalação dos surfatantes e a Argila C mostrou mais afinidade por estes do que a Argila K.
- 2- O surfatante brometo de cetil piridina (CPB) apresentou melhores resultados na etapa de caracterização das organoargilas e por esse motivo foi escolhido para modificar a argila nos ensaios de remoção de Cr(VI) da água.
- 3- Na maioria dos casos, o pH da solução não apresentou efeito tão significativo na adsorção de Cr (VI) como antecipado pela revisão da literatura. Tal fato revela que a determinação das condições ótimas de preparo da organoargila foi importante para a minimização do efeito do pH na remoção de Cr(VI).
- 4- De acordo com os resultados, a Argila C modificada por 10,0 mmol/L de CPB adsorve eficientemente, em torno de 99,5%, os ânions de Cr(VI) na faixa de pH de 2,0 a 8,0.
- 5- Os resultados de potencial zeta ajudaram na interpretação do mecanismo de adsorção de íons cromato nas argilas modificadas uma vez que a superfície é positiva na faixa de pH onde obteve-se maior remoção de Cr(VI).
- 6- O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi mais adequado do que o de primeira ordem para descrever a adsorção de Cr(VI) na argila modificada.
- 7- O modelo de Langmuir foi adequado para descrever a adsorção de Cr(VI) na Argila C e na Argila K, modificadas por CPB.

- 8- Após 180 min de adsorção, em pH 6,0, a concentração do Cr(VI) residual em solução está próxima dos limites estabelecidos pela resolução nº 357/2005 do CONAMA para uma concentração inicial de até 50mg/L.

- 9- A maior remoção de Cr (VI) pelas organoargilas preparadas na presente tese em relação às disponíveis comercialmente e às utilizadas na literatura, mostra que a metodologia empregada foi melhor para remover este tipo de poluente da água.

- 10- Portanto, os resultados revelam que o uso da argila modificada por surfatante, como adsorvente alternativo, para remover cromo hexavalente da água é promissor.

VII- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Avaliar a influência de outros íons metálicos presentes em efluentes industriais (por exemplo na indústria de galvanoplastia) como Cd (II), Cu(II), Ni e Zn na remoção do Cr(VI) pelas organoargilas.
- 2- Avaliar a eficiência de regeneração da argila modificada por surfatante após vários ciclos de adsorção e dessorção.
- 3- Realizar ensaios do tipo contínuo, em coluna, para verificar as propriedades de remoção.
- 4- Testar outros tipos de surfatantes modificadores da argila como, por exemplo, os surfatantes diméricos.

VIII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, John Wiley & Sons.

AKAR, S. T., YETIMOGLU, Y., GEDIKBEY, T., 2009, "Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification", *Desalination*, v. 244, pp. 97-108.

AKÇAY, G., AKÇAY, M., YURDAKOÇ, K., 2006, "The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, n. 2, pp.428-433.

ALTHER, G., 2005, "The Role of Organoclay in Water Cleanup", In: LEHR, J.H., KEELEY, J., vol. 1, *Water Encyclopedia: Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal*, New York, John Wiley and Sons Ltd., pp.771-781.

ALTHER, G., 2002, "Using organoclays to enhance carbon filtration", *Waste Management*, v.22, pp.507-513.

ABIQUIM, 2006, Anuário da Indústria Química Brasileira

ABIQUIM, 2008, Anuário da Indústria Química Brasileira

APHA, AWWA, WPLF, 1992, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edn. American Public Health Association, Washington D.C,

ARANHA, I. B., 2007, *Preparação, caracterização e propriedades das argilas organofílicas*, Tese de D.Sc., IQ, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, BRASIL.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 1996, Brasil, Água – Determinação de cromo hexavalente - Método colorimétrico da difenilcarbazida, NBR 13.738.

ATIA, A. A., FARAG, F. M., YOUSSEF, A. E. M., 2006, “Studies on the adsorption of dodecylbenzenesulfonate and cetylpyridinium bromide at liquid/air and bentonite/liquid interfaces”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 278, pp. 74-80.

ATIA, A. A., 2008, “Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite”, *Applied Clay Science*, v. 41, pp. 73-84.

ATKIN, R., CRAIG, V. S. J., WANLESS, E. J., *et al.*, 2003, “Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 103, pp. 219-304.

AZIZIAN, S., 2004, “Kinetic models of sorption: a theoretical analysis”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, pp. 47-52.

BABEL S., KURNIAWA T.A., 2003, “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, v.97, n.1-3, pp. 219-243

BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., OLIVEIRA, A. D., 2006, “Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of natural bentonite clay”, *Cerâmica*, v. 52, pp. 264-268.

BATE, B., BURNS, S. E., 2010, “Effect of total organic carbon content and structure on the electrokinetic behavior of organoclay suspensions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 343, pp. 58-64.

BEALL, G. W., 2003, "The use of organo-clays in water treatment", *Applied Clay Science*, v. 24, p.11-20.

BEHNSEN, J., RIEBE, B., 2008, "Anion selectivity of organobentonites", *Applied Geochemistry*, v. 23, pp. 2746-2752.

BHATTACHARYYA, K. G., SEN GUPTA, S., 2006, "Adsorption of chromium(VI) from water by clays", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, pp. 7232-7240.

BHATTACHARYYA, K. G., SEN GUPTA, S., 2008, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 140, pp. 114-131.

BONCZEK, J. L., HARRIS, W. G., NKEDI-KIZZA P., 2002, Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, v. 50, n. 1, pp. 11-17.

BRUM, M.C., CAPITANEO, J.L., OLIVEIRA, J.F., 2010, "Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite", *Minerals Engineering*, v. 23, n. 3, pp. 270-272

CABRAL, S. B., RODRIGUES, S. C. G., PEREIRA, K. R.O., *et al.*, 2009, "Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo", *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.3, pp. 21-28.

CARMODY, O., FROST, R., XI, Y., KOKOT, S., 2007, "Adsorption of hydrocarbons on organo-clays - Implications for oil spill remediation", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.305, pp.17-24.

CAVALCANTI, J. V. F. L., ABREU, C. A. M., SOBRINHO, M. A. M., *et al.*, 2009, "Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol", *Química Nova*, v.32, n.8, pp. 2051-2057.

CHEN, G. HAN, B., YAN, H., 1998, "Interaction of cationic surfactants with iron and sodium montmorillonite suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 201, pp. 158-163.

COELHO, A.C.V, SANTOS, P.S, SANTOS, H.S., 2007, "Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades", *Química Nova*, v.30 n.1, pp.146-152.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), 2008, *Relatório de qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2008*, São Paulo.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, *Ministério do Meio Ambiente*, Resolução 357/2005, Diário Oficial da União, Brasília/DF, 18/03/2005.

COONEY, D.O., 1999, *Adsorption design for wastewater treatment*, Boca Raton, Lewis Publishers.

DANA, J.D., 1959, *Dana's Manual of Mineralogy*, New York, John Wiley e Sons.

DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., HUNTER, R. J., *et al.*, 2007, "Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 309, pp. 194-224.

DULTZ, S., BORS, J., 2000, "Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite", *Applied Clay Science*, v. 16, pp. 15-29.

FRIPIAT, J. J., 1981, *Advanced techniques for clay mineral analysis*, Amsterdam, Elsevier.

FRITZEN, M. B., SOUZA, A. J., SILVA, T A.G., *et al.*, 2006, "Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, n. 2, pp. 465-471.

FUERSTENAU, D.W., URBINA, R.H., 1988, "Flotation Fundamentals". In: SOMASUNDARAM, P.MOUDGIL, B.M., (eds), *Reagents in Mineral.*, New York, Marcel Dekker.

GHIACI, M., KIA, R., ABBASPUR, A., *et al.*, 2004, "Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve", *Separation and Purification Technology*, v. 40, p.285-295.

GIESE R.F., van OSS, C.J., 2002, "Organophilicity and hydrophobicity of organo-clays". In: YARIV, S., CROSS, H., (eds), *Organo-clay complexes and interactions*, New York, Marcel Dekker.

GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A.,1974, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm.I.Theoretical", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.47,p.755-765.

GREENLAND D. J., QUIRK J. P., 1960, "Adsorption of 1-n-alkyl pyridinium bromides by montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, v.9 p.484-499 .

GRIM, R. E., 1953, *Clay Mineralogy*, New York, McGraw-Hill.

HAGGERTY, G. M., BOWMAN, R. S., 1994, "Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite", *Environmental Science Technology*, v. 28, pp. 452-458.

HE, H., FROST, R. L., BOSTROM, T., YUAN, P., DUONG, L., YANG, D., *et al.*, 2006, "Changes in the morphology of organoclays with HDTMA surfactant loading", *Applied Clay Science*, v. 31, pp. 262-271.

HE, H., MA, Y., ZHU, J., *et al.*, 2009, "Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration", *Applied Clay Science*, *in press*.

HO, Y.S., MCKAY, G., 1998, "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Trans IChem E*, v. 76, pp. 332–340.

HO, Y.S., MCKAY, G., 1999, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, v. 34, pp. 451–465.

HONG, H., JIANG, W.T., ZHANG, X. *et al.*, 2008, "Adsorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorita", *Applied Clay Science*, v. 42, pp.292-299.

ISÇI, S., USLU, Y. O., ECE, Ö. I., 2009, "The characterization of rheological, electrokinetical and structural properties of ODTABr/MMT and HDTABr/MMT organoclays", *Materials Characterization*, v. 60, pp. 432-436.

JACOBO-AZUARA, A., LEYVA-RAMOS, R., PADILLA-ORTEGA E., *et al.*, 2006, "Removal of toxic pollutants from aqueous solutions by adsorption onto an organobentonite", *Adsorption Science & Technology*, v. 24, n. 8 , pp.687-699.

JIANG, J. Q., ZENG, Z., 2003, "Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance", *Chemosphere*, v. 53, n. 1, pp. 53-62.

JORDAN, J., W., 1949, "Organophilic bentonites: Swelling in organic liquids", *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, v.53, n.2, pp.294-306.

JUANG, R. S., LIN, S. H., TSAO, K. H., 2002, "Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 254, pp. 234-241.

JUANG, R. S., LIN, S. H., TSAO, K. H., 2004, "Sorption of phenol from water in column system using surfactant-modified montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 269, pp. 46-52.

KAHR, G., MADSEN, F. T., 1995, "Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption", *Applied Clay Science*, v. 9, pp. 327-336.

KIM, Y. S., SONG, D. I., JEON, Y. W., CHOI, S. J., 1996, "Adsorption of organic phenols onto hexadecyltrimethylammonium-treated montmorillonite", *Separation Science and Technology*, v.31, n.20, pp.2815-2830.

KLUMPP, E., HEITMANN, H., SCHWUGER, M. J., 1993, "Synergistic effects between cationic surfactants and organic pollutants on clay materials", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 78, pp. 93-98.

KO, C. H., FAN, C., CHIANG, P. N., *et al.*, 2007, "p-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays", *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, n. 2, pp. 275-282.

KHEZAMI, L., CAPART, R., 2005, "Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies", *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, n. 1-3, pp. 223-231

KOZAK, M., DOMKA, L., 2004, "Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, pp.441-445.

KRISHNA, B. S., MURTY, D. S. R., JAI PRAKASH, B. S., 2000, "Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 229, n.1, pp. 230-236.

KRISHNA, B. S., MURTY, D. S. R., JAI PRAKASH, B. S., 2001, "Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate", *Applied Clay Science*, v. 20, n. 1-2, pp. 65-71.

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y. S., LO W. H. *et al.*, 2006, "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals", *Chemical Engineering Journal*, v. 118, pp. 83-98.

KWOLEK, T., HODOROWICZ, M., STADNICKA, K., *et al.*, 2003, "Adsorption isotherms of homologous alkyldimethylbenzylammonium bromides on sodium montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 264, pp. 14-19.

LAGALY, G., ZIESMER, S., 2003, "Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 100-102, pp. 105-128.

LAGALY, G., DÉKANY, I., 2005, "Adsorption on hydrophobized surfaces: Cluster and self-organization", *Advances in Colloid and Interfaces Science*, v. 114, pp. 189-204.

LANGIER-KUZNIAROWA, A., 2002, "Thermal analysis of organo-clay complexes". In: YARIV, S., CROSS, H., (eds), *Organo-clay complexes and interactions*, New York, Marcel Dekker.

LEE, S. Y., KIM, S. J., CHUNG, S. Y., *et al.*, 2004, "Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays", *Chemosphere*, v. 55, pp. 781-785.

LEE, S. Y., CHO, W. J., HAHN, P. S., *et al.*, 2005, "Microstructural changes of referente montmorillonites by cationic surfactants", *Applied Clay Science*, v. 30, pp. 174-180.

LEITE, I. F., RAPOSO, C. M. O., SILVA, S. M. L., 2008, "Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas", *Cerâmica*, v. 54, pp. 303-308.

LEVYA-RAMOS, R., JACOBO-AZUARA, A., DIAZ-FLORES, P. E., *et al.*, 2008, "Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 330, pp. 35-41.

LI, Z., BOWMAN, R. S., 1998, "Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals", *Environmental Engineering Science*, v. 15, n. 3, pp. 237-245.

LI, Z., BOWMAN, R. S., 2001, "Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite", *Water Research*, v. 35, n. 16, pp. 3771-3776.

Li, Z., ALESSI, D., ZHANG, P., *et al.*, 2002, "Organo-llite as a low permeability sorbent to retard migration of anionic contaminants", *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, n. 7, pp. 583-587.

LI, Z., WILLMS, C. A., KNIOLA, K., 2003, "Removal of anionic contaminant using surfactant-modified palygorskite and sepiolite", *Clays and Clay Minerals*, v. 51, n. 4, pp. 445-451.

LUCKHAM, P. F., ROSSI, S., 1999, "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 82, pp.43-92.

LUZ, A.B., OLIVEIRA, C.H., 2005, Bentonita In: *Rochas & Minerais Industriais Usos e especificações*, Publicação do Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, Rio de Janeiro.

MADAAN, P., TYAGI, V. K., 2008, "Quaternary pyridinium salts: a review", *Journal of Oleo Science*, v. 57, n. 4, pp. 197-215.

MAHADEVAIAH, N., VENKATARAMANI, B., JAI PRAKASH, B. S., 2008, "Interaction of chromate on surfactant modified montmorillonite: breakthrough curve study in fixed bed columns", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, pp. 1755-1759.

MAJDAN, M., MARYUK, O., PIKUS, S., et al., 2005, "Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite", *Journal of Molecular Structure*, v. 740, pp.203-211.

MAJDAN, M., SABAH, E., BUJACKA, M., et al., 2009, "Spectral and equilibrium properties of phenol-HDTMA- and phenol-BDMHDA-bentonita as a response to the molecular arrangements of surfactant cations", *Journal of Molecular Structure*, in press.

MALIK, W. U., SRIVASTAVA, S. K., GUPTA, D., 1972, "Studies on the interaction of cationic surfactants with clay minerals", *Clay Minerals*, v. 9, p. 369.

MARRAS, S. I., TSIMPLIARAKI, A., ZUBURTIKUDIS, I., et al., 2007, "Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 315, n.2, pp. 520-527.

MARYUK, O., PIKUS, S., OLSZEWSKA, E., et al., 2005, "Benzyltrimethyl octadecyl ammonium bentonite in chromates adsorption", *Materials Letters*, v. 59, n. 16, pp. 2015-2017.

MEUNIER, A., 2005, *Clays*, Berlin, Springer-Verlag.

MOHAN, D., PITTMAN., C.U., 2006, "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, n. 2, pp. 762-811.

MORRISON, R.T, BOYD, R.N., 1992, *Organic Chemistry*, 6 ed., New York, Prentice-Hall, Inc.

MOUDGIL, B.M , PANKAJ,K.S., ALDER J.J.,2002, "Surface chemistry in dispersion, flocculation and flotation", In: HOLMBERG, K. (ed), *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, v.1, London, John Wiley and Sons, LTD.

MURRAY, H. H., 2007, *Applied Clay Mineralogy, Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite- Sepiolite, and Common Clays*, 1ed., Amsterdam, Elsevier B.V.

NAHIN, P. G., 1961, "Perspectives in applied organo-clay chemistry", *Clays and Clay Minerals*, v. 10, pp. 257-271.

OYANEDEL-CRAVER, V. A., SMITH, J. A., 2006, "Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites", *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, pp. 1102-1114.

OZTEKIN, N., ISCI, S., ERIM, F.B., *et al.*, 2002, "Effect of the adsorption of cetylpyridinium bromide on the flow behaviour of bentonite dispersions", *Materials Letters*, v. 57, n. 2, p. 684-688.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V., 2008, "Organoclays: Properties, preparation and applications", *Applied Clay Science*, v. 42, n. 1-2, pp. 8-24.

PAL, O. R., VANJARA, A. K., 2001, "Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays", *Separation and Purification Technology*, v. 24, pp. 167-172.

PATZKÓ, Á., DÉKÁNY, I., 1993, "Ion exchange and molecular adsorption of a cationic surfactant on clay minerals", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.71, n.3, pp.299-307.

PEKER, S., YAPAR, S., BESÜN, N., 1995, "Adsorption behavior of a cationic surfactant on montmorillonite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.104, n. 2-3, pp. 249-257.

POSPÍSIL, M., CAPKOVÁ, P., MERÍNSKÁ, D., *et al.*, 2001, "Structure Analysis of Montmorillonite Intercalated with Cetylpyridinium and Cetyltrimethylammonium: Molecular Simulations and XRD Analysis", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 236, n. 1, pp. 127-131.

PRAUS, P., TURICOVÁ, M., STUDENTOVÁ, S., *et al.*, 2006, "Study of cetyltrimethylammonium and cetylpyridinium adsorption on montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 304, n. 1, pp. 29-36.

ROSEN, M.J., 1989, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, 2 ed., New York, Wiley Interscience.

RUTHVEN, D. M., 1984, *Principles of adsorption and adsorption processes*, New York, John Wiley.

SANTOS, P.S., 1989, *Ciência e tecnologia de argilas*, 2 ed, vol.1, São Paulo, Editora Edgard Blücher.

SENGUPTA, A. K., CLIFFORD, D., 1986, "Important Process Variables in Chromate Ion Exchange", *Environmental Science Technology*, v. 20, pp. 149-155.

SHEN, Y. H., 2004, "Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 232, pp. 143-149.

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

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C., 1994, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 5 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan.

SLABAUGH, W. H., 1981, "Contact angles of aqueous solutions on an organoclay", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 82, n. 1, pp. 240-243.

TAHANI, A., KARROUA, M., van DAMME, H., *et al.*, 1999, "Adsorption of a Cationic Surfactant on Na-Montmorillonite: Inspection of Adsorption Layer by X-Ray and Fluorescence Spectroscopies", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 216, n. 2, pp. 242-249.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 1994, *Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils*, Washington D.C.

van OLPHEN, H., 1963, *Introduction to clay colloid chemistry for clay technologists, geologists and soil scientists*, New York, John Wiley and Sons Inc.

WANG, J., HAN, B., DAI, M., *et al.*, 1999, "Effects of chain length and structure of cationic surfactants on the adsorption onto Na-Kaolinite", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 213, pp. 596-601.

WANG, C., C., JUANG, L. C., LEE, C. K., *et al.*, 2004, "Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, n. 1, pp. 27-35.

WANG, L., WANG, A., 2008, "Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite", *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, pp. 173-180.

WARCHOL, J., MISAEELIDES, P., PETRUS, R. *et al.*, 2006, "Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides", *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, pp. 1410-1416.

XI, Y., DING, Z., HE, H., *et al.*, 2004, "Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, pp. 116-120.

XI, Y., FROST, R. L., HE, H., 2007, "Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 305, n. 1, pp. 150-158.

XIE, W., GAO, Z., LIU, K., *et al.*, 2001, "Thermal characterization of organically modified montmorillonite", *Thermochimica Acta*, v. 367, pp. 339-350.

XU, L., ZHU, L., 2007, "Structures of hexamethonium exchanged bentonite and the sorption characteristics for phenol", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 307, pp. 1-6.

YAN, L. G., WANG, J., YU, H. Q., *et al.*, 2007, "Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite", *Applied Clay Science*, v. 37, pp. 226-230.

YANG, L., JIANG, L., ZHOU, Z., *et al.*, 2002, "The sedimentation capabilities of hexadecyltrimethylammonium-modified montmorillonites", *Chemosphere*, v. 48, pp. 461-466.

YILDIZ, N., EROL, M., AKTAS, Z., *et al.*, 2004, "Adsorption of aromatic hydrocarbons on BTEA-bentonites", *Adsorption Science & Technology*, v. 22, n. 2, pp. 145-154.

YILMAZ, N., YAPAR, S., 2004, "Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium benonites", *Applied Clay Science*, v. 27, pp. 223-228.

ZENG, Y., WOO, H., LEE, G., *et al.*, 2009, "Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, *in press*.

ZHANG, Z. Z., SPARKS, D. L., SCRIVNER, N. C., 1993, "Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays", *Environmental Science Technology*, v. 27, pp. 1625-1631.

ZHANG, R., SOMASUNDARAN, P., 2006, "Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 123, pp. 213-229.

ZHANG, S., LAN Q., LIU Q., XU, J., SUN, D., 2008, "Aqueous foams stabilized by Laponite and CTAB", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 317, pp. 406-413.

ZHU, L., ZHU, R., XU, L., *et al.*, 2007, "Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA montmorillonite hybrids",

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 304, n. 1-3, pp. 41-48.

ZHU, R., ZHU, L., ZHU, J., *et al.*, 2008, "Structure of surfactant-clay complexes and their sorptive characteristics towards HOCs", *Separation and Purification Technology*, v. 63, pp. 156-162.

ZHU, R., ZHU, J., GE, F., *et al.*, 2009, "Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: a review", *Journal of Environmental Management*, v. 90, pp. 3212-3216.

ZOHRA, B., AICHA, K., FATIMA, S., *et al.*, 2008, "Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide", *Chemical Engineering Journal*, v. 136, n. 2-3, pp. 295-305.

TRABALHOS ORIUNDOS DA TESE

Participação em congresso

BRUM, M. C., BORGES R. S. OLIVEIRA, J. F., 2009, Remoção de Cromo (VI) da água por adsorção em argila modificada por surfatante catiônico, In: *XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Gramado, Porto Alegre, v. 2. pp. 121-127.

Artigo Publicado

BRUM, M.C., CAPITANEO, J.L., OLIVEIRA, J.F., 2010, "Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite", *Minerals Engineering*, v. 23, n. 3, pp. 270-272