

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de
efluentes gerados pela atividade mineradora de
carvão**

Eduardo Goldani

Licenciado em Química e Químico Industrial

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, 17 de agosto de 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Eduardo Goldani

Licenciado em Química e Químico Industrial

**Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de
efluentes gerados pela atividade mineradora de
carvão**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre em
Química.

Prof^a.Dr^a. Sandra Maria Maia
Orientadora

Prof. Dr. Celso Camilo Moro
Co-orientador

Porto Alegre, 17 de agosto de 2007

*"A vida é como jogar uma bola na parede:
Se for jogada uma bola azul, ela voltará azul;
Se for jogada uma bola verde, ela voltará verde;
Se a bola for jogada fraca, ela voltará fraca;
Se a bola for jogada com força, ela voltará com força.
Por isso, nunca "jogue uma bola na vida"
de forma que você não esteja pronto a recebê-la.
"A vida não dá nem empresta;
não se comove nem se apieda.
Tudo quanto ela faz é retribuir e
transferir aquilo que nós lhe oferecemos"*

Albert Einstein

Dedico este trabalho aos
meus pais, por todo o
investimento em estudo e
cultura que me
proporcionaram, além de uma
infra-estrutura, convívio e
apoio invejáveis dentro do
lar.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Sandra Maria Maia e Celso Camilo Moro, pelo empenho, paciência, credibilidade e ensinamentos;

À minha família, pela estrutura proporcionada desde a minha educação básica até o ensino superior;

À Prof^a. Tânia Mara Pizzolato, por ter sido a primeira pessoa com quem tive contato dentro da universidade e quem oportunizou, através da indicação dos meus orientadores, a realização deste trabalho, além de ensinamentos em seu laboratório;

Ao Prof. Ivo André Schneider, pela oportunidade da viagem e, conseqüentemente, da coleta da amostra de DAM em Urussanga – SC;

Ao Prof. João Henrique, por todo o auxílio prestado após o Exame de Qualificação até este dia;

À Indústria Carbonífera Rio Deserto LTDA, por permitir não somente uma visita técnica na mina, como também a coleta de amostras de DAM para este trabalho;

Aos, então, colegas do laboratório E-206, e hoje amigos, onde tive os primeiros aprendizados em termos de procedimentos de práticas de pesquisa, bem como do funcionamento e da estrutura da universidade;

Aos, hoje, colegas de laboratório, em especial Suzana Frighetto Ferrarini, Fernanda Depoi e Kátia Gabriel, pelo apoio moral, auxílio ilimitado, coleguismo, paciência, amizade e por proporcionarem um ambiente agradável e harmonioso de trabalho;

À colega Fabrina Bentlin, por todos os ensinamentos pertinentes a metodologias analíticas, bem como pela visão crítica e seriedade no ambiente de trabalho;

Ao colega André Abreu, pela sólida amizade e experiência transmitida;

Aos bolsistas de iniciação científica, Simone Benvenuti e Leandro Luza, pelo auxílio prestado na realização do trabalho;

Ao meu sócio e grande amigo, Luis Alcides Brandini De Boni, não somente pela sólida amizade, mas também pela compreensão nos tantos dias ausentes na nossa empresa;

Ao Prof. Lavinel Ionescu, pelas tantas referências emprestadas;

Aos Profs. componentes da Comissão Examinadora do Exame de Qualificação pela contribuição crítica para a melhoria do trabalho;

Aos Profs. componentes da Comissão Examinadora pela contribuição crítica;

Sem estas pessoas, e outras injustamente esquecidas, este trabalho não teria sido concluído. Sou grato a todas elas, que, muitas vezes, se excederam às suas obrigações normais.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

[1] Goldani, E. Moro, Celso C. Maia, Sandra M. Benvenuti, S. Utilização de argilas na remoção de metais de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão. XIV Encontro de Química da Região Sul (SBQSul) (2006), Erechim, RS, Brasil.

[2] Goldani, E. Moro, Celso C. Maia, Sandra M. Utilização de argilas como materiais adsorventes na remoção de metais presentes em efluentes de drenagem ácida de mina. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2007), Águas de Lindóia, SP, Brasil.

SUMÁRIO	Pg.
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL E A GERAÇÃO DE EFLUENTES	1
1.2 HISTÓRICO E CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.3 ATIVIDADE MINERADORA NO CENÁRIO NACIONAL	3
1.3.1 Atividade mineradora de carvão e matriz energética nacional e internacional	5
1.4 A MINERAÇÃO DE CARVÃO E A DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)	7
1.5 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE DAM	9
1.6 ADSORÇÃO COMO MÉTODO DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES DE DAM	12
1.7 UTILIZAÇÃO DE ARGILAS EM EFLUENTES DE DAM	17
1.7.1 Argilas Catiônicas	17
1.7.2 Argilas Aniônicas	25
1.8 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM EFLUENTES DE DAM	27
2. OBJETIVOS	29
3. PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1 INSTRUMENTAÇÃO	31
3.2 MATERIAIS E REAGENTES	31
3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS	35
3.3.1 Otimização do tempo de contato entre soluções de Mn e Fe e as argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira	35
3.3.2 Otimização da quantidade de argila	36

3.3.3 Realização das isotermas de adsorção.....	36
3.3.4 Realização das isotermas de adsorção para a hidrotalcita.....	36
3.3.5 Cálculos realizados para a elaboração dos gráficos que relacionam o percentual da concentração de Mn ou Fe inicial e retida a partir de dados das isotermas de adsorção.....	37
3.3.6 Tratamento da DAM.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DE DAM.....	39
4.2. OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO ENTRE AS ARGILAS E A SOLUÇÃO.....	39
4.3 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE ARGILA.....	43
4.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO Mn EM MONTMORILONITA K-10	45
4.4.1 Isoterma de adsorção de Mn em bentonita brasileira do nordeste.....	48
4.4.2 Isoterma de adsorção de Fe em montmorilonita K-10.....	50
4.4.3 Isoterma de adsorção de Fe em bentonita brasileira do nordeste.....	52
4.4.4 Isoterma de adsorção de Mn em hidrotalcita.....	54
4.4.5 Isoterma de adsorção de Fe em hidrotalcita.....	56
4.5 UTILIZAÇÃO DAS ARGILAS NAS AMOSTRAS DE DAM.....	58
4.6 PARÂMETROS DE MÉRITO.....	65
5. CONCLUSÕES	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

	Pg.
Figura 1. Quinze maiores países geradores de energia elétrica do mundo. Adaptada de Silas Rondeau, 2006.....	6
Figura 2. Exemplos de participação do carvão na geração de eletricidade – 1999. Adaptada de Roberto F. Borba, 2001.....	7
Figura 3. Coloração característica provocada pela DAM em um corpo hídrico.....	9
Figura 4. Estratégias bióticas e abióticas para a remediação da drenagem ácida de mina.....	10
Figura 5. Representação das forças em um sólido.....	12
Figura 6. Isotermas de adsorção.....	15
Figura 7. Representação esquemática das lâminas tetraédricas e octaédricas nas argilas 1:1.....	18
Figura 8. Esquema da estrutura das argilas 2:1.....	18
Figura 9. Esquematização dos planos iônicos, das lamina e das camadas nos argilominerais.....	19
Figura 10. Esquematização das superfícies de exposição interna e externa dos argilominerais secundários.....	20
Figura 11. Estrutura da brucita.....	25
Figura 12. Relação entre as estruturas da brucita e hidrotalcita.....	26
Figura 13. Localidades de coleta da drenagem ácida de mina.....	33
Figura 14. Imagens do local de geração e coleta da DAM 1.....	34
Figura 15. Isotherma de adsorção de Mn por montmorilonita K-10 em pH = 4.....	45
Figura 16. Equação de Langmuir e Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Mn.....	46
Figura 17. Relação entre o percentual de Mn inicial e o percentual de Mn retido em função da montmorilonita K-10 para pH = 4.....	47
Figura 18. Isotherma de adsorção de Mn por bentonita em pH = 4.....	48
Figura 19. Equação de Langmuir e Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Mn.....	49

Figura 20. Relação entre o percentual de Mn inicial e o percentual de Mn retido em função da bentonita para pH = 4.....	49
Figura 21. Isoterma de adsorção de Fe por montmorilonita K-10 em pH = 4.....	50
Figura 22. Equação de Langmuir e Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Fe.....	51
Figura 23. Relação entre o percentual de Fe inicial e o percentual de Fe retido em função da montmorilonita K-10 para pH = 4.....	52
Figura 24. Isoterma de adsorção de Fe por bentonita em pH = 4.....	52
Figura 25. Equação de Langmuir e Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Fe.....	53
Figura 26. Relação entre o percentual de Fe inicial e o percentual de Fe retido em função da bentonita para pH = 4.....	53
Figura 27. Isoterma de adsorção de Mn por hidrotalcita em pH = 4.....	54
Figura 28. Equação de Langmuir e Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Mn.....	55
Figura 29. Relação entre o percentual de Mn inicial e o percentual de Mn retido em função da hidrotalcita para pH = 4.....	56
Figura 30. Isoterma de adsorção de Fe por hidrotalcita em pH = 4.....	56
Figura 31. Equação de Langmuir e Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Fe.....	57
Figura 32. Relação entre o percentual de Fe inicial e o percentual de Fe retido em função da hidrotalcita para pH = 4.....	58

LISTA DE TABELAS	Pg.
Tabela I. Principais impactos ambientais da mineração no Brasil.....	4
Tabela II. Geração de eletricidade em relação às fontes de energia no Brasil (1999). Adaptada de Roberto F. Borba, 2001.....	7
Tabela III. Características de efluentes de DAM e limite de descarte segundo a Legislação. Adaptada de Kontopoulos <i>et al.</i> , 1995 e Fungaro e Izidoro, 2006.....	9
Tabela IV. Alguns estudos publicados recentemente para tratamento de DAM.....	11
Tabela V. Comparação entre adsorção física e química. Adaptada de Figueiredo e Ribeiro, 1989.....	14
Tabela VI. Classificação sistemática das argilas cristalinas.....	19
Tabela VII. Raios iônicos dos principais elementos químicos encontrados nas argilas. Adaptado de Margulies <i>et al.</i> , 1988.....	21
Tabela VIII. Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio.....	23
Tabela IX. Área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET.....	24
Tabela X. Composição química da montmorilonita K-10 e bentonita brasileira.....	32
Tabela XI. Concentração de Fe e Mn nos efluentes DAM 1, DAM 2 e DAM 3.....	39
Tabela XII. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Mn de uma solução de 10 mg L ⁻¹	40
Tabela XIII. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Fe de uma solução de 10 mg L ⁻¹	40
Tabela XIV. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Mn de uma solução de 100 mg L ⁻¹	41
Tabela XV. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Fe de uma solução de 10 mg L ⁻¹	42
Tabela XVI. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Fe de uma solução de 50 mg L ⁻¹	43
Tabela XVII. Relação entre a quantidade das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e a capacidade de adsorção de Mn.....	44
Tabela XVIII. Parâmetros das isotermas de adsorção para o Mn nos pH's 3, 6 e 8 utilizando montmorilonita K-10.....	47

Tabela XIX. Parâmetros das isothermas de adsorção para o Mn nos pH's 3, 6 e 8 utilizando bentonita brasileira.....	50
Tabela XX. Percentual de remoção de Mn e Fe na amostra DAM 1.....	59
Tabela XXI. Percentual de remoção de Mn e Fe na amostra DAM 2.....	60
Tabela XXII. Percentual de remoção de Mn e Fe na amostra DAM 3	61
Tabela XXIII. Percentual de remoção de Mn e Fe nas amostras DAM 2 e DAM 3 após ajuste para pH = 6 utilizando 1,0 g de montmorilonita K-10 e bentonita brasileira.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – Espectrometria de absorção atômica, do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*

DAM – Drenagem Ácida de Mina

F AAS – Espectrometria de Absorção Atômica por Chama, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LD – Limite de Detecção

PP – Polipropileno

rpm – rotações por minuto

RSD – Desvio Padrão Relativo, *do inglês, Relative Standard Deviation*

m/m – massa por massa, descreve concentrações de soluções de ácidos.

BET – Método de determinação da área superficial específica (Brunauer, Emmett e Teller)

BJH – Método de determinação de volume e diâmetro de poros (Barrett, Joyner e Halenda)

RESUMO

Neste trabalho foi investigada uma metodologia para remoção de Mn e Fe de um efluente de interesse ambiental (drenagem ácida de mina). Para tanto, foram utilizadas argilas naturais (bentonita brasileira do nordeste) e sintéticas (montmorilonita K-10 e hidrotalcita) como adsorventes. Os metais foram determinados antes e depois do processo de adsorção usando espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

Para investigar a influência de alguns parâmetros que interferem na capacidade de adsorção das argilas como, por exemplo, o pH, quantidade de argila, tempo de contato e quantidade de metal adsorvido por massa de argila empregada (isotermas de adsorção) foram preparadas soluções aquosas com diferentes concentrações dos metais (10 ou 50 mg L⁻¹) em pH = 4 (pH médio presente nas amostras). Após, foi separada uma alíquota para a determinação dos metais antes e depois da adição da argila. Foram estudadas massas de argila (50 a 500 mg), pH da solução (3, 4, 6 e 8) e tempo de contato entre as soluções e a argila (5 min a 48 h). Para as isotermas de adsorção, foram igualmente utilizadas soluções de Mn e Fe, utilizando uma massa de argila de 50 mg no caso da hidrotalcita, e 100 mg para a montmorilonita K-10 e bentonita brasileira em concentrações de 5 a 500 mg L⁻¹.

A partir dos resultados obtidos verificou-se que com uma massa de 100 mg foi obtida uma boa relação entre quantidade de Mn (ou Fe) adsorvida (%) e massa de Mn (ou Fe) adsorvida/massa de argila. Constatou-se, também, que a variação de pH (3, 4, 6 e 8) nas soluções aquosas contendo argila não apresentou uma mudança significativa na capacidade de adsorção para o Mn, já que o Fe tende a precipitar em meios com pH superior a 6. Em relação ao tempo de contato, verificou-se que agitações superiores a 5 min não mostraram qualquer benefício para as argilas empregadas.

As isotermas de adsorção obtidas foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich observando que, em alguns casos, ambos os modelos se ajustavam enquanto que em outros apenas o de Langmuir.

A técnica de F AAS mostrou-se adequada para a determinação dos analitos, apresentando boa sensibilidade, além de ser uma técnica simples, de baixo custo e de boa seletividade. O limite de detecção (LD), foi de aproximadamente 0,02 mg L⁻¹ tanto para o Mn quanto para o Fe, não apresentando diferenças significativas nos diferentes pH's estudados.

A metodologia proposta neste trabalho foi aplicada para a adsorção dos elementos em amostras reais de drenagem ácida de mina. De forma geral, a bentonita brasileira mostrou-se mais eficiente que a montmorilonita K-10, principalmente para o Mn. Já a hidrotalcita foi a mais eficiente para ambos os metais com remoções superiores a 90% para todas as amostras de DAM investigadas.

ABSTRACT

In this work, a methodology for removing Mn and Fe from an effluent of environmental interest (acid mine drainage) was investigated. A natural clay (Brazilian bentonite) and two synthetic ones (montmorillonite K-10 and hydrotalcite) were used as adsorbents. The metals were determined before and after the adsorptions process using flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Some parameters such as, pH, clay mass, contact time and mass of metal adsorbed per mass of clay (adsorption isotherms) were studied in order to investigate the influence of them in the adsorption capacity of the clays. Aqueous solutions with different metals concentration (10 or 50 mg L^{-1}) in $\text{pH}=4$ (approximately the samples pH) were prepared. After that, an aliquot was taken for the determination of metals before and after the addition of the clay. Different masses of clays (50 to 500 mg), pH of the solutions (3 , 4 , 6 and 8) and contact times (5 min to 48 hours) were studied. For the isotherms, aqueous solutions of the metals in the range of 5 to 500 mg L^{-1} were prepared and 50 mg for hydrotalcite and 100 mg for montmorillonite and Brazilian bentonite were used.

From the results, was verified that a good relation between the amount of Mn (or Fe) adsorbed (%) and mass of Mn (or Fe) adsorbed per clay mass was obtained for a mass of 100 mg . It was observed too that the variation of pH (3 , 4 , 6 and 8) in the aqueous solutions had no influence in the adsorption capacity for Mn, since the Fe precipitate in pH above 6 . In relation to the contact time, it was verified that an agitation above 5 min had not shown any benefit for the used clays.

The isotherms were adjusted to the Langmuir and Freundlich models. In some cases both of the models were obeyed while in other ones only the Langmuir model.

The F AAS technique was adequate for the metals determination, showing a good sensitivity, selectivity and in addition it is a simple low cost technique. The limit of detection (LD) was approximately 0.02 mg L^{-1} for both metals not presenting differences when the pH was varied.

The proposed methodology was applied for the adsorption of the elements in real samples of acid mine drainage. In general, the Brazilian bentonite showed a greater efficiency in comparison with montmorillonite K-10, principally for Mn. Hydrotalcite was the most efficient for both metals removing higher than 90% , for all the samples investigated.

1. INTRODUÇÃO

1.1 DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL E A GERAÇÃO DE EFLUENTES

O desenvolvimento industrial e o surgimento de novas tecnologias ocorrido nas últimas décadas fizeram com que o homem começasse a se preocupar com os problemas causados ao meio ambiente. Esse desenvolvimento deve ser compatível com a preservação dos recursos naturais e, para isso, novas técnicas de tratamento dos efluentes se fazem necessárias a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública.

Os efluentes industriais de natureza inorgânica contendo metais como Pb, Cr, Ni, Fe e Hg, entre outros, são, atualmente, um dos mais sérios problemas na área ambiental. Esses metais podem ser tóxicos até mesmo em baixíssimas concentrações e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos, descartando-se, então, a possibilidade da descarga desses efluentes na rede pública para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. A acumulação de elementos tóxicos no meio ambiente é atribuída a vários fatores, sendo um deles, a ação humana¹.

1.2 HISTÓRICO E CONSIDERAÇÕES GERAIS

A mineração, por suas características de alterar o meio ambiente onde está ocorrendo, é vista com adversidade por alguns setores da sociedade (ambientalistas e ONGs), que consideram o alto impacto ambiental provocado pela atividade. Apesar de todos os esforços da indústria mineral no sentido de melhorar seu desempenho ambiental e social, todo o processo de mineração constitui-se numa atividade de alto impacto ao meio ambiente onde se insere tanto no referente à alteração das condições físicas/ecológicas, como em aspectos sociais das comunidades do seu entorno. Os impactos provocados estão associados ao conjunto de etapas inerentes ao processo produtivo, tendo-se registros há pelo menos quatro séculos, quando o estudioso Georgius Agricola, em seu tratado, editado pela primeira vez em 1556, efetuou o seguinte comentário ao se referir a processos de extração de minérios principalmente lavrados em minas subterrâneas²:

“O mais forte argumento dos detratores é que os campos são devastados pela mineração.....as florestas são cortadas, pois há necessidade de uma quantidade interminável de madeira para o escoramento das galerias e para a fundição dos metais. E quando as florestas são derrubadas, estão sendo exterminados os animais e os pássaros, muitos dos quais provém uma agradável comida para o homem. Ademais, quando os minérios são lavrados, a água que foi usada envenena os riachos e rios, e até destrói os peixes e os afugenta”.

Para alguns autores, a idéia de desenvolvimento sustentável não se aplica à extração de minerais, visto que são recursos não-renováveis. As reservas, portanto, seriam finitas e, uma vez extraídas e consumidas, não poderiam suprir as necessidades das gerações futuras. Outros autores, entretanto, reconhecem um forte impacto ambiental na extração mineral, mas afirmam que a humanidade, atualmente, não pode abrir mão desses recursos². É preciso considerar os avanços tecnológicos em lavra e beneficiamento que permitem maiores recuperações dos minerais, as várias formas de otimização de uso e redução de consumo de determinados bens minerais, a reciclagem da matéria prima, etc.

O objetivo do desenvolvimento sustentável é encontrar, extrair, produzir, adicionar valor, utilizar, reutilizar e reciclar produtos minerais e metálicos de maneira mais eficiente possível, respeitando as necessidades e valores dos usuários de outros recursos e mantendo ou melhorando a qualidade do meio ambiente para as gerações presentes e futuras².

No caso da mineração a céu aberto, também não é nenhuma surpresa o fato de causar um profundo efeito sobre o sistema ambiental. Ao devastar grandes extensões de áreas e provocar a remoção de materiais, esse tipo de mineração afeta todos os elementos da superfície terrestre. O solo é sujeito a novas inclinações, compactações e mecanismos de transporte. A vegetação é removida totalmente e os solos são alterados em relação aos seus estados originais. As águas superficiais e subterrâneas são exemplos de elementos bastante alterados pela mineração a céu aberto. As drenagens ácidas resultantes impõem sérios problemas às áreas e populações circunvizinhas. Esses altos impactos ambientais da atividade, entretanto, não se limitam a alterações físicas/ecológicas. Atingem também aspectos sociais e, até mesmo, políticos das populações atingidas.

Atualmente, faz-se necessário considerar que³:

- consumo global de minérios apresenta escalas crescentes;
- o porte das minas, principalmente a céu aberto, cresceu de forma expressiva;
- houve um enorme salto nas capacidades dos equipamentos empregados (caminhões, escavadeiras, perfuratrizes, etc.);
- a economia de escala exige que a velocidade de lavra do jazimento, seja cada vez mais rápida, a fim de diminuir a influência dos custos de extração e assegurar uma melhor competitividade do empreendimento.

Como conseqüência, a mineração, embora não seja a única atividade a causar danos ao meio ambiente, nem a que detém o maior passivo ambiental, torna-se, entretanto, uma das que mais fortemente atinge a opinião pública quanto à degradação do meio ambiente. Outras atividades como a agricultura e a pecuária, citadas por profissionais da área mineral como tão ou mais danosas ao ambiente, não são identificadas como tal pelos cidadãos comuns. A magnitude dos impactos

provocados nos locais onde a mineração ocorre pode ser a causa determinante para as fortes pressões por parte da sociedade organizada³.

1.3 ATIVIDADE MINERADORA NO CENÁRIO NACIONAL

O setor mineral, em 2000, representou 8,5% do PIB, ou seja, US\$ 50,5 bilhões de dólares, gerando 500.000 empregos diretos e um saldo na balança comercial de US\$ 7,7 bilhões de dólares, além de ter tido um crescimento médio anual de 8,2% no período 1995/2000. O subsolo brasileiro possui importantes depósitos minerais. Parte dessas reservas são consideradas expressivas quando relacionadas mundialmente⁴. O Brasil detém reservas de cerca de 70 substâncias, sendo 21 dos grupos de minerais metálicos, 45 dos não-metálicos e 4 dos energéticos. Em termos de participação no mercado mundial em 2000, ressalta-se a posição do nióbio (92%), minério de ferro (20%, segundo maior produtor mundial), tantalita (22%), manganês (19%), alumínio e amianto (11%), grafita (19%), magnesita (9%), caulim (8%) e, ainda, rochas ornamentais, talco e vermiculita, com cerca de 5%⁵.

No Brasil, os principais problemas oriundos da mineração podem ser englobados em quatro categorias: poluição da água, poluição do ar, poluição sonora, e subsidência do terreno. A Tabela I apresenta uma síntese dos principais impactos ambientais na produção brasileira das seguintes substâncias minerais: Fe, Au, Pb, Zn e Ag, carvão, agregados para construção civil, gipsita e cassiterita.

Como se pode perceber na Tabela I, todos os tipos de mineração existentes no Brasil são impactantes ao meio ambiente, cabendo às empresas e órgãos fiscalizadores encontrar saídas minimizadoras para essa atividade de vital importância ao desenvolvimento do país.

Tabela I. Principais impactos ambientais da mineração no Brasil⁶.

Substância Mineral	Estado	Principais problemas
Ferro	MG	Antigas barragens de contenção, poluição de águas superficiais.
Ouro	PA	Utilização de mercúrio na concentração do ouro de forma inadequada; aumento da turbidez, principalmente na região de Tapajós.
	MG	Rejeitos ricos em arsênio; aumento da turbidez.
	MT	Emissão de mercúrio na queima de amálgama.
Chumbo, Zinco e Prata	SP	Rejeitos ricos em arsênio.
Chumbo	BA	Rejeitos ricos em arsênio.
Zinco	RJ	Barragem de contenção de rejeito, de antiga metalurgia, em péssimo estado de conservação.
Carvão	SC	Contaminação das águas superficiais e subterrâneas pela drenagem ácida proveniente de antigos depósitos de rejeitos.
Calcário	MG e SP	Mineração em áreas de cavernas com impactos no patrimônio espeleológico*.
Gipsita	PE	Desmatamento da região do Araripe devido à utilização de lenha nos fornos de queima da gipsita.
Cassiterita	RO e AM	Destruição de florestas e leitos de rios.

* Espeleologia é a ciência que tem por princípio a procura, exploração, observação e interpretação das cavernas com o objetivo de definir critérios para sua preservação.

As carências energéticas do país, agravadas pelo atual cenário e que já provocaram o incremento de políticas de racionamento do uso de energia elétrica em diversas regiões do país, tornaram tal situação como um fator limitante a programas de desenvolvimento.

A principal raiz desse problema encontra-se no modelo básico de geração de energia elétrica adotado, que repousa sobre usinas hidroelétricas. Essa alternativa fica muito sensível a variações climáticas e estiagens prolongadas, as quais provocam diminuição no volume de seus reservatórios e podem trazer profundas conseqüências sobre suas capacidades de geração. O país, agora, começa a sentir a importância de aumentar a participação de outros modelos de geração de energia elétrica dentro do sistema, como a eólica, por exemplo, para que essa dependência, ora enfrentada, seja atenuada⁶.

1.3.1 Atividade mineradora de carvão e matriz energética nacional e internacional

Dentre os diversos ramos industriais geradores de poluentes, a atividade mineradora merece destaque. A mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem-estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, sendo fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equânime, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável⁷.

O carvão é mundialmente reconhecido como importante fonte de energia e teve utilização intensificada após o início da Revolução Industrial desempenhando, ainda, destacado papel como energético, principalmente após os choques do petróleo da década de 70 e após desastres ecológicos envolvendo usinas atômicas, as quais passaram a ter ampla rejeição popular. As grandes reservas de carvão existentes nos Estados do Rio Grande do Sul, de Santa Catarina e do Paraná permitem um maior aproveitamento desse bem mineral como insumo viável para a instalação de novas Usinas Termoelétricas, dentro desse novo contexto de ampliação do parque gerador térmico.

A contribuição da exploração econômica dos jazimentos de carvão para a economia do país sinaliza a importância de todas as pesquisas e estudos que possam contribuir, de alguma forma, para que empreendimentos nesta área sejam conduzidos em harmonia com as necessidades sociais da comunidade e com a idéia de desenvolvimento sustentável⁷.

Fundamental para a economia mundial e maciçamente empregado em escala planetária na geração de energia e na produção de aço, o carvão mineral – ou simplesmente carvão – é um combustível fóssil sólido formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação de pressão e temperatura em ambiente sem contato com o ar, em decorrência de soterramento e atividade orogênica, os restos vegetais ao longo do tempo geológico se solidificam, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, em um processo denominado carbonificação⁸.

No Brasil, as reservas de carvão mineral representam cerca de 60% do total das fontes não-renováveis de energia⁹. Apesar do consumo mundial de carvão mineral estar declinante desde o início dos anos 90, no final de 1994 foi verificada uma retomada no mercado internacional. O crescimento do mercado envolveu os volumes produzidos e consumidos pelos diversos países, além dos preços específicos do mercado. As causas desses acontecimentos ocorreram em função do retorno do crescimento econômico em diversos países, principalmente nos países em desenvolvimento e naqueles com economia estabilizada internamente¹⁰. Na Figura 1, estão apresentados os 15 maiores países geradores de energia elétrica do mundo, sendo que o Brasil ocupa a 10ª posição. Em todos os países, e

mais acentuadamente nos países asiáticos e nos EUA, grande quantidade da matriz energética provém de termoelétricas, demonstrando a importância do carvão mineral em escala mundial¹¹.

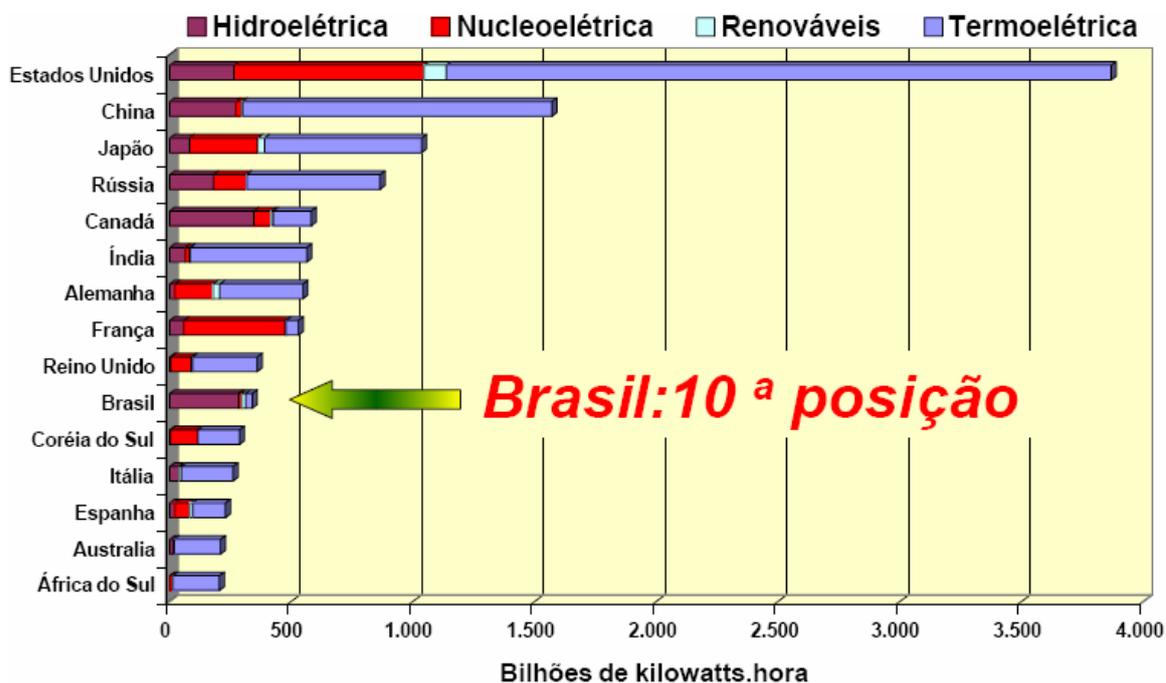


Figura 1. Quinze maiores países geradores de energia elétrica do mundo. Adaptada de Silas Rondeau, 2006¹¹.

Na Tabela II, é mostrada a geração de eletricidade a partir de recursos energéticos, onde o carvão representa pouco mais de 2% na participação da geração de energia elétrica. Em contrapartida, países como Polônia e África do Sul atingem índices de 90% ou mais de energia elétrica gerada a partir do carvão, conforme mostra a Figura 2.

Tabela II. Geração de eletricidade em relação às fontes de energia no Brasil (1999). Adaptada de Roberto F. Borba, 2001⁸.

Recurso	Consumo Geral de Energia (%)	Geração de Eletricidade (%)
Carvão	1,0	2,3
Petróleo	27,3	3,3
Gás Natural	5,7	-
Nuclear	-	1,3
Hídricos	41,9	93,1
Lenha	10,5	-
Cana-de-açúcar	11,8	-
Outros	1,8	-

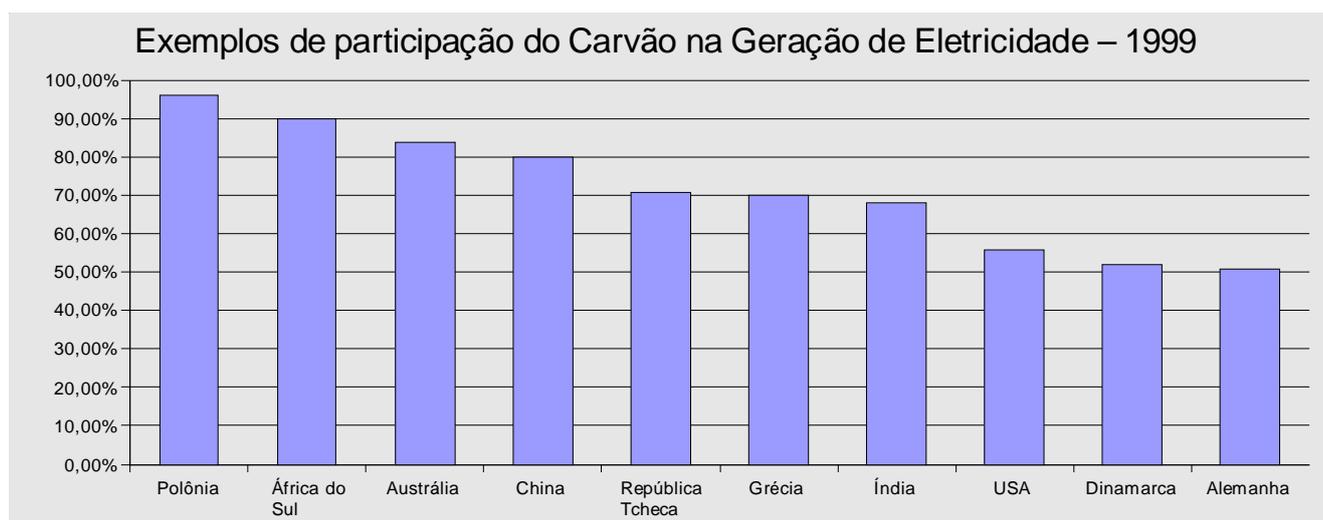


Figura 2. Exemplos de participação do carvão na geração de eletricidade – 1999. Adaptada de Roberto F. Borba, 2001⁸.

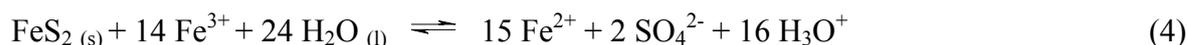
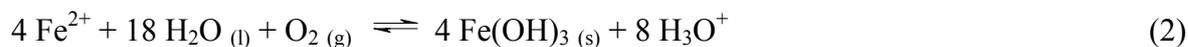
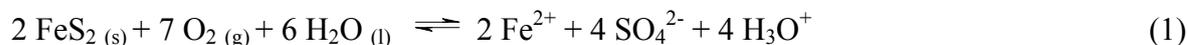
1.4 A MINERAÇÃO DE CARVÃO E A DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

Um dos fatores diretamente ligados à indústria extrativa de carvão mineral é o impacto ambiental causado por essa atividade. Os principais impactos ambientais produzidos durante as etapas de lavra e beneficiamento do carvão decorrem da disposição de resíduos sólidos estéreis e rejeitos, constituídos basicamente por materiais carbonosos e minerais (pirita e argilominerais) sem valor comercial, que são depositados em áreas próximas ao local da mineração. Esses estéreis e rejeitos,

ricos em sulfetos de ferro, quando expostos ao oxigênio e água na presença de bactérias oxidantes como, por exemplo, *Thiobacillus Ferroxidans*, desencadeiam o processo de acidificação de drenagens e a dissolução de metais, que pode ocorrer em minas abandonadas ou em operação, originando a drenagem ácida de mina (DAM). Os íons sulfato, largamente distribuídos na natureza, podem estar presentes em águas naturais e em minerais, tais como a mirabilita, tenardita, barita, entre outros. Em elevada concentração na água, o sulfato pode causar sabor amargo e provocar diarreia e desidratação tanto ao homem quanto a animais. Problemas de corrosão em encanamentos também são relacionados aos altos níveis de sulfatos na água.

O nível de acidez, a concentração e a composição dos metais da DAM dependem do tipo e quantidade de sulfetos e da presença ou ausência de metais alcalinos. Em consequência desse fenômeno, além do risco de contaminação de fontes de água superficiais e subterrâneas com a possível destruição do habitat aquático, a recuperação dessas áreas se torna mais cara devido à maior dificuldade de reflorestamento^{12,13,14}. O carvão extraído em minas a céu aberto e subterrâneas é enviado às usinas de beneficiamento e gera cerca de 60% de resíduos sólidos e aproximadamente 1,5 m³ de efluentes ácidos para cada tonelada lavrada. No ano de 2000 foram gerados cerca de 4 milhões de toneladas de rejeitos e estéreis do carvão beneficiado nas carboníferas brasileiras¹³.

A característica ácida do efluente da mineração se dá, como descrito anteriormente, principalmente pela presença de pirita (FeS₂), um mineral sulfetado muito comum nos carvões brasileiros. Esse fenômeno acontece segundo algumas reações químicas que melhor explicam a oxidação da pirita e a produção de ácido *in situ*. A pirita é rapidamente oxidada e dissociada quando exposta ao ar e à água, liberando Fe²⁺ em solução (Equação 1), que pode ser rapidamente oxidado a Fe³⁺ e precipitado na forma de hidróxidos (Equação 2). Depois de iniciada a reação 1, é desencadeado um ciclo onde o Fe²⁺ é oxidado a Fe³⁺ (Equação 3) e, subsequentemente, reduzido pela pirita (Equação 4), liberando Fe²⁺ e acidez adicional¹⁵.



Os hidróxidos ferrosos e férricos dão a cor vermelho-alaranjada (Figura 3), que é característica da drenagem ácida de mina e pode ser observada geralmente nos corpos d'água das áreas de mineração de carvão¹³.



Figura 3. Coloração característica provocada pela DAM em um corpo hídrico¹⁶.

Estudos realizados nos EUA mostraram os seguintes fatos: a DAM chega a afetar cerca de 23000 km de cursos d'água; uma típica mina abandonada requer o tratamento de quase 3 milhões de m³ de DAM por ano; o efeito nocivo da DAM foi observado em minas abandonadas há mais de 100 anos. A DAM contém íons metálicos dissolvidos (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Cr, Mg, Mn, Fe, etc.) e essas concentrações (Tabela III) dependem das condições geológicas específicas. Além disso, a DAM costuma apresentar, em geral, pH na faixa de 1,5 a 6,3, sendo o que o intervalo permitido para descarte em um manancial, segundo a Resolução do CONAMA n°357, é de 5 a 9^{13,15-17, 18}.

Tabela III. Características de efluentes de DAM e limite de descarte segundo a Legislação. Adaptada de Kontopoulos *et al.*; 1995 e Fungaro e Izidoro, 2006^{13,15-17}.

Metais	Faixa de concentrações típicas de DAM (mg L ⁻¹)	LMP* (mg L ⁻¹)
Fe	1 – 473	15,0
Al	1 – 58	Não-reportado
Mn	1 - 130	1,0

* LMP = limite máximo permissível para efluentes segundo a resolução CONAMA n°357

1.5 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE DAM

Existem diversos métodos para o tratamento de DAM, mas somente poucos deles têm sido aplicados sob condições de escala comercial. Os métodos de tratamento mais comuns são os métodos químicos como, por exemplo, a neutralização utilizando substâncias alcalinas como o carbonato ou hidróxido de sódio. Esse tratamento resulta na precipitação de ânions sulfatos, de cátions de metais pesados na forma de sais sulfatados e hidróxidos, gerando grandes quantidades de lodo que devem ser

dispostas de maneira adequada (em ARIP – aterro de resíduos industriais perigosos) envolvendo altos custos¹⁹.

Outros tratamentos vêm sendo empregados na tentativa de serem eficazes para o grande volume de efluente gerado. Esses, por sua vez, divididos em abióticos e bióticos, podem ser melhor compreendidos através da Figura 4²⁰.

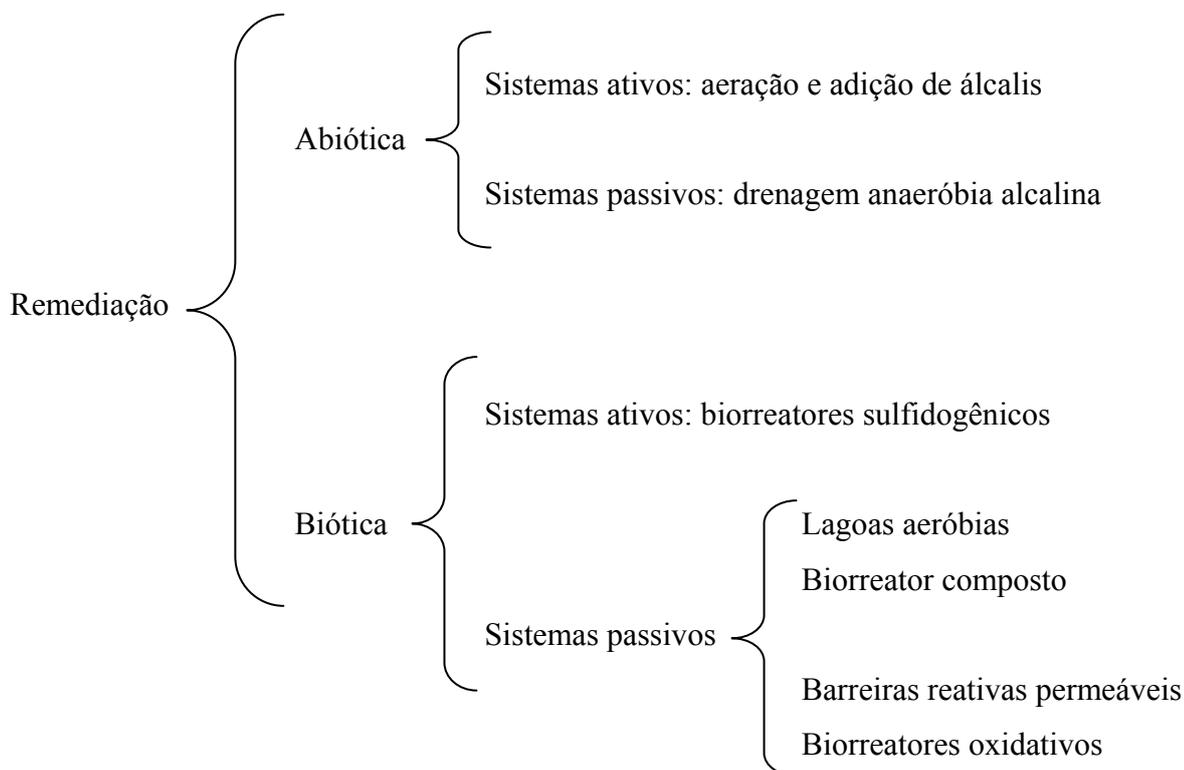


Figura 4. Estratégias bióticas e abióticas para a remediação da drenagem ácida de mina²⁰.

Algumas pesquisas relacionadas ao tratamento de DAM, publicadas recentemente, são listadas na Tabela IV^{19, 21-41}.

Tabela IV. Alguns estudos publicados recentemente para tratamento de DAM^{19, 21-41}.

Autores	Título	Ref.
Tyrrell <i>et al.</i> , 1997	Redução biológica de SO_4^{2-} em lagoa piloto para tratamento de DAM de carvão.	34
Kolics <i>et al.</i> , 1998	Precipitação de SO_4^{2-} e Cl^- em alumínio - processo de corrosão.	28
Mizuno <i>et al.</i> , 1998	Remoção de SO_4^{2-} por redução biológica e sistema de ultrafiltração com membrana.	33
Heal e Salt, 1999	Tratamento de DAM com banhado.	26
Chang <i>et al.</i> , 1999	Tratamento biológico de DAM com resíduos sólidos orgânicos.	23
Ghigliazza <i>et al.</i> , 2000	Redução biológica de SO_4^{2-} .	25
Feng <i>et al.</i> , 2000	Tratamento de água ácida de mina pelo uso de precipitação de metal pesado e troca iônica.	37
Visser <i>et al.</i> , 2001	Remoção de SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} de DAM por nanofiltração.	35
Jae-Young Yu e Bong Heo, 2001	Diluição e remoção de metais dissolvidos de drenagem ácida de mina em Imgok Creek, Coreia.	39
Lyew e Sheppard, 2001	Uso técnico da condutividade para monitorar o tratamento de drenagem ácida de mina por bactérias redutoras de sulfato.	30
Matlock <i>et al.</i> , 2002	Precipitação química de metais pesados de DAM.	31
Burgess e Stuetz, 2002	Tratamento de DAM com lodo ativado.	22
Menezes <i>et al.</i> , 2002	Tratamento de DAM por precipitação e flotação.	32
Borges, 2002	Adsorção de sulfato e molibdato com resíduo do processamento de camarão.	21
Lee <i>et al.</i> , 2002	Remoção de elementos-traço por co-precipitação com Fe, Al e Mn de águas naturais contaminadas com drenagem ácida de mina no distrito de mineração de Ducktown, Tennessee.	38
Kameda <i>et al.</i> , 2003	Remoção de ácidos minerais diluídos por intercalação em óxidos de magnésio e alumínio.	27
Laubsher <i>et al.</i> , 2003	Tratamento de DAM por precipitação química.	29
Doye e Duchesne, 2003	Neutralização de drenagem ácida de mina com resíduos industriais alcalinos: investigação laboratorial utilizando testes em batelada.	24
Luptakova e Kusnierova, 2004	Biorremediação de drenagem ácida de mina contaminada por bactérias redutoras de sulfato.	19
Akcil e Koldas, 2006	Drenagem ácida de mina (DAM): causas, tratamento e estudos de caso.	36
Mohan e Chander, 2006	Remoção e recuperação de íons metálicos de drenagem ácida de mina utilizando lignita – um sorvente de baixo custo.	40
Kalin <i>et al.</i> , 2006	A química dos sistemas de tratamento convencional e alternativo para a neutralização da drenagem ácida de mina.	41

1.6 ADSORÇÃO COMO MÉTODO DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES DE DAM

Ultimamente, vêm se buscando alternativas para o tratamento da DAM. A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização desses materiais. Adsorção é um dos mais importantes processos físico-químicos que ocorrem nas interfaces sólido-líquido e sólido-gás. A adsorção tem se tornado o método preferido para a remoção, recuperação e reciclagem de metais tóxicos de efluentes⁴².

Adsorção é a concentração de um soluto sobre a superfície de um sólido. Esse fenômeno acontece quando a superfície é posta em contato com a solução. Uma camada de moléculas do soluto acumula-se na superfície devido às forças de superfície não-balanceadas, como mostrado na Figura 5.

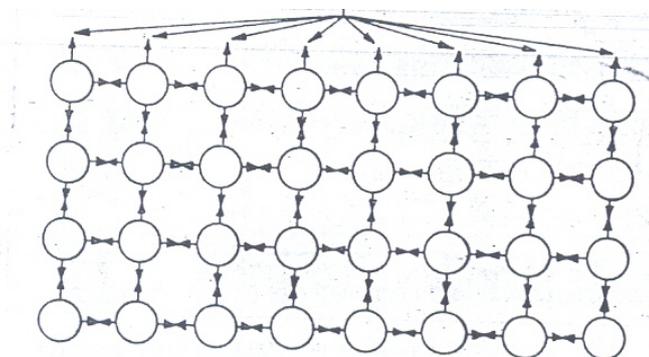


Figura 5. Representação das forças em um sólido⁴².

No interior do sólido as moléculas são completamente cercadas por moléculas similares e, portanto, sujeitas a forças balanceadas. Moléculas da superfície estão sujeitas a forças não-balanceadas. Por causa dessas forças residuais serem suficientemente fortes elas podem encarcerar as moléculas do soluto com o sólido em contato. Esse fenômeno é chamado de adsorção física. O sólido (material utilizado na adsorção) é denominado adsorvente e o soluto que começa a ser adsorvido é denominado adsorvato. A capacidade de adsorção está diretamente relacionada com a superfície total do adsorvente, ou seja, quanto maior for a superfície, mais forças não-balanceadas estão disponíveis para adsorção⁴². Na adsorção física (também chamada fisiossorção) há interações de Van der Waals (interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) entre o adsorvato e o adsorvente. Essas interações são de longo alcance, mas fracas, e a energia libertada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação⁴³.

Existe, ainda, a adsorção química (também chamada de quimiossorção), que é caracterizada pelo fato de as moléculas (ou átomos) unirem-se à superfície do adsorvente através de ligações químicas (usualmente covalentes) e tenderem a se acomodar em sítios que propiciem o número de

coordenação máximo com o substrato. A entalpia da adsorção química é muito maior do que a da adsorção física, isto é, seus valores representativos estão na faixa dos 200 KJ mol⁻¹ contra 20 KJ mol⁻¹ na física. Já a magnitude da energia de ativação, calculada através da equação de Arrhenius (Equação 5) também fornece uma informação sobre o tipo de adsorção, quer dizer, uma adsorção física, por exemplo, geralmente tem energias na faixa de 5 – 40 KJ mol⁻¹, enquanto energias de ativação maiores (40 – 800 KJ mol⁻¹) sugerem uma adsorção química⁴⁴.

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Onde:

E_a (a energia mínima requerida para que a reação ocorra) = energia de ativação do processo de sorção;

A = constante de Arrhenius;

T = temperatura da solução, em Kelvin;

K = taxa constante para a cinética de segunda ordem (obtida a partir da equação de Langmuir).

A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorvato é menor na adsorção química do que a mesma distância na adsorção física. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície, sendo a existência de fragmentos moleculares adsorvidos responsável, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas^{43,44}. Exceto em casos especiais, a adsorção química é um processo exotérmico. Um processo espontâneo, à temperatura constante, tem energia livre de Gibbs menor que zero ($\Delta G < 0$). Uma vez que a liberdade de translação do adsorvato é reduzida na adsorção, a variação de entropia, ΔS , é negativa. Assim, para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ seja negativa, é necessário que a variação de entalpia, ΔH , seja negativa (isto é, o processo espontâneo é exotérmico)⁴³.

Na adsorção física, podem formar-se camadas moleculares sobrepostas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. Entretanto, na adsorção química, forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada ou camada monomolecular) e a força de adsorção diminui à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta. A adsorção química diz-se não-dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. Quando a molécula é adsorvida com fragmentação em dois ou mais fragmentos que se ligam à superfície, o processo é dito dissociativo⁴⁵. Na Tabela V é feita uma comparação entre os dois tipos de adsorção.

Tabela V. Comparação entre adsorção física e química. Adaptada de Figueiredo e Ribeiro, 1989⁴⁵.

Critério	Adsorção física	Adsorção química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Zona de temperatura	Baixa	Geralmente alta
Quantidade adsorvida por unidade de massa	Alta	Baixa
Adsorção a baixa pressão	Baixa	Alta
Adsorção a alta pressão	Alta ($\rightarrow \infty$)	Ligeiro aumento
Especificidade	Baixa (toda a superfície disponível)	Alta (adsorção só em centros ativos)
Cobertura superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsorção	Baixo (0,5 – 5 Kcal mol ⁻¹)	Alto (5 – 100 Kcal mol ⁻¹)
Energia de ativação	Baixa (< 1 Kcal mol ⁻¹)	Alta

As relações de equilíbrio entre adsorvente e adsorvato são descritas pelas isotermas de adsorção. Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto.

A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente, ou seja, basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após filtração ou centrifugação, pode-se obter a concentração de equilíbrio na solução (C_e , em mg L⁻¹) e a quantidade de material adsorvido (Q ou W , em mg g⁻¹), como mostra a equação 6.

$$Q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (6)$$

Onde:

Q = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹),

C_i = concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹);

C_e = concentração em equilíbrio do adsorvato (mg L⁻¹);

m = massa de adsorvente (g);

V = volume da solução (L).

Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura⁴⁶⁻⁴⁹. Algumas formas mais comuns são apresentadas na Figura 6.

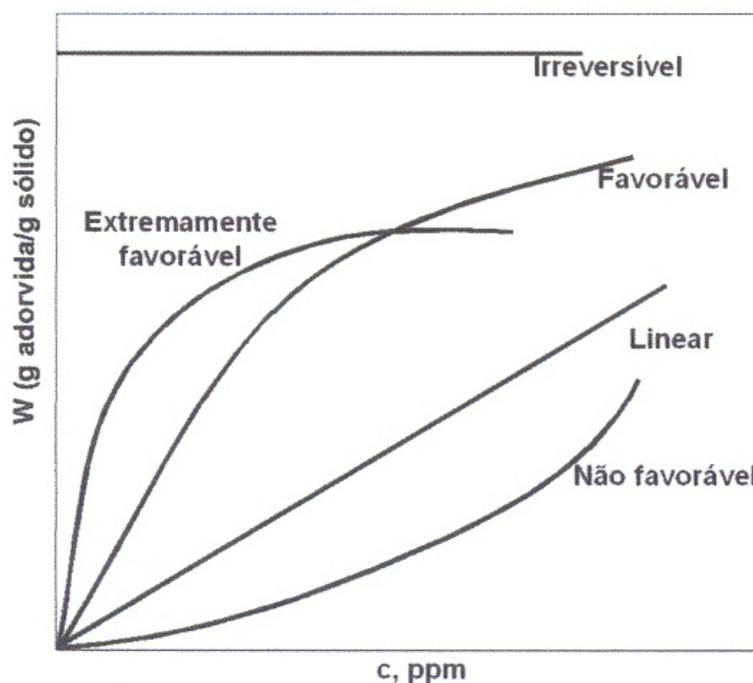


Figura 6. Isotermas de adsorção⁴⁶.

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma. As equações de adsorção de Langmuir e de Freundlich são as mais utilizadas para descrever a adsorção de íons, embora se saiba da existência de outras equações além dessas como, por exemplo, as isotermas de Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett e Teller (BET).

A equação de Langmuir, que foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se em algumas suposições:

- A superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície;

- b. As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios específicos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- c. A adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente;
- d. O sistema é ideal;
- e. Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- f. A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas;

Essa forma de isoterma é a mais frequentemente utilizada e pode ser expressa segundo a equação 7:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{X_m K_e} + \frac{C_e}{X_m} \quad (7)$$

Onde:

C_e = concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1});

X_m = quantidade máxima de adsorvato em uma monocamada (mg g^{-1});

K_e = constante de Langmuir (L mg^{-1});

Q = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}),

A equação 7 é reescrita na forma linear, onde a plotagem de C_e/Q_e versus C_e produz uma linha reta que permite a determinação dos parâmetros K_e e X_m (a partir dos valores encontrados na equação da reta $y = ax + b$), da inclinação e da intercepção, respectivamente, onde $C_e/Q_e = y$, $1/X_m K_e = b$ e $1/X_m = a$.

Outra equação utilizada para descrever fenômenos de adsorção é a de Freundlich. Essa equação sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente a medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície^{46,47,50-54}.

Esta forma de isoterma pode ser expressa segundo a equação 8:

$$Q = K_f C_e^n \quad (8)$$

Onde:

Q = quantidade adsorvida de soluto na fase sólida (mg g^{-1});

K_f = constante relacionada à capacidade de adsorção;

C_e = concentração em equilíbrio do soluto na fase líquida (mg L^{-1});

n = intensidade de adsorção.

1.7 UTILIZAÇÃO DE ARGILAS EM EFLUENTES DE DAM

Diferentes tipos de adsorventes convencionais e não-convencionais têm sido testados para a remoção de vários íons metálicos como, por exemplo, carvão ativado, zeólitas modificadas, zeólitas naturais e a partir de cinza de carvão, terra de diatomáceas, bentonita, kianita (Al_2SiO_3), argila natural estratificada (mistura de diversos argilominerais), montmorilonitas (considerada vinte vezes mais barata que o carvão ativado), microesferas de quitosana, etc. Além do uso de argilas catiônicas, argilas aniônicas do tipo hidrotalcita, que consistem numa estrutura lamelar composta por hidróxidos duplos de Mg e Al e domínio interlamelar composto por carbonato e água, também aparecem como uma alternativa na adsorção de metais^{13,15,55,56,57}.

1.7.1 Argilas Catiônicas

A grande área superficial, estabilidade química e mecânica, estrutura lamelar (camadas), elevada capacidade de troca catiônica e a tendência de manter a água nos sítios interlamelares têm feito das argilas excelentes materiais adsorventes⁵⁶. As mais importantes argilas silicatadas são conhecidas como filossilicatos (do Grego *phullon*, folha), pois têm estrutura organizada em folhas, camadas ou lamelas. São caracterizadas por lâminas alternadas, compostas de placas de cátions minerais circundados e ligados entre si por placas de ânions oxigênio e hidroxila. Um tipo de lâmina é dominado por sílica tetraédrica, o outro por octaedro de alumínio e/ou de magnésio^{58,59}.

Uma lâmina tetraédrica consiste num sistema interligado de uma série de tetraedros de sílica horizontalmente retidos juntos por ânions oxigênios compartilhados. O bloco estrutural básico para a lâmina dominada por silício compõe-se de uma unidade com um cátion silício circundado por quatro oxigênios. Devido a sua configuração quadrilateral, é denominada sílica tetraédrica^{58,59}.

A lâmina octaédrica é constituída de inúmeros octaedros retidos juntos horizontalmente, compartilhando oxigênios. Esse tipo de lâmina dispõe de ânions chave alumínio e/ou magnésio. Um íon alumínio (ou) magnésio, é circundado por íons oxigênio ou hidroxila, proporciona um bloco estrutural de oito lados, denominado octaedro. Os principais elementos constituintes das argilas são arranjos bidimensionais (subcamadas) de tetraedros formados por silício-oxigênio e subcamadas de octaedros de alumínio ou magnésio-oxigênio ou hidroxila. A formação das camadas nas diferentes

argilas consiste na superposição de subcamadas (folhas) de tetraedros e de octaedros de diferentes maneiras. Nas argilas do tipo 1:1 estão sobrepostas uma folha tetraédrica e uma octaédrica. Já nas argilas do tipo 2:1, estão sobrepostas folhas tetraédricas e uma octaédrica interna (Figuras 7 e 8)^{10,58}.

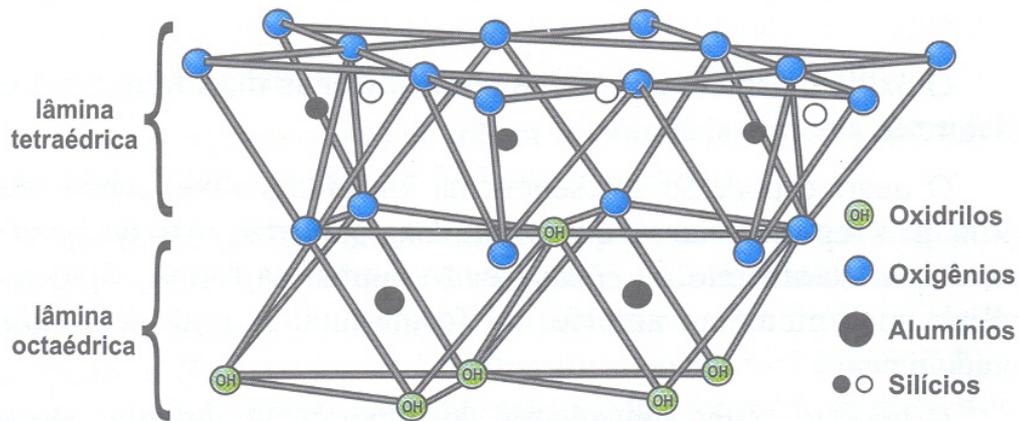


Figura 7. Representação esquemática das lâminas tetraédricas e octaédricas nas argilas 1:1⁵⁸.

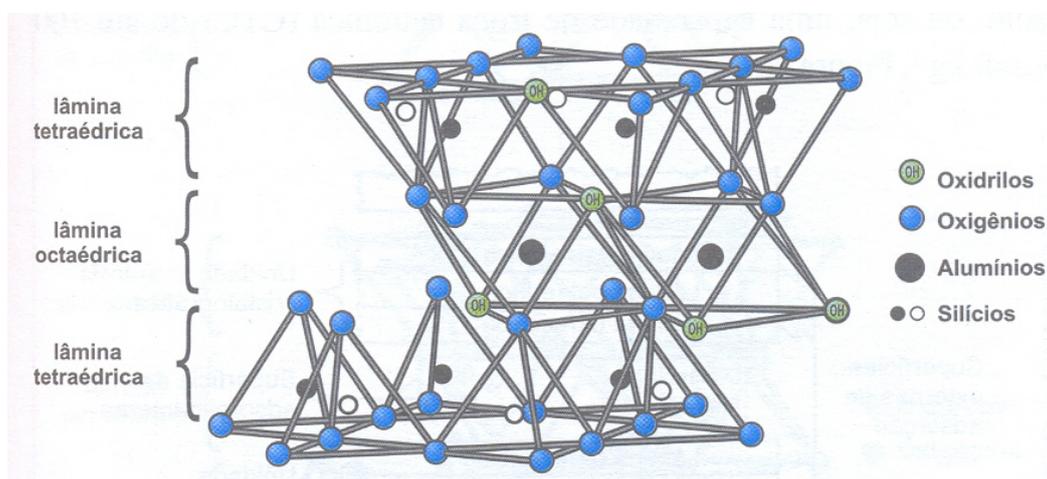


Figura 8. Esquema da estrutura das argilas 2:1⁵⁸.

Atualmente, as argilas cristalinas são agrupadas em sete grupos sistemáticos, apresentados na Tabela VI⁵⁵.

Tabela VI. Classificação sistemática das argilas cristalinas⁵⁵.

Arranjo das camadas e grupo	Exemplos de espécies
2:1 Talco	Talco: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ Pirofilita: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
2:1 Esmectita	Hectorita: $E^{+}_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$ Montmotilonita: $E^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$
2:1 Vermiculita	Vermiculita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ Vermiculita: $E^{+}_{0,86}(MgFe^{+2}, Fe^{+3}Al)_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$
2:1 Mica	Lepidolita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ Ilita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
1:1 Caulinita	Caulinita: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

As lâminas octaédricas e tetraédricas se unem pelo compartilhamento do íon O (oxigênio) da lâmina tetraédrica. Dessa maneira, na lâmina octaédrica, os seis íons que circundam o cátion central incluem tanto o oxigênio como a hidroxila. Na estrutura dos argilominerais ressaltam-se os planos iônicos, as lâminas e as camadas (Figura 9)⁶⁰⁻⁶².

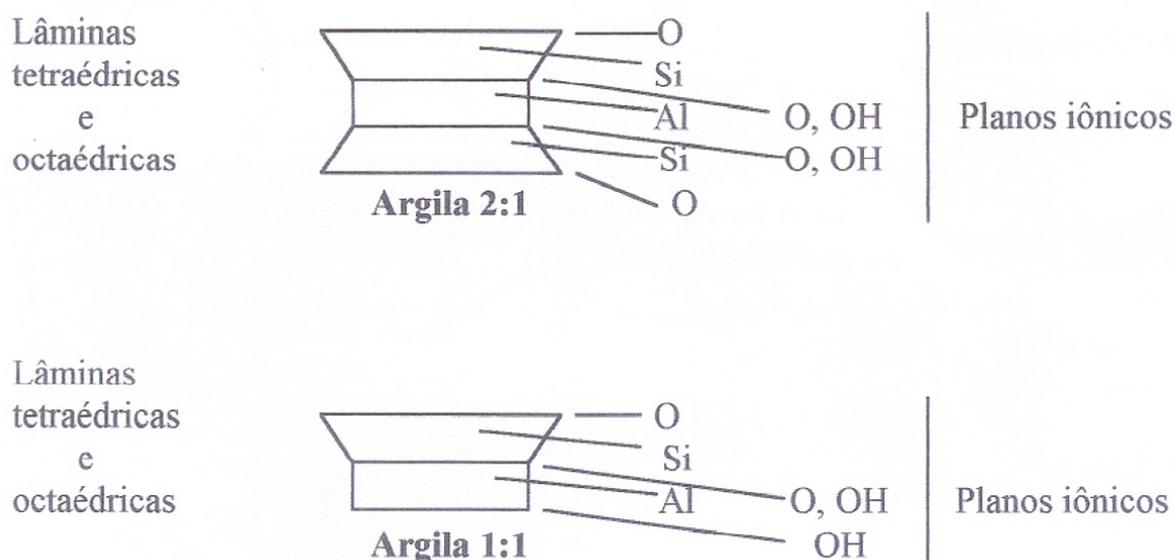


Figura 9. Esquematização dos planos iônicos, das lâminas e das camadas nos argilominerais⁶².

Na estrutura da caulinita, por exemplo, no espaço entre as camadas 1:1 que se empilham, os oxigênios do plano que une as bases dos tetraedros encontram-se frente às hidroxilas dos octaedros, enquanto que na estrutura de montmorilonita, uma argila do tipo 2:1, nos espaços entre as camadas, oxigênios faceiam oxigênios. Resulta que, na caulinita existem ligações de hidrogênio, inexistentes na montmorilonita. Por esse motivo os argilominerais do tipo 1:1 são ditos "não-expansivos", enquanto os 2:1 são ditos "expansivos", podendo alojar moléculas de H₂O e uma diversidade de cátions entre as camadas.

Na illita, também "não-expansiva", a ligação entre as camadas é feita pelo potássio. Quando esse potássio sai, o mineral se transforma em vermiculita. Os argilominerais expansivos (montmorilonita e vermiculita, por exemplo) apresentam superfície de exposição externa e interna, enquanto os não-expansivos (caulinita, por exemplo), somente externa (Figura 10). Uma consequência desse fato é a existência de 1 ha. (10.000 m²) de área exposta em cerca de 54 g de caulinita ou em apenas 14 g de esmectita (montmorilonita)⁶⁰⁻⁶².

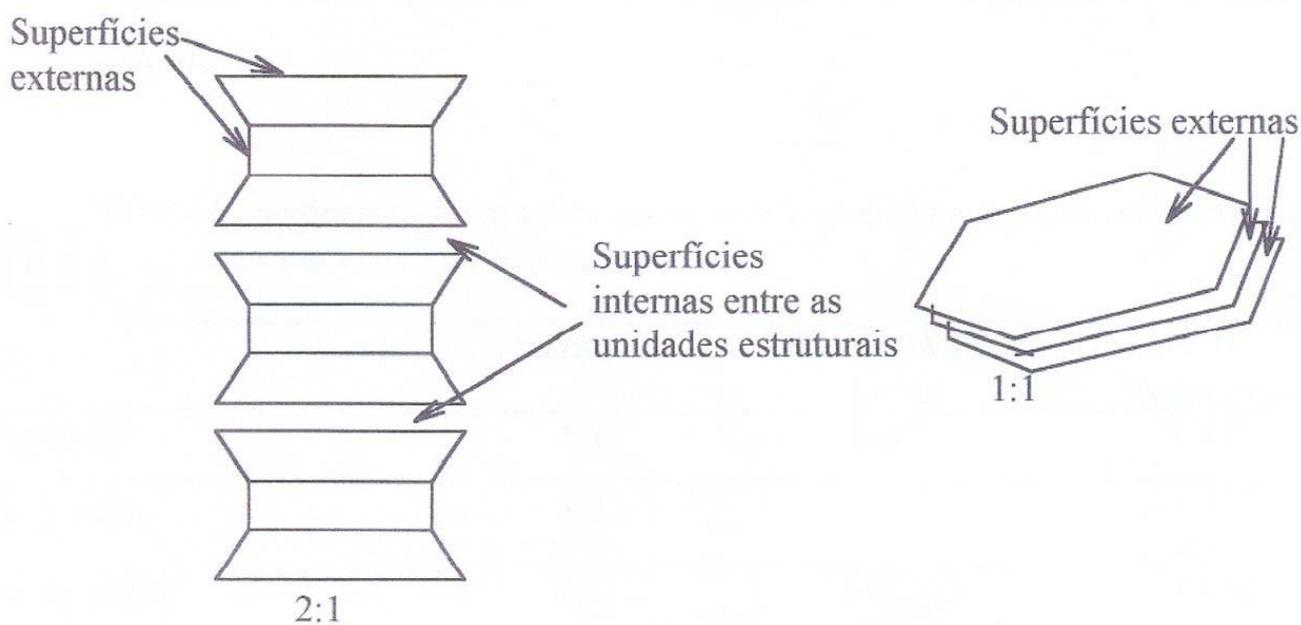


Figura 10. Esquematização das superfícies de exposição interna e externa dos argilominerais secundários⁶².

A disposição estrutural tetraédrica ou octaédrica admite uma correlação muito simples entre os elementos que compõem as argilas silicatadas. No entanto, na natureza, resultam fórmulas químicas mais complexas, conseqüentes do intemperismo de uma grande variedade de rochas, minerais e outros cátions, além de silício, alumínio e magnésio que entram nos reticulados da argila.

O silício na lâmina tetraédrica, o alumínio e o magnésio na lâmina octaédrica estão sujeitos a substituição por outros íons de tamanho semelhante. O raio iônico de certo número de íons,

comumente encontrado nas argilas, acha-se assinalado na Tabela VII. Nota-se que o alumínio é apenas ligeiramente maior do que o silício; por conseguinte o alumínio pode se ajustar ao centro do tetraedro no lugar do silício, o que acontece em algumas argilas. À medida que se formam alguns silicatos, parte do silício na lâmina é deslocada pelo alumínio, sem modificar a estrutura básica do cristal. Esse processo, denominado substituição isomórfica, é comum na natureza e é responsável por uma variabilidade de argilas silicatadas.

A substituição isomórfica também ocorre na lâmina octaédrica. Os íons Fe e Si possuem tamanhos semelhantes àqueles do Al e Mg. Portanto, tais íons poderão ajustar-se nas posições do Al e do Mg como íon central da lâmina octaédrica (Tabela VII).

Esse tipo de substituição é responsável pelo total de cargas negativas presente em várias argilas silicatadas e, por outro lado, pela capacidade de adsorção de cátions. Porém, a substituição de um cátion Mg^{2+} por outro de três cargas, como Al^{3+} ou Fe^{3+} , numa lâmina trioctaédrica, normalmente neutra, deixa um saldo de carga positiva. Embora tais cargas positivas sejam, normalmente, contrabalançadas pelas cargas negativas, elas exercem real influência sobre a capacidade de adsorção das argilas⁶⁰⁻⁶⁴.

Tabela VII. Raios iônicos dos principais elementos químicos encontrados nas argilas. Adaptado de Margulies *et al.*, 1988⁶⁴.

Elemento	Raio (nm)
Si^{4+}	0,41
Al^{3+}	0,50
Fe^{3+}	0,64
Mg^{++}	0,65
Zn^{++}	0,70
Fe^{++}	0,75
Ca^{++}	0,94
Na^{+}	0,98
K^{+}	1,33
O^{-}	1,45

Outro parâmetro importante de se analisar em um aluminossilicato é a sua capacidade de troca catiônica (CTC). A capacidade de troca catiônica (CTC) de um aluminossilicato é a quantidade de íons, particularmente cátions, que esse pode adsorver e trocar. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nessas ligações quebradas. Para neutralizar essas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais⁵⁵.

A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e, por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material. Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. Entretanto, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e de vários outros fatores, podendo ter um valor variável em função de determinada aplicação⁵⁵.

Como a remoção de metais pesados pelo processo de troca iônica depende diretamente da CTC do aluminossilicato, a medida da capacidade de troca de um aluminossilicato é um parâmetro importante para a utilização desses materiais em processos de extração de metais. Vários métodos de medidas da CTC têm sido descritos na literatura, cada qual utilizando diferentes procedimentos⁴⁷⁻⁵¹. Entretanto, o método mais utilizado para a determinação da CTC de aluminossilicatos envolve a saturação do material com uma solução de acetato de sódio ou potássio e posterior deslocamento deste íon (sódio ou potássio) pelo cátion amônio, por tratamento com uma solução de acetato de amônio. A dosagem dos cátions deslocados, Na^+ ou K^+ , pelo NH_4^+ é medida por fotometria de chama⁵⁵.

Tabela VIII. Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio⁵⁵.

Argila	CTC (meq/ 100g da argila)
Caulinita	3 -15
Haloisita 2H ₂ O	5 -10
Haloisita 4H ₂ O	10 - 40
Ilita	10 - 40
Clorita	10 - 40
Sepiolita- atapulgita	20 - 35
Esmectita	80 - 150
Montmorilonita	80 - 200
Vermiculita	100 -150

A Tabela VIII mostra a variação da capacidade de troca de alguns argilominerais, determinada pelo método de saturação com o cátion amônio. A diferença na CTC deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na intercamada, em virtude da carga negativa presente no sítio de Al hexacoordenado e na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa. A comparação das curvas de neutralização das formas ácidas da caulinita e da montmorilonita evidenciou a diferença de acidez desses argilominerais⁵⁵.

Além da capacidade de troca catiônica, outro fator importante a ser considerado na capacidade de adsorção de uma argila é a área específica. É definida como a área da superfície externa das partículas por unidade de massa. A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da área específica do reagente sólido. No caso dos aluminossilicatos, a área específica é avaliada normalmente através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção na temperatura do N₂ líquido. Dessa forma, é possível acompanhar as modificações texturais ocorridas nos sólidos com o equacionamento adequado dado.

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é função da quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, à temperatura constante. Os dois modelos clássicos utilizados no cálculo da área específica são: o modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller), desenvolvido para multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou para adsorção química. Além desses modelos, costuma-se também empregar o modelo BJH (Barrett, Joyner e Halenda). Esse modelo é comumente empregado para o levantamento

do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica. A Tabela IX apresenta os valores da área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET⁵⁵.

Tabela IX. Área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET⁵⁵.

Aluminossilicato	Área Específica (m² g⁻¹)
Caulinita de elevada cristalinidade	> 15
Caulinita de baixa cristalinidade	> 50
Bentonita	74,5
Haloisita 2H ₂ O	> 60
Ilita	50 -100
Montmorilonita	150-800
Mordenita	340
Zeólita	300-800

Nesse sentido, a montmorilonita K-10 e a bentonita brasileira do nordeste (argilas do tipo 2:1 da classe das esmectitas) merecem destaque. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área de superfície (até 800 m²/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia⁶⁵.

O alto poder de remoção dos metais pesados por parte das esmectitas deve-se principalmente às substituições isomórficas que costumam ocorrer na rede, provocando uma grande variação na sua composição química. As substituições mais comuns são de Si⁴⁺, nos tetraedros, por cátions trivalentes (Cr³⁺ ou Fe³⁺, por exemplo) e de Al³⁺, nos octaedros, por cátions divalentes (Mg²⁺ ou Fe²⁺, por exemplo) levando a uma deficiência de cargas e a um potencial negativo na superfície do argilomineral. Outros fatores como as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a substituição do hidrogênio por hidroxila também contribuem para esse desequilíbrio de cargas na estrutura. Para compensar essa deficiência, existem cátions hidratados entre as camadas estruturais, os quais podem ser trocados por outros cátions adsorvidos (capacidade de troca catiônica).

Essas características conferem a essas argilas propriedades bastante específicas, que têm justificado uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos, dentre esses a sua utilização em efluentes oriundos da atividade mineradora de carvão^{65,66}.

1.7.2 Argilas Aniônicas

O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar. Essa designação é devida a um paralelo com o termo “argilas catiônicas”, usado para os materiais que são constituídos de camadas de aluminossilicatos carregadas negativamente, com cátions no espaço interlamelar para compensar essas cargas. O termo “Hidróxido Duplo Lamelar” (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos e se refere a características estruturais, destacando a presença de dois cátions metálicos na lamela desses compostos. Minerais da família das argilas aniônicas são reportados desde o século XIX, sendo a hidrotalcita, uma argila aniônica natural que contém ânions carbonato intercalados entre as lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio, a mais conhecida⁶⁷.

A natureza dos cátions e ânions pode mudar e, quando isso ocorre, os compostos são conhecidos como “compostos do tipo hidrotalcita”. As hidrotalcitas foram reportadas pela primeira vez em 1842, relatadas por Norway, com a seguinte fórmula: $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$. Já a síntese de hidróxidos duplos lamelares teve seu início em 1933, com Feitknecht, que sintetizou esses materiais pela reação de precipitação controlada de sais metálicos em solução aquosa com base. Em 1942, um artigo de Feitknecht fazia referências às argilas aniônicas como “estruturas de lâmina dupla”. Porém, foi a partir de 1960 que o estudo dessas estruturas foi aprofundado⁶⁷.

A estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita pode ser comparada à brucita, $Mg(OH)_2$, onde as lamelas são neutras com o cátion de magnésio localizado no centro do octaedro e tendo nos vértices ânions hidroxila (Figuras 11 e 12). Os octaedros são unidos pelas arestas, de modo a formar lamelas infinitas. Essas lamelas são neutras e mantidas coesas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio.

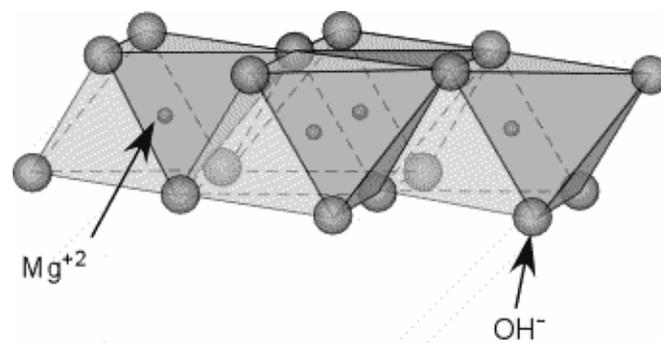
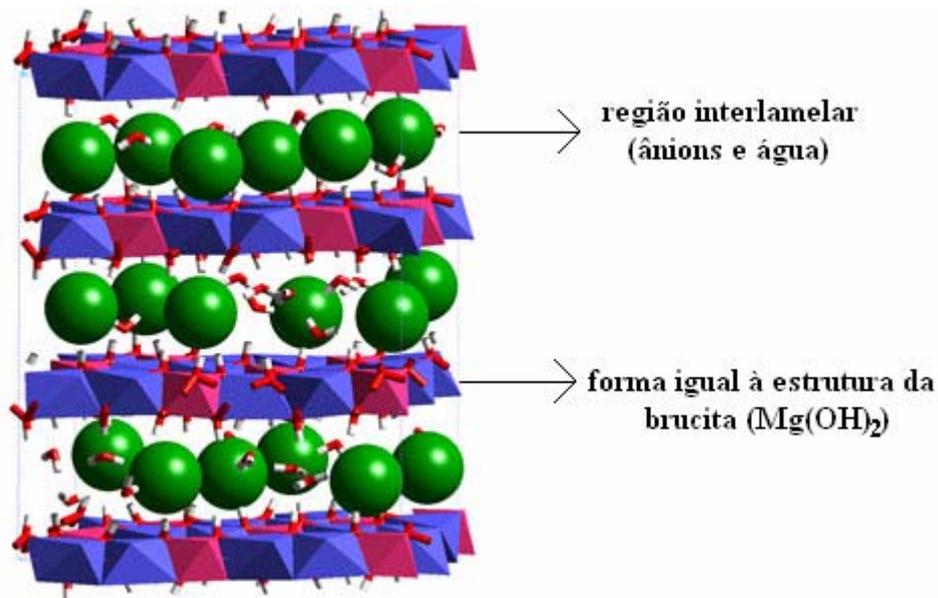


Figura 11. Estrutura da brucita⁶⁸.



Hidrotalcita $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$

Figura 12. Relação entre as estruturas da brucita e hidrotalcita^{68,69}.

Nos hidróxidos duplos lamelares, quando ocorre a substituição do cátion divalente pelo trivalente obtém-se, então, a lamela carregada positivamente, mas ainda com estrutura octaédrica. Para que as lamelas se estabilizem, é necessária a presença de ânions interlamelares. O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions. Os ânions e moléculas de água apresentam-se de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com as lamelas. A espécie aniônica mais comumente encontrada no domínio interlamelar é o carbonato. Porém, um grande número de ânions, tanto orgânicos quanto inorgânicos, pode ocupar esse domínio. As características físicas dos HDLs, como mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas, confirmam esse estado desordenado na região interlamelar. Tais propriedades levam alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado “quase-líquido”⁶⁷.

Em geral, os HDLs apresentam a seguinte fórmula geral: $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2](A^{m-})_{x/n} \cdot nH_2O$

Onde: M(II) = cátion metálico divalente de: Mg, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ca.

M(III) = cátion metálico trivalente de: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ga.

A^{m-} = ânion interlamelar de carga m: CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , etc.

x = razão molar $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$ e pode ter valores de 0,1 a 0,5.

n = estado de hidratação do HDL.

1.8 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM EFLUENTES DE DAM

Diferentes técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas para a determinação de metais presentes em amostras oriundas da mineração de carvão e do seu beneficiamento, entre as quais podemos citar a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)^{56,70}, a espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES)^{71,72} e a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)⁷³.

Entre as técnicas acima citadas, a F AAS é a mais utilizada. Isso é atribuído à sensibilidade adequada, à especificidade, à seletividade, à relativa facilidade de operação e ao baixo custo. Essas características favoráveis ajudaram a espectrometria de absorção atômica a manter o seu espaço ao lado de técnicas multielementares como ICP OES e ICP-MS que apresentam uma ampla escala de uso, com uma alta precisão e exatidão e baixos limites de detecção^{74,75}.

Matlock *et al.*³¹ utilizaram a técnica de ICP OES na determinação de metais (Al, Sb, Fe, Mn, Sr, Se, Mg, Co, Cu, Cr, Cd, Be, Ba, e As) em amostras de DAM coletadas em uma mina abandonada na cidade de Kentucky, EUA, após a precipitação com ligantes (1,3-benzenodiamidoetanotiol). Para tanto, metais como Fe e Mn, que apresentavam a maior concentração inicial no efluente bruto, 194 e 4,65 mg L⁻¹, respectivamente, em pH = 4,5, tiveram a sua concentração diminuída para valores inferiores a 0,001 mg L⁻¹ após o uso do ligante. Esse método mostrou-se eficiente, tendo em vista o alto potencial de remoção do material empregado, porém apresenta desvantagens no que diz respeito às grandes quantidades de lodo geradas, bem como o alto custo para dispor esse lodo em um local adequado e licenciado.

No trabalho de Luptakova e Kusnierova¹⁹, em soluções aquosas de Cu de 20 mg L⁻¹, bactérias redutoras de sulfato do gênero *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum* foram empregadas no intuito de se obter uma redução na concentração desse metal. Para tanto, foram realizados testes em batelada que simulassem as condições e concentrações desse metal em um efluente de DAM. Essas bactérias mostraram-se muito eficientes conseguindo uma redução de até 99% em relação à concentração inicial para um tempo de contato entre a amostra e as bactérias de 5-6 dias em pH = 2,5. Tempos de contato superiores a 6 dias não evidenciaram qualquer benefício. A determinação da concentração inicial e final foi realizada por F AAS.

Chang *et al.*²³ também utilizaram bactérias redutoras no intuito de reduzir a concentração de Cu, Zn, Fe e sulfato em soluções (50, 100, 500 e 2.500 mg L⁻¹, respectivamente) em soluções que simulassem as condições de um efluente de DAM. As bactérias empregadas nesse trabalho foram do tipo sulfidogênicas e foram deixadas sob agitação com as soluções por duas semanas. A agitação proporcionada aos reatores foi realizada com o auxílio de uma bomba peristáltica e o tempo de

retenção entre as soluções e as bactérias após agitação foi de 20 semanas. A menor concentração de sulfato foi de 550 mg L^{-1} após 7 semanas, sendo que para Cu, Zn e Fe, foi de zero, zero e 50 mg L^{-1} após 5, 10 e 9 semanas, respectivamente. As determinações dos metais, antes e após o contato com as bactérias, foi realizada por F AAS.

Em outro trabalho, Potgieter-Vermaak *et al.*⁷⁶ utilizaram três diferentes substâncias (cinzas de carvão, dolomita e carbonato de cálcio) como pré-tratamento para a redução na concentração de Ca, Mg, Fe e sulfato de soluções que simulassem condições e concentrações típicas de efluentes de DAM. Essas substâncias foram empregadas devido ao seu baixo custo testadas através de *Jar Test* (teste de jarros). As amostras foram analisadas antes e após o tratamento para íons férricos, ferrosos, cálcio, magnésio e sulfato. O estudo mostrou que os custos ao serem empregados esses materiais são menores quando empregadas substâncias tradicionais (hidróxidos metais alcalinos e alcalino-terrosos), não sendo incluídos os gastos com energia, materiais de laboratório, etc. Os resultados indicaram que o método pode ser aplicado para concentrações reais de íons férrico, ferroso, magnésio cálcio e sulfato para até 1500, 500, 400, 300 e 6000 mg L^{-1} , respectivamente, em $\text{pH} = 1,2$. Foi utilizada a F AAS para as determinações dos metais.

No trabalho de Mohan e Chander⁴⁰, a lignita, um carvão de baixo *rank* também conhecida como carvão marrom, foi empregada como um adsorvente de baixo custo na remoção de Fe, Mn, Zn e Ca de soluções aquosas. Os estudos foram realizados em diferentes pH's (2, 4, 6, 8 e 10). As soluções foram testadas em colunas simples (de 22 mL de volume) e no sistema multicolumnas (três colunas de 80 mL, totalizando 240 mL). Para o sistema de colunas simples foi empregada a massa de 10g de lignita, enquanto que para o sistema multi-colunas a massa utilizada foi de 150g. Os estudos revelaram que o adsorvente empregado mostrou boa capacidade de remoção, tanto para coluna simples quanto para multicolumnas, atingindo até 100% de remoção de Fe e Mn para pH's 3 e 6, respectivamente.

2. OBJETIVOS

Entre os metais presentes nas amostras de DAM, o Mn é um metal de difícil remoção por métodos tradicionais (neutralização com substâncias alcalinas, onde é necessário elevar o pH do efluente acima de 8), bem como pelos biológicos. Esse metal pode existir em até oito diferentes estados de oxidação, que podem ser cátions ou ânions. Os compostos de Mn catiônicos são mais tóxicos se comparados aos aniônicos, e o Mn^{2+} é mais tóxico que o Mn^{3+} . Geralmente, é absorvido pelo corpo via oral ou respiratória e, em quantidades excessivas, pode causar danos irreversíveis ao sistema nervoso e outras patologias como pneumonia, colapso circulatório, edema do trato respiratório, dentre outros.⁷⁷

Outro metal que, dependendo do efluente, encontra-se, em geral, em concentrações elevadas, é o Fe. Esse metal é um elemento vital para a respiração celular e formação da hemoglobina, formando um complexo estável conhecido como grupo *heme*. Quando ingerido excessivamente pode causar, vômitos, distúrbios gastrointestinais, diarreias, dores abdominais, letargias e choque. Em casos severos a toxicidade pode progredir e acarretar em um aumento da acidez do sangue, descoloração da pele, febre e até a morte⁷⁸. O uso de métodos químicos no tratamento de efluentes contendo Fe acarretaria uma nova geração de resíduos (elevados volumes de lodo).

Em virtude da toxicidade desses metais (Fe e Mn) e da dificuldade de remoção dos mesmos sem acarretar novos impactos ao meio ambiente, quando se utiliza métodos de tratamento convencionais, uma alternativa torna-se necessária.

Nesse sentido, o emprego de argilas como a bentonita brasileira do nordeste (natural), montmorilonita K-10 e a hidrotalcita, ambas sintéticas, para a adsorção desses metais, mostra-se vantajoso. A vantagem de se trabalhar com essas argilas seria a possibilidade de reaproveitamento das mesmas após o uso no tratamento de DAM, na forma de co-processamento em outros ramos industriais (indústria de cimento, vidros, etc.), além de obtenção fácil e em grandes volumes para algumas argilas.

Anteriormente à utilização de argilas, outras substâncias foram utilizadas com o propósito da remoção de Fe e Mn em efluentes de DAM. Entretanto, o princípio dessas substâncias foi o da floculação/coagulação (e não adsorção) a base de agentes naturais constituídos de polifenóis de alto peso molecular e origem vegetal, não-nitrogenados, usados na produção de agentes floculantes e coagulantes para tratamento de água. Também foram feitos estudos com extratos obtidos de sementes de moringa. O gênero moringa e, particularmente, as espécies *moringaceae olerifera* e *moringaceae stenopetala*, destacam-se como um dos mais promissores coagulantes naturais utilizados para tratamento de águas visando sua potabilidade, isto é, redução da turbidez (material sólido em suspensão) e de contaminantes microbiológicos (bactérias e outros microrganismos transmissores de

doenças)⁷⁹. Porém, tanto com a moringa bem como com o produto a base de taninos, as concentrações de Mn e Fe em amostras de DAM praticamente não foram alteradas, surgindo então a necessidade do emprego de outro material e/ou princípio de remoção.

Em relação à técnica empregada para a determinação de Mn e Fe, a F AAS é uma técnica analítica simples, de baixo custo, com tempo de análise reduzido e aplicável para a determinação desses metais, encontrados em níveis de concentração de mg L^{-1} , nas amostras de DAM.

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia para a remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão (DAM), utilizando argilas.

Objetivos específicos:

- emprego de duas argilas sintéticas, a montmorilonita K-10 e a hidrotalcita, e uma argila natural, a bentonita brasileira do nordeste, como adsorventes dos metais;
- investigação de parâmetros como o pH, quantidade de argila, tempo de contato e quantidade de metal adsorvido/massa de argila empregada (isotermas de adsorção) utilizando soluções aquosas de Fe e sulfato de manganês, a fim de se obter uma condição ideal de adsorção para os adsorventes;
- comprovação da eficiência da metodologia desenvolvida na remoção de Mn e Fe pela determinação da concentração destes, antes e depois do processo, utilizando a F AAS;
- aplicação da metodologia desenvolvida as amostras de drenagem ácida de mina, provenientes de minas de carvão da região Sul do Brasil.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Todas as determinações de Mn e Fe foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica PerkinElmer 2100. Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de Mn e de Fe. Para o Mn, foi monitorada a linha analítica 279,5 nm, enquanto que a fenda do monocromador usada foi 0,2 nm e a corrente da lâmpada 5 mA. Já para o Fe, foi monitorada a linha analítica 248,3 nm, enquanto que a fenda do monocromador usada foi 0,2 nm e a corrente da lâmpada 30 mA.

A solução da amostra foi nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso (ar sintético) com vazão de 8,0 L/min misturada a um combustível (acetileno 2.8 Absorção Atômica da White Martins/Praxair, pureza de 99,8%) com vazão de 2,5 L/min (vazões conforme recomendação do fabricante).

Para a agitação das amostras, foi utilizado um agitador com banho-maria Dubinoff 145, enquanto que para a centrifugação foi utilizada uma centrífuga BIO ENG modelo BE-4004. Já para o ajuste do pH das soluções, foi utilizado um medidor de pH TPH-2 da Testa Tecnologia Eletrônica e para o ajuste dos diferentes pH's, a homogeneização das soluções foi realizada por um agitador magnético Fisatom com o auxílio de uma barra magnética.

3.2 MATERIAIS E REAGENTES

Foram utilizados os seguintes reagentes de grau p.a., da Merck: HNO₃ 65% (m/m) e NH₄OH 25% (m/m), MnSO₄.H₂O 99% e solução padrão de Fe (1094 mg L⁻¹) preparada a partir de uma solução Titrisol[®] - Merck. Para a preparação das amostras, reagentes e soluções foi utilizada água deionizada purificada em um sistema Milli-Q[®] (resistividade de 18,2 MΩ.cm). Soluções de calibração contendo 0,5 – 5,0 mg L⁻¹ de Mn e de Fe foram preparadas a partir de diluição adequada de soluções-estoque, contendo 1582 mg L⁻¹ de Mn e 1094 mg L⁻¹ de Fe segundo o meio (pH) da análise em questão. Toda a vidraria e frascos utilizados para preparar e armazenar as soluções, bem como as amostras, foram descontaminados com solução HNO₃ 10% (v/v) durante 3 dias. Após, os materiais foram enxaguados com água deionizada.

Em relação às argilas utilizadas, a montmorilonita K-10 é procedente da FLUKA, apresenta área superficial de 232 m² g⁻¹ e capacidade de troca catiônica de 1,9 meq g⁻¹. A bentonita brasileira do nordeste, porém, é oriunda da Bentonita União Nordeste S.A. (Campina Grande – PB), apresenta área superficial de 62 m² g⁻¹, capacidade de troca catiônica de 1,47 meq g⁻¹ e volume de poros de 3,082.10⁻³

cm³ g⁻¹. Já a hidrotalcita, sinteticamente obtida pelo método de co-precipitação a pH variável, apresenta área superficial de 82 m² g⁻¹ e o volume de poros de 0,25 cm³ g⁻¹ 67. A área superficial das três argilas foi determinada segundo o método BET, enquanto que o volume de poros baseou-se no método BJH. A composição química das três argilas é mostrada na Tabela X⁷⁰.

Tabela X. Composição química da montmorilonita K-10 e bentonita brasileira⁷⁰.

Composição (%)	Montmorilonita K-10	Bentonita	HT
SiO ₂	65,34	64,24	-
Al ₂ O ₃	12,89	13,98	16,9
Fe ₂ O ₃	2,38	7,64	-
MgO	0,95	2,82	40,0
TiO ₂	0,52	0,77	-
CaO	0,24	1,52	-
Na ₂ O	0,53	2,10	-
K ₂ O	1,54	0,40	-
P ₂ O ₅	7,85	0,06	-
CO ₂	-	-	7,3
H ₂ O	-	-	35,8

Quanto ao efluente, foram analisadas três amostras de DAM provenientes de diferentes minas e localidades. Uma das amostras (DAM 1), é procedente da localidade de Urussanga – SC (Figura 13), oriunda da Indústria Carbonífera Rio Deserto LTDA e apresenta pH entre 3,5 e 4, além de metais como Mn, Zn, Fe, Mg, K e Cu. A Figura 14 mostra algumas imagens do local de geração (mina de carvão) e de coleta, respectivamente, da DAM 1. As outras duas amostras (DAM 2 e DAM 3) são provenientes da cidade de Criciúma e foram cedidas por terceiros, não havendo aprofundamento de caracterização do local de coleta. Nessas amostras, foram detectados metais como Mn, Zn, Fe, Cu e Cr em concentrações expressivas, dentre outros em quantidades menores.

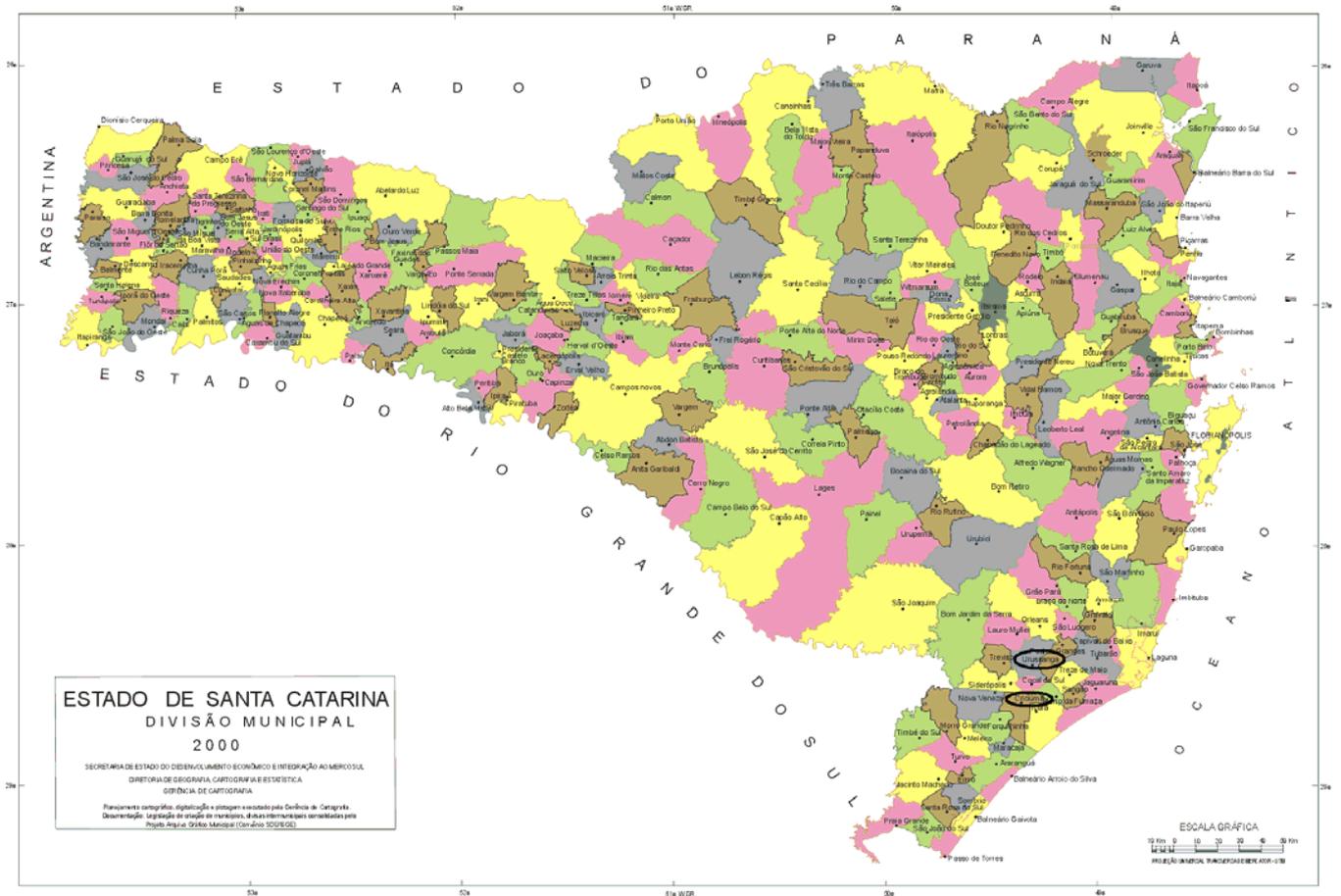


Figura 13. Localidades de coleta da drenagem ácida de mina (DAM 1)⁸⁰.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 14. Imagens do local de geração e coleta da DAM 1. (a) entrada da mina de carvão subterrânea; (b) parede lateral da mina com a formação da DAM; (c) teto da mina com a formação da DAM; (d) e (e) acúmulo de DAM no chão da mina; (f) extração do carvão; (g) e (h) deslocamento do carvão até a superfície; (i) e (j) local de retenção da DAM gerada.

3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Otimização do tempo de contato entre soluções de Mn e Fe e as argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira

Foram preparados 500 mL de uma solução-estoque de 10 mg L^{-1} de Mn a partir de sulfato de manganês hidratado pós-secagem em estufa por 1h a $110\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$. Para tanto, pesou-se 0,014 g de MnSO_4 seco e dissolveu-se com água deionizada em $\text{pH} = 4$. Após a completa dissolução do sal, transferiu-se o conteúdo quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL e o volume foi completado com água deionizada em $\text{pH} = 4$. Essa água teve seu pH diminuído para 4 pela adição de algumas gotas de uma solução 1% (v/v) de HNO_3 e o pH foi monitorado. Entretanto, no caso do ferro a solução-estoque, também de 10 mg L^{-1} , foi preparada a partir de uma solução de Fe de 1094 mg L^{-1} , sendo o monitoramento do pH realizado da mesma forma. Para a otimização do tempo de contato da argila com a solução de Mn, mantendo a massa da argila constante, alíquotas de 20 mL foram transferidas para 5 frascos de polipropileno de 50 mL procedendo-se da seguinte forma:

- Ao primeiro frasco, não se acrescentou argila, nem mesmo este foi submetido à agitação;
- Ao segundo frasco, pesou-se 100 mg de montmorilonita K-10 e colocou-se para agitação (150 rpm) durante 5 min;
- Ao terceiro frasco, pesou-se 100 mg de montmorilonita K-10 e colocou-se para agitação (150 rpm) durante 30 min;
- Ao quarto frasco, pesou-se 100 mg de montmorilonita K-10 e colocou-se para agitação (150 rpm) durante 60 min;
- Ao quinto frasco, pesou-se 100 mg de montmorilonita K-10 e deixou-se em repouso por 60 min sem agitação;

Em seguida, passados os tempos de contato, submeteram-se os frascos à centrifugação (3500 rpm por 2 min) de onde se coletaram alíquotas do sobrenadante de cada frasco para posterior diluição de modo a situarem-se dentro do intervalo de concentração da curva de calibração ($0,5 - 5,0 \text{ mg L}^{-1}$). O valor de pH adotado refere-se à manutenção das condições encontradas nos efluentes de DAM, cujo pH situa-se na faixa de 3 - 4. Tal procedimento foi aplicado nas mesmas condições para a bentonita brasileira, bem como para o elemento Fe. Além disso, essa verificação foi repetida, ainda para o Mn, tanto para a montmorilonita K-10 quanto para a bentonita brasileira, usando uma concentração de 100 mg L^{-1} , massa de 500 mg e variando os tempos de contato de 2 h a 48 h. Da mesma forma, também

utilizando as duas argilas, foi realizada para o Fe utilizando concentrações de 10 e 50 mg L⁻¹ e variando os tempos de contato de 5 min a 60 min. As determinações dos metais foram realizadas em triplicatas.

3.3.2 Otimização da quantidade de argila

Para a otimização da quantidade de argila, massas de 50 a 500 mg (em intervalos de 50 mg) de montmorilonita K-10 e bentonita brasileira do nordeste foram adicionadas a 20 mL de uma solução de Mn 10 mg L⁻¹, sendo o preparo dessa descrito no item 3.3.1 e utilizando como parâmetro de contato 5 min de agitação.

3.3.3 Realização das isothermas de adsorção

Para a determinação da relação entre a quantidade de Mn adsorvida (mg) por massa de argila utilizada (g) e a concentração de Mn⁺² em equilíbrio, preparou-se uma solução-estoque de 1000 mg L⁻¹ a partir de MnSO₄ seco. Após, soluções de 5 a 150 mg L⁻¹ foram feitas. Nessa otimização, o pH das soluções continua sendo igual a 4. A partir de cada uma das soluções, 20 mL foram transferidos para frascos de polipropileno de 50 mL e a cada frasco foram adicionados 100 mg de montmorilonita K-10 e bentonita brasileira. Após, os frascos foram colocados para agitação por 5 min seguidos de 2 min de centrifugação a 3500 rpm. A seguir, foi feita uma diluição para posterior determinação do analito. Os 30 mL restantes foram igualmente transferidos para frascos de polipropileno de 50 mL, e realizadas diluições para a determinação da concentração antes da adição da argila.

Esse procedimento também foi realizado para pH = 3, 6 e 8, para o Mn, e em pH = 4 no caso do Fe, seguindo o mesmo preparo das diferentes soluções descrito anteriormente. Para o ajuste em pH = 6 e 8, foi utilizada uma solução 0,1% de hidróxido de amônio tendo como solvente água deionizada.

3.3.4 Realização das isothermas de adsorção para a hidrotalcita

Para a determinação da relação entre a quantidade de Mn adsorvida (mg) por massa de argila utilizada (g) e a concentração de Mn⁺² em equilíbrio, foi preparada uma solução-estoque de 200 mg L⁻¹ a partir de MnSO₄ seco. Após, 50 mL de soluções de 40, 60, 80, 100, 150 e 200 mg L⁻¹ foram feitas. Nessa otimização, o pH das soluções continua sendo igual a 4. A partir de cada uma das soluções, 30 mL foram transferidos para Erlenmeyers de 250 mL e a cada frasco foram adicionados 50 mg de hidrotalcita. Após 2 dias de contato entre a argila e as soluções, o conteúdo de cada Erlenmeyer foi

transferido para frascos de polipropileno de 50 mL e esses foram centrifugados por 2 min a 3500 rpm. A seguir, transferiram-se alíquotas do sobrenadante de cada solução para outros frascos onde, posteriormente, procedeu-se as leituras com o auxílio de diluições, quando necessário. Os 20 mL restantes foram transferidos para frascos de polipropileno de 50 mL e foram realizadas diluições para a determinação da concentração antes da adição da argila.

Para o Fe^{3+} o procedimento foi similar, porém a solução-estoque foi de 500 mg L^{-1} preparada a partir de sulfato ferroso amoniacal, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a partir da qual 100 mL de soluções intermediárias de 150, 200, 250, 300, 400 e 500 mg L^{-1} foram feitas também em $\text{pH} = 4$. A partir de cada uma das soluções, 80 mL foram transferidos para erlenmeyers de 250 mL e a cada frasco foram adicionados 50 mg de hidrotalcita. Após 2 dias de contato entre a argila e as soluções, o conteúdo de cada erlenmeyer foi transferido para frascos de polipropileno de 50 mL e esses foram centrifugados por 2 min a 3500 rpm. A seguir, transferiram-se alíquotas do sobrenadante de cada solução para outros frascos onde, posteriormente, procedeu-se à leitura. Quando necessário, foram realizadas diluições. Os 20 mL restantes foram transferidos para frascos de polipropileno de 50 mL e foram realizadas diluições para a determinação da concentração antes da adição da argila.

3.3.5 Cálculos realizados para a elaboração dos gráficos que relacionam o percentual da concentração de Mn ou Fe inicial e retida a partir de dados das isothermas de adsorção

Para a realização dos gráficos que relacionam o percentual da concentração de Mn ou Fe inicial e retida, partiu-se dos dados entre a concentração inicial de cada ponto presente nas isothermas (soluções de diferentes concentrações) e o valor da concentração retida nas argilas. Esta relação pode ser visualizada através da equação 9.

$$\%_M = \frac{(C_i \cdot V)100}{m} \quad (9)$$

Onde:

$\%_M$, = percentagem do metal inicial ou retido

C_i = Concentração inicial do metal, em mg L^{-1} ;

V = volume da solução, em L;

m = massa de argila empregada, em mg;

Para o valor do percentual de Mn ou Fe retido, repete-se o cálculo sendo que a concentração retida é encontrada fazendo a subtração entre a concentração inicial e a final (após a adição das argilas).

3.3.6 Tratamento da DAM

Em relação ao efluente, o único procedimento adotado antes de aplicar as condições otimizadas, foi filtrá-lo e centrifugá-lo de modo que se tivesse um líquido isento de partículas suspensas e impurezas. Para os efluentes DAM 2 e DAM 3, fez-se também, em um segundo momento, uma elevação para $\text{pH} = 6$ para que o Fe presente fosse precipitado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DE DAM

Uma análise dos efluentes de drenagem ácida de mina, através das técnicas da espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), mostrou a presença de vários metais, dentre os quais merecem destaque o Fe, Mn, Zn, K, Mg, Cu e Cr. O pH encontrado foi de $3,6 \pm 0,1$ para a DAM 1, $3,1 \pm 0,1$ para a DAM 2 e $2,9 \pm 0,1$ para a DAM 3. A Tabela XI mostra as concentrações, em mg L^{-1} , dos metais Fe e Mn nos três efluentes.

Tabela XI. Concentração de Fe e Mn nos efluentes DAM 1, DAM 2 e DAM 3.

Amostra	Concentração de Mn (mg L^{-1})	Concentração de Fe (mg L^{-1})
DAM 1	4,81	0,17
DAM 2	7,74	150,8
DAM 3	6,34	2.226

4.2. OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO ENTRE AS ARGILAS E A SOLUÇÃO

Como pode ser visualizado na Tabela XII, quando utilizada uma solução de 10 mg L^{-1} de Mn em $\text{pH} = 4$, para 100 mg de argila, não é verificada alguma diferença quando o tempo de contato encontra-se no intervalo de 5 min a 60 min de agitação ou então 60 min de repouso (sem qualquer agitação prévia), sendo o percentual médio de remoção obtido para o caso da montmorilonita K-10 de 58% e 95% no caso da bentonita.

Tabela XII. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Mn de uma solução de 10 mg L⁻¹.

Tempo de contato*	Montmorilonita K-10	Bentonita
5 min de agitação	58	96
30 min de agitação	59	95
60 min de agitação	55	95
60 min de repouso	59	95

* Velocidade de agitação das soluções de 150 rpm e a massa de argila de 100 mg.

Já a Tabela XIII, através do mesmo procedimento adotado para o Mn, mostra que, no caso do Fe, também não foram observadas diferenças quando o tempo de contato encontra-se no mesmo intervalo estudado e para a mesma massa de argila empregada sendo o percentual médio de remoção obtido para o caso da montmorilonita K-10 de 90% e 95% no caso da bentonita.

Tabela XIII. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Fe de uma solução de 10 mg L⁻¹.

Tempo de contato*	Montmorilonita K-10	Bentonita
5 min de agitação	92	91
30 min de agitação	91	98
60 min de agitação	88	95
60 min de repouso	88	94

* Velocidade de agitação das soluções de 150 rpm e a massa de argila de 100 mg.

Alguns estudos indicam, para diferentes argilas e outras substâncias adsorventes, que a saturação (capacidade máxima de adsorção de um íon em função da massa utilizada) pode variar dependendo das suas características (área superficial, capacidade de troca iônica, etc.). Outros, ainda, fazem uso de tempos de contato mais prolongados (agitações contínuas de mais de 24h) para que o equilíbrio possa ser atingido quando da utilização de massas superiores a 100 mg e concentrações de até 1000 mg L⁻¹. Nesse sentido, ao serem variados os parâmetros concentração da solução, massa de argila e tempo de contato algumas modificações foram observadas. Na Tabela XIV está apresentada a relação entre o tempo de contato das argilas e percentual de remoção de Mn^{13,56,72,73,81-84}.

Tabela XIV. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Mn de uma solução de 100 mg L⁻¹.

Tempo de contato*	Montmorilonita K-10	Bentonita
2h de agitação	36,9	99,3
4h de agitação	36,0	99,9
6h de agitação	37,2	99,4
12h de agitação	37,3	99,5
24h de agitação	36,1	98,9
36h de agitação	36,2	98,9
48h de agitação	36,5	99,5

* Velocidade de agitação das soluções de 150 rpm e a massa de argila de 500 mg.

A Tabela XIV mostra que, ao se utilizar uma solução de Mn de concentração mais elevada (100 mg L⁻¹) aliada a uma massa de argila maior (500 mg) e tempos de agitação de 2 h a 48 h, observa-se uma baixa no percentual de Mn adsorvido pela montmorilonita K-10, cerca de 37% (menor se comparada à solução de 10 mg L⁻¹, apresentada na tabela XII), enquanto que, para a bentonita brasileira do nordeste, o percentual de remoção foi cerca de 99,5% (praticamente inalterado em função do aumento de concentração da solução). Esse procedimento foi adotado para verificar qual seria a perda de eficácia (redução do percentual adsorvido em função de uma possível saturação) da montmorilonita K-10 e bentonita brasileira do nordeste para concentrações mais altas. Em relação ao tempo de contato, foi adotada a faixa de 2 h a 48 h, entendendo que, para atingir o equilíbrio, em função de a solução ser de concentração maior, mesmo com uma massa maior, há a necessidade de um maior tempo de contato para ser atingido.

Constatou-se, então, que tempos de contato superiores a 2h não evidenciaram diferenças significativas, indicando a possibilidade de ocorrer uma saturação da argila, inclusive, antes de 2h. Com isso, em concentrações elevadas, a montmorilonita K-10 apresenta um desempenho discreto quando comparada à bentonita, mesmo apresentando maior área superficial. Já em relação à variação da massa, percebe-se que, usando uma quantidade maior de argila, no caso da montmorilonita K-10, acarretou uma elevação na quantidade de Mn adsorvido. Contudo o percentual de remoção não atingiu os mesmos valores indicando uma possível saturação da argila.

Tal otimização também foi aplicada ao Fe (tanto para a montmorilonita K-10 como para a bentonita brasileira do nordeste) utilizando soluções de 10 e 50 mg L⁻¹, em pH = 4, tempos de agitação

de 5 min a 60 min e 500 mg de argila. A Tabela XV mostra que o percentual médio adsorvido para 10 mg L⁻¹ foi de 97% e 99,5% para a K-10 e bentonita brasileira, respectivamente, enquanto que quando a massa empregada foi de 100 mg (Tabela XIII), esses percentuais foram de 90% e 95%.

Tabela XV. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Fe de uma solução de 10 mg L⁻¹.

Tempo de contato*	Montmorilonita K-10	Bentonita
5 min de agitação	97,0	99,2
10 min de agitação	97,1	99,4
20 min de agitação	97,7	99,4
30 min de agitação	98,2	99,4
45 min de agitação	98,3	99,9
60 min de agitação	96,7	99,4

* Velocidade de agitação das soluções de 150 rpm e a massa de argila de 500 mg.

A Tabela XVI mostra que, quando a concentração da solução de Fe utilizada foi de 50 mg L⁻¹, novamente empregando 500 mg das duas argilas e tempos de agitação de 5 min a 60 min, o percentual de adsorção médio foi de 57% e 87% para a K-10 e bentonita brasileira, respectivamente. Isso mostra que, ao aumentar a concentração da solução de Fe, há uma redução no percentual de Fe adsorvido pela montmorilonita K-10, mas não da bentonita, isto é, em concentrações maiores pode haver saturação da K-10, mesmo que a massa utilizada seja maior. Já a bentonita mostra-se como um adsorvente não-suscetível a oscilações na concentração das soluções, mostrando ser uma argila mais confiável quando se sabe a concentração e o íon presente na solução.

Em ambas as situações, tempos de contato superiores a 5 min não evidenciaram diferenças significativas, indicando a possibilidade de ocorrer uma saturação da argila, inclusive, no momento do contato, assim como quando da utilização de soluções de 100 mg L⁻¹. Em função disso, o tempo de contato adotado para as demais otimizações foi de 5 min de agitação a 150 rpm.

Tabela XVI. Relação entre o tempo de contato das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e o percentual de remoção de Fe de uma solução de 50 mg L⁻¹.

Tempo de contato*	Montmorilonita K-10	Bentonita
5 min de agitação	57,5	87,0
10 min de agitação	58,4	84,0
20 min de agitação	58,0	83,6
30 min de agitação	57,0	90,0
45 min de agitação	55,9	89,3
60 min de agitação	58,8	87,2

* Velocidade de agitação das soluções de 150 rpm e a massa de argila de 500 mg.

4.3 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE ARGILA

A otimização da quantidade de argila é um fator relevante tendo em vista que nem sempre utilizar uma grande massa de argila significa maior capacidade de adsorção. De um modo geral, quanto maior a superfície de contato, maior o percentual de adsorção, mas menor a relação entre a quantidade adsorvida por massa de argila empregada. Então, quanto maior a massa empregada, maior será a superfície externa, mas maior será também a porção do adsorvente que estará indisponível para o contato com a solução, isto é, o percentual de adsorção tende a ser maior, mas a relação entre a quantidade de metal adsorvido por massa empregada tende a ser menor. A Tabela XVII mostra a relação da massa de metal adsorvido por grama de argila utilizada e a percentagem de metal adsorvido para diferentes massas das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira. Como pode ser observado, verifica-se que as argilas apresentam um comportamento distinto no que diz respeito ao percentual adsorvido, quer dizer, a mudança na quantidade de argila praticamente não interferiu no percentual adsorvido da bentonita, enquanto que para a montmorilonita, para uma variação na massa até cerca de 300 mg, quanto maior a massa empregada, maior foi o percentual. A partir de 300 mg, a variação também passa a ser praticamente desprezível. Tal comportamento pode estar vinculado à área disponível para contato ser maior, o que, via de regra, acarreta em maior percentual adsorvido. No caso da bentonita isso não é observado provavelmente pelo fato de o fator área superficial disponível não interferir no percentual de adsorção, ou seja, para quantidades pequenas ou grandes da argila, o percentual de adsorção será praticamente o mesmo.

Tabela XVII. Relação entre a quantidade das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira e a capacidade de adsorção de Mn.

Massa utilizada (mg)	Montmorilonita K-10*		Bentonita**	
	mg Mn/g.argila	% de Mn adsorvido	mg Mn/g.argila	% de Mn adsorvido
50	1,9552	57%	2,74	91%
100	1,0936	59%	1,39	91,8%
150	0,8933	78%	0,93	92%
200	0,7028	82%	0,70	92,5%
250	0,5709	83%	0,60	94%
300	0,4862	85%	0,46	92%
350	0,4036	82%	0,40	92,3%
400	0,3702	86%	0,35	93%
450	0,3380	88%	0,31	91%
500	0,3055	89%	0,28	91,3%

* Concentração inicial da solução: 8,572 mg L⁻¹

** Concentração inicial da solução: 7,576 mg L⁻¹

Por outro lado, no que diz respeito à quantidade de Mn adsorvido por massa de argila empregada, as duas argilas mostraram uma semelhança na qual os maiores valores foram encontrados quando se tinha a menor massa, 50 mg, devido à maior acessibilidade da solução em relação a toda a estrutura da argila. Entretanto, preferiu-se adotar 100 mg como massa-padrão para a montmorilonita K-10 e a bentonita brasileira para as otimizações posteriores em função de condizer com um bom percentual de adsorção e uma boa relação com a massa utilizada. Os dados recém-apresentados demonstram que o emprego de uma massa de 500 mg não encontraria respaldo para ser utilizada.

No caso da hidrotalcita, que foi uma argila empregada no final do trabalho, essas otimizações não foram realizadas e uma massa de 50 mg foi escolhida através do comportamento apresentado nas isotermas de adsorção, que serão apresentadas no decorrer do trabalho. Para massas de 100 mg havia praticamente 100% de adsorção, tanto de Fe quanto de Mn para soluções com concentrações elevadas (de até 300 mg L⁻¹). Então, ao se utilizar uma massa de 50 mg, a adsorção das soluções não foi de

100%, embora próximo disso para as soluções de menor concentração, evidenciando que essa massa seria adequada para essa argila em especial.

Em suma, para a elaboração das isotermas de adsorção, a massa empregada para a montmorilonita K-10 e bentonita brasileira foi de 100 mg, enquanto que para a hidrotalcita foi de 50 mg. O tempo de contato entre as argilas e as soluções foi de 5 min sendo 20 mL o volume das soluções intermediárias utilizadas para a K-10 e bentonita, tanto para Fe quanto para Mn e 30 e 80 mL para Mn e Fe, respectivamente, quando do uso da hidrotalcita.

4.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO Mn EM MONTMORILONITA K-10

As isotermas de adsorção são utilizadas quando desejamos comparar a quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente empregado (X_m) em função da concentração do metal em equilíbrio (após o contato com o adsorvente). Com isso, através do uso de diferentes argilas, podemos comparar qual apresenta maior vantagem em relação ao X_m e assim otimizar melhor a sua utilização. Dos diversos modelos matemáticos empregados nas isotermas, o de Langmuir e o de Freundlich aparecem como os mais utilizados. Para saber se uma isoterma segue apenas um dos modelos citados, ou ambos, é necessário aplicar os seus dados nas respectivas equações (equações 7 e 8) que, ajustadas para a forma linear, deverão apresentar coeficiente de correlação próximo de 1.

A Figura 15 mostra a isoterma de adsorção de Mn para 5 min de agitação, utilizando 20 mL das soluções de 10, 20, 50, 70 e 150 mg L⁻¹ e 100 mg de montmorilonita K-10 em pH = 4.

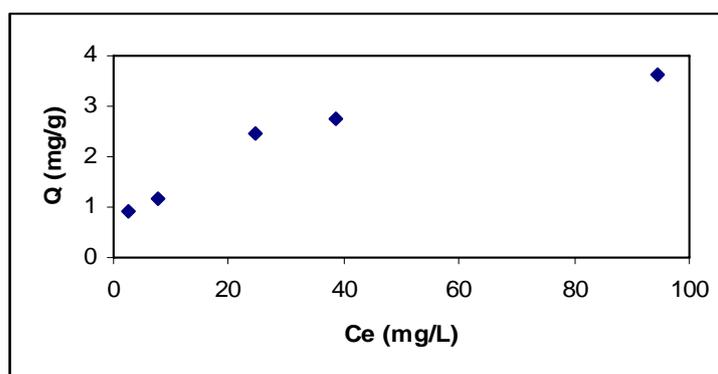


Figura 15. Isoterma de adsorção de Mn por montmorilonita K-10 em pH = 4.

De posse da isoterma de adsorção, é possível aplicar os dados da curva às equações de Langmuir e Freundlich. Na Figura 16, estão representadas a equação de Langmuir, ajustada para a forma linear ($X_m = 4,2$ mg Mn²⁺/g argila e $K_e = 0,06$ L/mg) e Freundlich ($K_f = 0,58$ e $n = 0,412$), na qual se comprova que os dados obtidos estão de acordo com os dois modelos, pois em ambos os casos o coeficiente de correlação é próximo de 1.

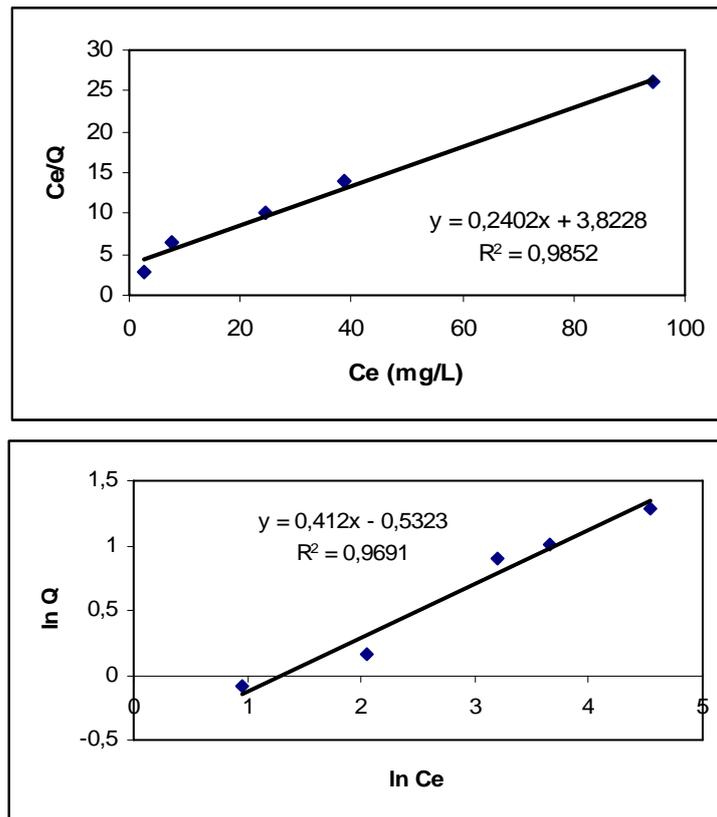


Figura 16. Equação de Langmuir e de Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Mn.

A figura 17 mostra a variação em termos percentuais da concentração inicial de Mn e a quantidade retida pela argila. Esse tipo de comportamento é importante ser verificado para que se possa observar se a interação que ocorre entre as argilas e as soluções é forte ou fraca, o que auxilia a explicar o porquê de alguns percentuais de adsorção serem elevados e outros nem tanto para as mesmas condições (massa de argila empregada, concentração da solução e tempo de contato).

A figura demonstra que há uma interação muito fraca entre o adsorvente e o adsorvato (adsorção física) em virtude da curva apresentada, ou seja, a capacidade de adsorção é limitada e o teor máximo de saturação é baixo (cerca de 0,72%). Isso significa que, a partir desse percentual inicial, a quantidade de Mn retida praticamente não é alterada. Em interações fortes, o comportamento do gráfico seria linear. A energia de ativação encontrada foi de 60 KJ. Tendo em vista que o limite superior que possa caracterizar uma interação como física ou química encontra-se na faixa de 40 KJ para adsorção física e 200 KJ para adsorção química, esse dado auxilia na caracterização da interação verificada.

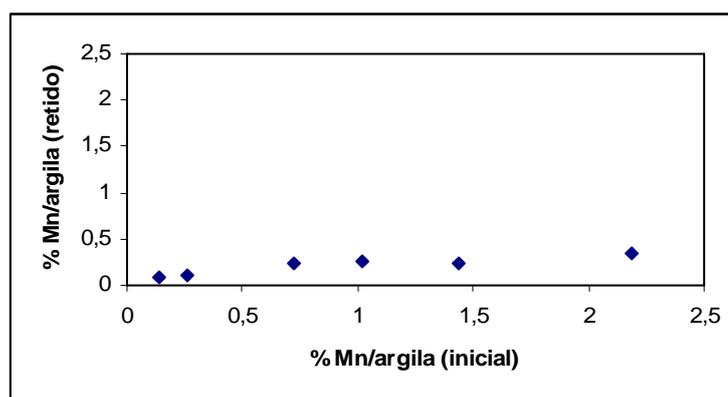


Figura 17. Relação entre o percentual de Mn inicial e o percentual de Mn retido em função da montmorilonita K-10 para pH = 4.

As isothermas também foram realizadas em valores de pH diferentes de 4. Esse procedimento foi adotado em função de estudos que indicam a possibilidade de colapso na estrutura da argila para pH's muito ácidos (abaixo de 4), o que acarretaria possível perda da sua capacidade de atuação. Para valores de pH mais elevados, nada é reportado em relação à estrutura das argilas, apenas o cuidado em relação ao metal que será investigado para que o pH de interesse não cause a precipitação do metal de estudo. Mesmo assim, resolveu-se investigar para saber se um pH alcalino poderia trazer algum benefício de adsorção nas argilas para o Mn, já que o Fe seria precipitado em torno de pH = 6. A Tabela XVIII mostra os parâmetros encontrados para as demais isothermas realizadas nos diferentes pH's para o Mn aplicados às equações de Langmuir e Freundlich usando a montmorilonita K-10.

Tabela XVIII. Parâmetros das isothermas de adsorção para o Mn nos pH's 3, 6 e 8 utilizando montmorilonita K-10.

pH	Langmuir			Freundlich			Ea (KJ)	Teor de saturação (%)
	X _m (mg/g)	K _e (L/mg)	R ²	K _f	n	R ²		
3	2,83	0,10	0,9972	0,4016	0,4791	0,9635	59	0,59
6	2,96	0,25	0,9956	0,3692	0,2757	0,987	56	0,57
8	3,26	0,19	0,9911	0,6484	0,4476	0,9637	57	0,57

Os dados da Tabela XVIII indicam que, ao serem utilizados diferentes valores de pH, a quantidade de Mn adsorvido por grama de argila utilizada (X_m) não teve alterações expressivas. Da mesma forma, a energia de ativação e o teor de saturação também não mostraram diferenças significativas, mostrando que, assim como para o pH = 4, a interação que ocorre entre essa argila e as

soluções é muito fraca. Isso demonstra que essa argila tem a sua eficácia diminuída em condições nas quais a concentração do metal a ser adsorvido seja muito elevada. Outra constatação revela-se no fato de que, para a montmorilonita K-10, nos diferentes pH's estudados, as isotermas seguiram tanto o modelo de Langmuir, quanto o Freundlich como indicam os coeficientes de correlação citados na Tabela XVIII.

4.4.1 Isoterma de adsorção de Mn em bentonita brasileira do nordeste

Assim como para a montmorilonita K-10, foram realizadas isotermas quando do uso da bentonita, nos mesmos parâmetros, isto é, empregando 100 mg de argila e 20 mL de solução. A Figura 18 mostra a isoterma de adsorção de Mn para 5 min de agitação, utilizando soluções de 10, 20, 50, 70, 100 e 150 mg L⁻¹ em pH = 4.

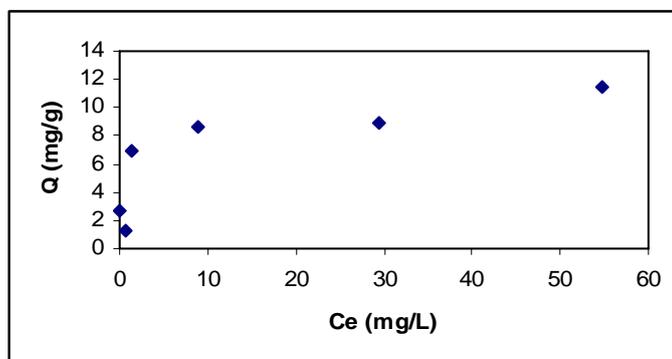


Figura 18. Isoterma de adsorção de Mn por bentonita em pH = 4.

De posse da isoterma de adsorção, é possível aplicar os dados da curva às equações de Langmuir e Freundlich. Na Figura 19, estão representadas a equação de Langmuir, ajustada para a forma linear ($X_m = 11,43$ mg Mn²⁺/g argila e $K_e = 0,35$ L/mg) e a de Freundlich ($K_f = 3,8601$ e $n = 0,2712$), nas quais se comprova que os dados obtidos estão de acordo apenas com o modelo de Langmuir, pois o coeficiente de correlação para a equação de Freundlich é de 0,6367.

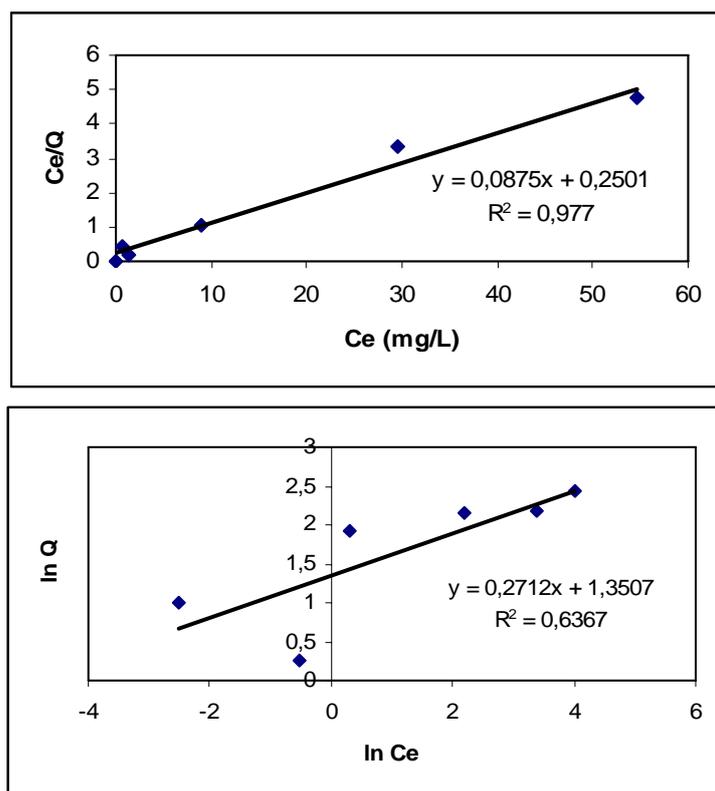


Figura 19. Equação de Langmuir e de Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Mn.

A figura 20 mostra a variação em termos percentuais da concentração inicial de Mn e a quantidade retida pela argila, que demonstra haver uma interação mais forte quando comparada à montmorilonita K-10 em virtude de se observar certa linearidade com pelo menos quatro pontos da reta. Pode-se dizer, também, que, embora o comportamento esperado seja de uma adsorção física, há sinais, em função de a interação ser mais intensa, de haver também uma adsorção química. O teor máximo de saturação fica em torno de 1,0%, mas assinala a possibilidade de ainda haver capacidade de adsorção para concentrações maiores. A energia de ativação encontrada foi de 55 KJ.

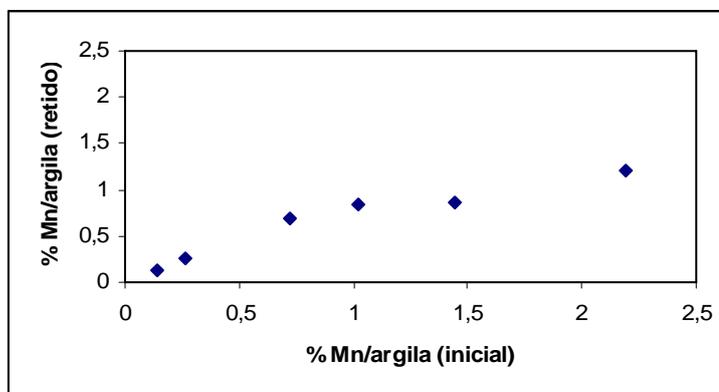


Figura 20. Relação entre o percentual de Mn inicial e o percentual de Mn retido em função da bentonita para pH = 4.

Assim como verificado para o caso da montmorilonita K-10, realizaram-se também isotermas nos pH's 3, 6 e 8, além do pH = 4 mostrado nas figuras 18 e 19, para a bentonita brasileira. A Tabela XIX mostra os parâmetros encontrados para as demais isotermas realizadas nos diferentes pH's para o Mn aplicadas às equações de Langmuir e de Freundlich usando a bentonita brasileira.

Tabela XIX. Parâmetros das isotermas de adsorção para o Mn nos pH's 3, 6 e 8 utilizando bentonita brasileira.

pH	Langmuir			Freundlich			Ea (KJ)	Teor de saturação (%)
	X _m (mg/g)	K _e (L/mg)	R ²	K _f	n	R ²		
3	8,82	0,59	0,9930	2,7754	0,381	0,8418	54	1,0
6	11,12	0,50	0,9793	3,0821	0,5523	0,7157	55	1,0
8	11,09	0,43	0,9773	2,8745	0,5124	0,7322	55	1,0

Os dados da Tabela XIX demonstram que a bentonita brasileira, mesmo apresentando menor área superficial e capacidade de troca iônica que a montmorilonita K-10, apresenta X_m bem superior, mas igualmente sem alterações expressivas em função da mudança do pH. O teor de saturação, igualmente sem variações em função do pH, também é superior. Para nenhum dos pH's estudados o modelo de Freundlich foi seguido, apenas o de Langmuir, como demonstram os coeficientes de correlação descritos na Tabela XIX.

4.4.2 Isoterma de adsorção de Fe em montmorilonita K-10

O mesmo procedimento realizado em relação ao Mn foi aplicado ao Fe, mas apenas em pH = 4, embora mantendo a massa de argila em 100 mg e o volume da solução de 20 mL. A Figura 21 mostra a isoterma de adsorção de Fe para 5 min de agitação, utilizando soluções de 5, 10, 20, 40, 50 e 70 mg L⁻¹ em pH = 4.

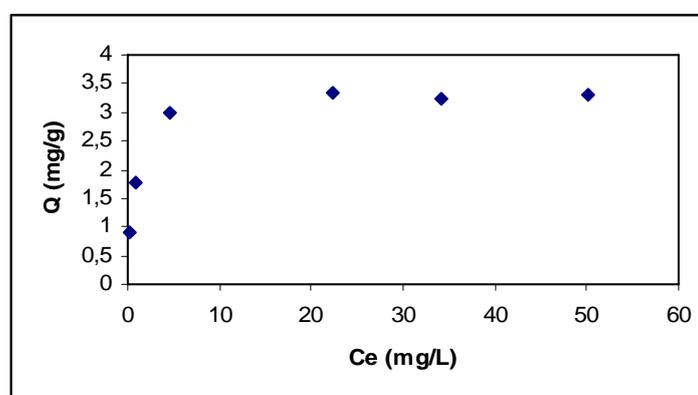


Figura 21. Isoterma de adsorção de Fe por montmorilonita K-10 em pH = 4.

De posse da isoterma de adsorção, é possível aplicar os dados da curva às equações de Langmuir e de Freundlich. Na Figura 22, estão representadas a equação de Langmuir, ajustada para a forma linear ($X_m=3,32$ mg Fe^{2+} /g argila e $K_c = 1,92$ L/mg) e a de Freundlich ($K_f = 1,61$ e $n = 0,2211$), nas quais comprova-se que os dados obtidos estão de acordo apenas com o modelo de Langmuir, em função do coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich ser de 0,8722.

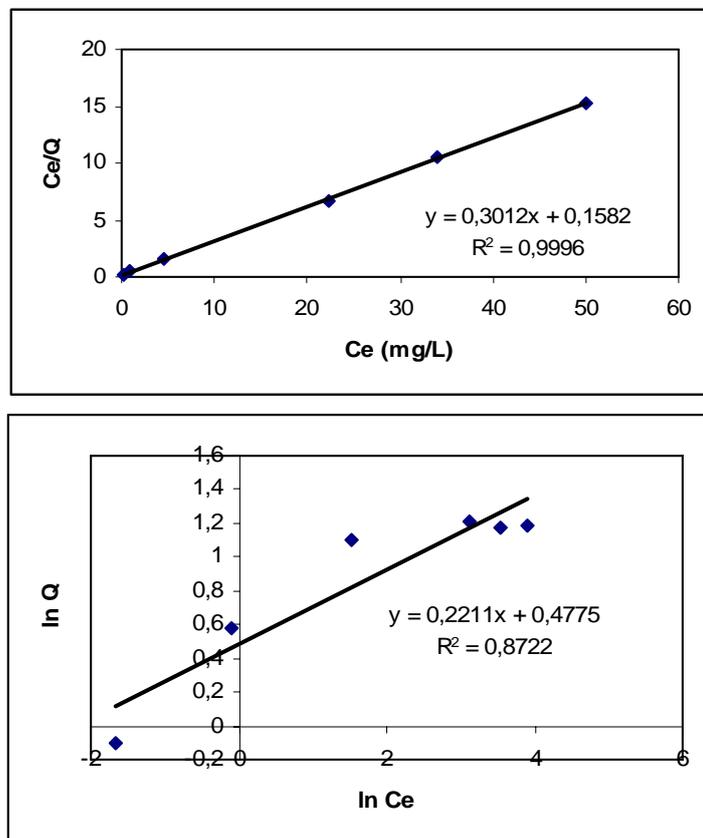


Figura 22. Equação de Langmuir e de Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Fe.

A figura 23 mostra a variação em termos percentuais da concentração inicial de Fe e a quantidade retida pela argila, que demonstra haver uma interação muito fraca (predominância de adsorção física) em virtude da curva apresentada, ou seja, a capacidade de adsorção é limitada e o teor máximo de saturação é baixo (cerca de 0,39%). A energia de ativação encontrada foi de 54 KJ, dado esse que reforça a probabilidade de a adsorção entre a argila e a solução ser física através das forças de van der Waals, atrações sabidamente fracas.

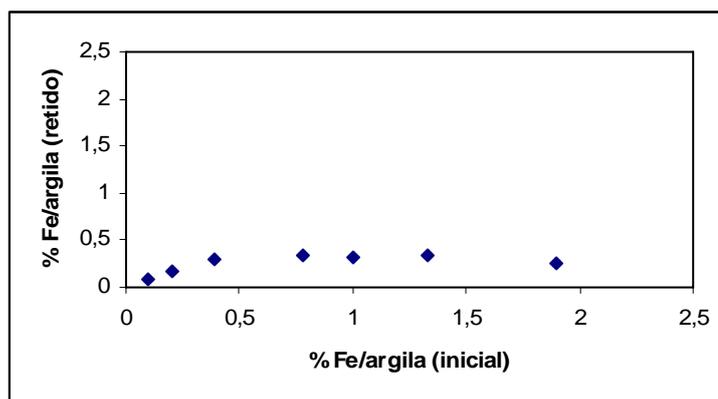


Figura 23. Relação entre o percentual de Fe inicial e o percentual de Fe retido em função da montmorilonita K-10 para pH = 4.

4.4.3 Isoterma de adsorção de Fe em bentonita brasileira do nordeste

Seguindo o procedimento adotado para o Fe usando a montmorilonita K-10, foi realizada a isoterma para a bentonita brasileira mantendo as mesmas condições otimizadas para a K-10. A Figura 24 mostra a isoterma de adsorção de Fe para 5 min de agitação, utilizando soluções de 5, 10, 20, 40, 50 e 70 mg L⁻¹ em pH = 4.

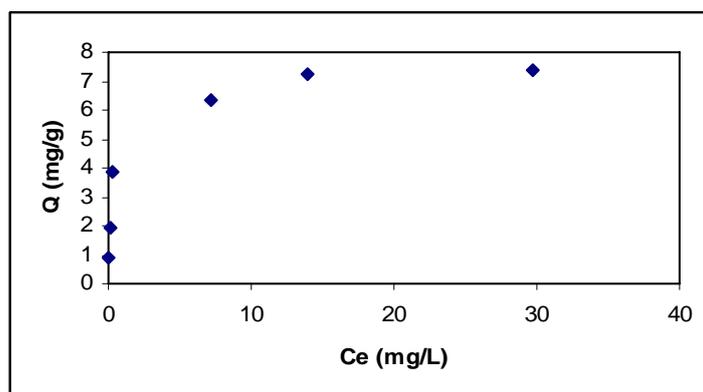


Figura 24. Isoterma de adsorção de Fe por bentonita em pH = 4,0.

De posse da isoterma de adsorção, é possível aplicar os dados da curva às equações de Langmuir e de Freundlich. Na Figura 25, estão representadas a equação de Langmuir, ajustada para a forma linear ($X_m=6,95$ mg Fe²⁺/g argila e $K_e = 12,66$ L/mg) e a de Freundlich ($K_f = 3,2618$ e $n = 0,3005$), nas quais se observa que os dados obtidos estão de acordo apenas com o modelo de Langmuir em função de o coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich ser de 0,8695.

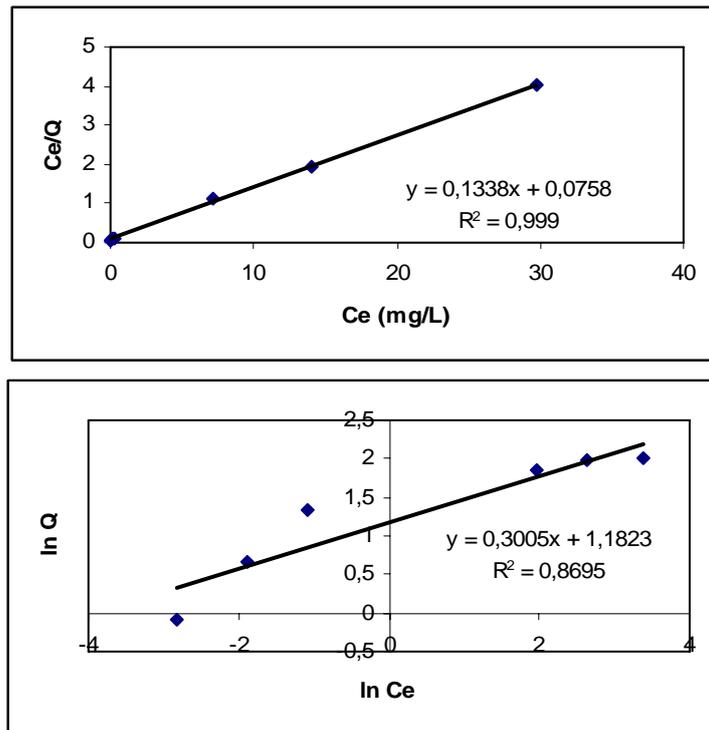


Figura 25. Equação de Langmuir e de Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Fe.

A figura 26 mostra a variação em termos percentuais da concentração inicial de Fe e a quantidade retida pela argila. Pela análise da figura, observa-se uma interação mais intensa se comparada à verificada com a montmorilonita K-10. O teor máximo de saturação é atingido (cerca de 1,0 %) e, portanto, a sua capacidade de adsorção é limitada. A energia de ativação encontrada foi de 59 KJ, o que reforça a probabilidade de a adsorção entre a argila e a solução ser do tipo física.

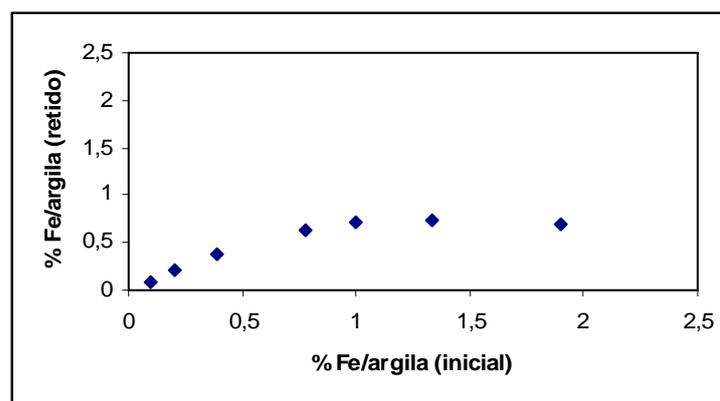


Figura 26. Relação entre o percentual de Fe inicial e o percentual de Fe retido em função da bentonita para pH = 4.

4.4.4 Isoterma de adsorção de Mn em hidrotalcita

Do mesmo modo em que foram realizadas as isotermas para o Fe e o Mn, tanto para a montmorilonita K-10 quanto para a bentonita brasileira, realizou-se então para a hidrotalcita. Entretanto, como já foi mencionado, a massa de argila empregada nessa otimização foi de 50 mg (e não 100 mg como para as outras duas argilas) e o volume de solução de 30 mL, tendo em vista que essa argila tem a característica de adsorver 100% dos íons para soluções de baixa concentração, e praticamente 100% para concentrações mais elevadas. A Figura 27 mostra a isoterma de adsorção de Mn para 5 min de agitação, utilizando soluções de 40, 60, 80, 100, 150 e 200 mg L⁻¹ em pH = 4.

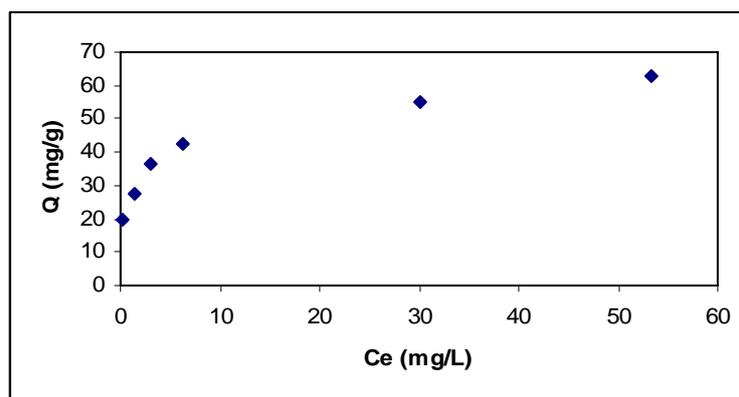


Figura 27. Isoterma de adsorção de Mn por hidrotalcita em pH = 4.

De posse da isoterma de adsorção, é possível aplicar os dados da curva às equações de Langmuir e de Freundlich. Na Figura 28, estão representadas a equação de Langmuir, ajustada para a forma linear ($X_m=63,7$ mg Mn²⁺/g argila e $K_e = 0,46$ L/mg) e a de Freundlich ($K_f = 27,178$ e $n = 0,2147$), nas quais se verifica que os dados obtidos estão de acordo com os dois modelos em função dos coeficientes de correlação apresentados (0,9948 e 0,9807 para Langmuir e Freundlich, respectivamente.). O que se observa também quando do uso desse tipo de argila é que o X_m encontrado é cerca de cinco vezes maior se comparado à média encontrada para a bentonita brasileira e trinta vezes maior se comparado à média encontrada para a montmorilonita, o que reforça o fato de essa argila possuir uma interação muito maior.

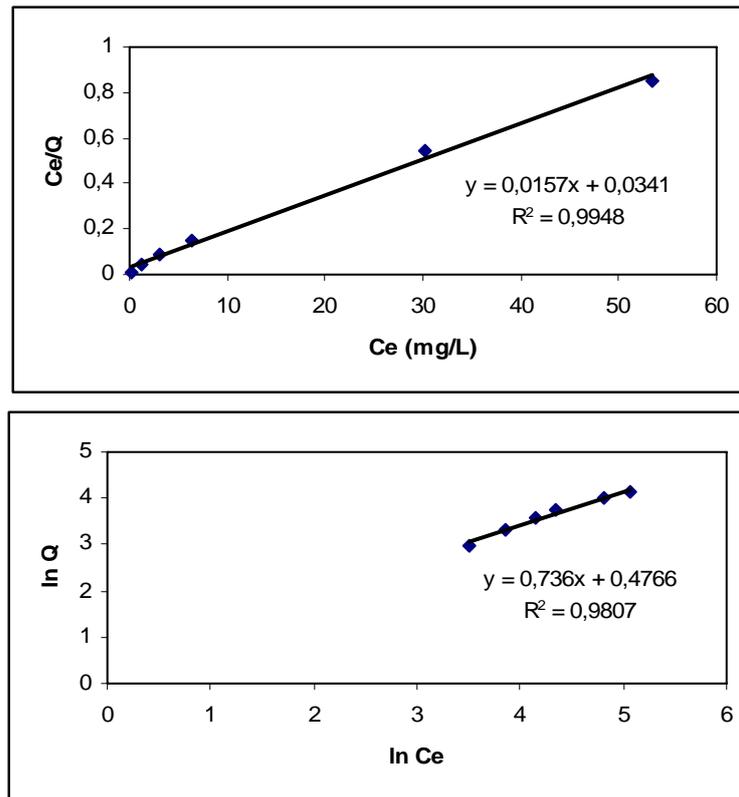


Figura 28. Equação de Langmuir e de Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Mn.

A figura 29 mostra a variação em termos percentuais da concentração inicial de Mn e a quantidade retida pela argila, que demonstra haver uma interação forte em virtude de se observar uma linearidade abaixo de uma possível saturação em 1,5%. Pode-se dizer, também, que há sinais, em função de a interação observada ser mais intensa e de a argila adsorver 100% de Mn para concentrações inferiores a 40 mg L^{-1} , de haver predominantemente uma adsorção química. O teor máximo de saturação não chega a ser atingido se observarmos que há uma tendência de uma dupla camada, ou seja, percebe-se certa linearidade com os quatro primeiros pontos da reta e outra tendência de linearidade para os dois últimos pontos, assinalando a possibilidade de ainda haver capacidade de adsorção para concentrações maiores. Porém, se forem considerados apenas os quatro primeiros pontos, o teor de saturação ficaria em torno de 1,5%. A energia de ativação encontrada foi de 55 KJ, que mesmo estando um pouco acima do valor superior para adsorção física, ainda assim aproxima-se mais desse tipo de adsorção em relação a esse valor do que com a adsorção química. Isso não significa, contudo, que não possa haver também adsorção química em detrimento do comportamento apresentado (linearidade parcial) na Figura 29.

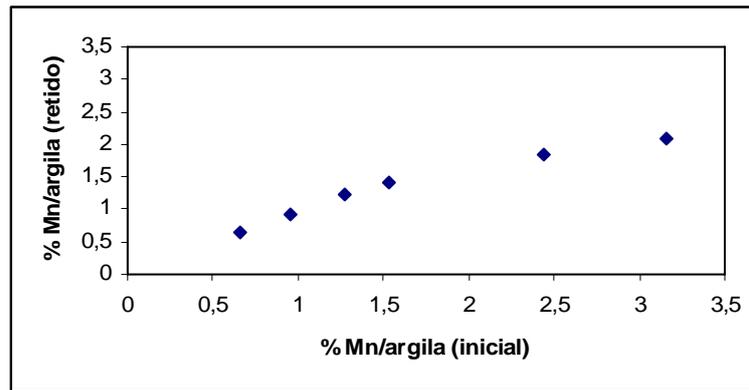


Figura 29. Relação entre o percentual de Mn inicial e o percentual de Mn retido em função da hidrotalcita para pH = 4.

4.4.5 Isoterma de adsorção de Fe em hidrotalcita

Adotando procedimento similar ao realizado para o Mn com o uso da hidrotalcita, foi realizada então a isoterma para o Fe, mas usando 80 mL de solução e 50 mg da argila. Figura 30 mostra a isoterma de adsorção de Fe para 5 min de agitação, utilizando soluções de 150, 200, 250, 300, 400 e 500 mg L⁻¹ em pH = 4.

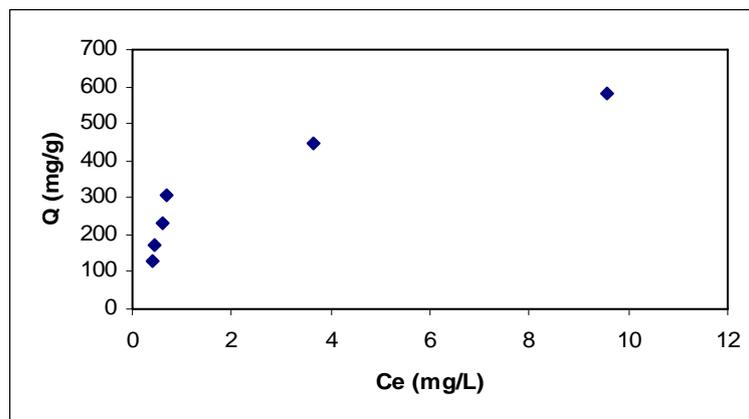


Figura 30. Isoterma de adsorção de Fe por hidrotalcita em pH = 4.

De posse da isoterma de adsorção, é possível aplicar os dados da curva às equações de Langmuir e de Freundlich. Na Figura 31, estão representadas a equação de Langmuir, ajustada para a forma linear ($X_m=666,67$ mg Fe³⁺/g argila e $K_e = 0,79$ L/mg) e de Freundlich ($K_f = 253,94$ e $n = 0,4078$), nas quais se comprova que os dados obtidos estão de acordo apenas com o modelo de Langmuir em função de o coeficiente de correlação para a equação de Freundlich ser de 0,8546. O que se observa também quando do uso desse tipo de argila é que o X_m encontrado é cerca de duzentas vezes maior se comparado à média encontrada para a montmorilonita K-10 e cem vezes maior se

comparado à média encontrada para a bentonita brasileira, o que reforça o fato de essa argila possuir uma interação muito maior.

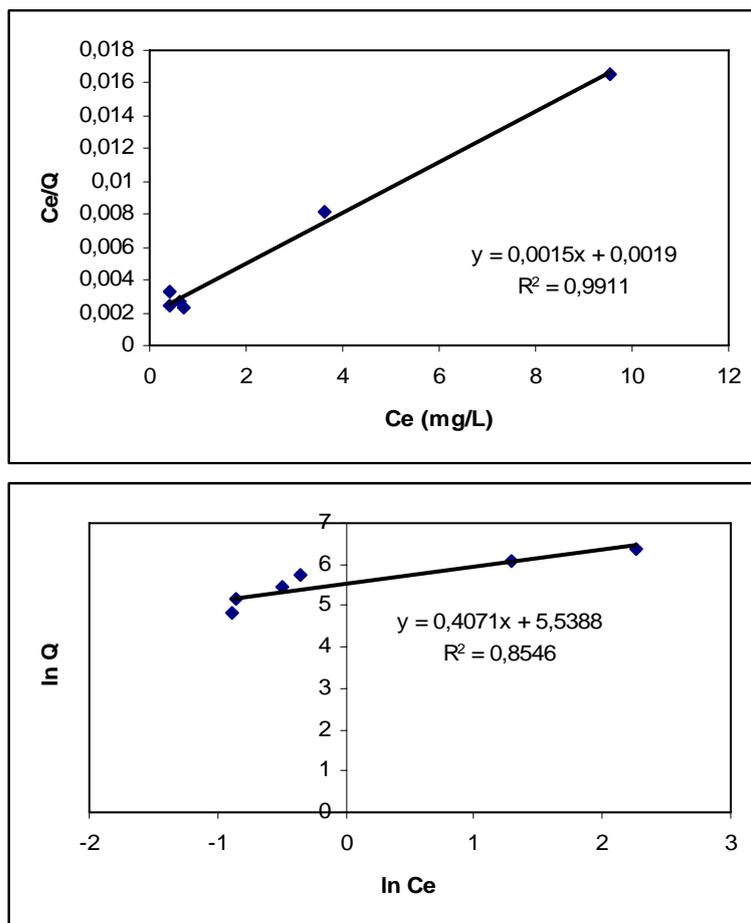


Figura 31. Equação de Langmuir e de Freundlich, respectivamente, aplicadas à isoterma de adsorção do Fe.

A figura 32 mostra a variação em termos percentuais da concentração inicial de Fe e a quantidade retida pela argila, que demonstra haver uma interação muito forte em virtude de se observar uma perfeita linearidade com todos os pontos da reta. Em função de a interação ser muito forte, soluções com concentrações inferiores a 100 mg L^{-1} têm o Fe totalmente adsorvido pela argila, indicando a possibilidade de novamente haver predominância de uma adsorção química. O teor máximo de saturação não chega a ser atingido nesse caso, assinalando a possibilidade de ainda haver capacidade de adsorção para concentrações maiores. A energia de ativação encontrada foi de 53 KJ.

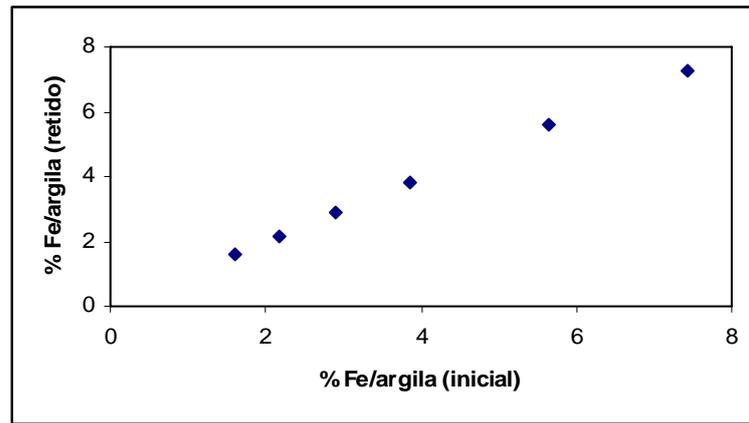


Figura 32. Relação entre o percentual de Fe inicial e o percentual de Fe retido em função da hidrotalcita para pH = 4.

Através das isotermas envolvendo a montmorilonita K-10, a bentonita brasileira e a hidrotalcita, pode-se perceber que, em condições similares, as isotermas realizadas com a hidrotalcita apresentaram melhores parâmetros em relação à equação de Langmuir, ou seja, o X_m (mg de metal adsorvido por massa de adsorvente utilizada) foi muito superior em comparação com as outras argilas. Ainda, em relação à bentonita brasileira, esta, frente à montmorilonita K-10, também mostrou-se mais eficaz em todos os parâmetros analisados, sendo a sua eficácia inferior apenas quando comparada à hidrotalcita. A montmorilonita K-10 foi a argila que apresentou os resultados menos satisfatórios. Isso pode estar relacionado com a interação presente nessa argila, ou seja, trata-se de uma interação muito fraca (que é possível perceber nas relações entre os percentuais de Fe ou Mn iniciais e retidos em função da argila), mesmo que ela seja a que apresente a maior área superficial e capacidade de troca catiônica.

4.5 UTILIZAÇÃO DAS ARGILAS NAS AMOSTRAS DE DAM

Após realizadas todas as otimizações em relação aos parâmetros pH, tempo de contato e massa de adsorvente, as argilas foram então empregadas nas três amostras de DAM. Inicialmente, foram empregadas massas de 100 mg em 20 mL de cada amostra como havia sido determinado através dos testes anteriores. Entretanto, principalmente a montmorilonita K-10 e a bentonita brasileira não apresentaram uma boa capacidade de adsorção com essa quantidade de argila para as três amostras de DAM. Nesse sentido, na busca de se encontrar uma melhor relação massa de argila/% de adsorção quando da aplicação nas amostras, a quantidade empregada variou na faixa de 100 a 1000 mg. A tabela XX mostra o percentual de remoção atingido para a DAM 1 em função das diferentes massas das três argilas empregadas.

Tabela XX. Percentual de remoção de Mn e Fe na amostra DAM 1.

Massa utilizada (mg)		% de remoção de Mn	% de remoção de Fe
	K-10	0,27	0,001
100	Bentonita	32,0	0,001
	HT	90,0	94,0
250	K-10	6,6	0,03
	Bentonita	65,0	0,1
	HT	92,7	99,9
500	K-10	29,0	0,3
	Bentonita	84,0	0,1
750	K-10	30,0	0,3
	Bentonita	97,7	0,1
1000	K-10	30,0	0,5
	Bentonita	99,5	0,1

Os dados da Tabela XX mostram que, embora a montmorilonita K-10 apresentasse um teor de saturação muito baixo em soluções de Mn ideais, sem a competição de outros íons, e, fora isso, tivesse a sua capacidade de adsorção para concentrações de 10 mg L⁻¹ de 57% e 90%, em média, no caso do Mn e Fe, respectivamente, quando aplicada em um meio em que ocorre competição iônica, a sua eficácia alcançou o máximo de 30% para o Mn e praticamente nada em relação ao Fe. Já para bentonita brasileira, que nas otimizações também para soluções de 10 mg L⁻¹, apresentou um percentual médio de adsorção superior a 90% para os dois metais e, igualmente, demonstrou ser uma argila com uma interação superior, a taxa de remoção nesse efluente foi insignificante para o Fe, mas satisfatória para o Mn quando do uso de massas a partir de 500 mg. Tal fato pode estar relacionado ao fato de que, nessa amostra em especial, a concentração de Fe presente é muito baixa, sendo o percentual de Fe presente na composição química da própria argila similar ao do efluente. A hidrotalcita, por sua vez, comprovou a sua alta capacidade de adsorção, já verificada nas isotermas, atingindo percentuais de remoção acima de 90% para 250 mg de massa.

A Tabela XXI mostra os resultados obtidos no efluente DAM 2, em que a concentração de Fe, em particular, é muito superior ($150,8 \text{ mg L}^{-1}$) à verificada na DAM 1 ($0,17 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto que a de Mn encontrava-se na mesma faixa, ou seja, $7,74 \text{ mg L}^{-1}$ frente à $4,81$ em relação à DAM 1.

Tabela XXI. Percentual de remoção de Mn e Fe na amostra DAM 2.

Massa utilizada (mg)		% de remoção de Mn	% de remoção de Fe
100	K-10	0,9	8,5
	Bentonita	0,7	19,7
	HT	85,5	99,9
250	K-10	1,8	21,7
	Bentonita	4,9	31,5
	HT	91,4	99,9
500	K-10	3,9	33,2
	Bentonita	13,5	99,3
	HT	94,4	99,9
750	K-10	5,4	66,0
	Bentonita	36,9	99,8
1000	K-10	7,4	96,0
	Bentonita	52,5	100,0

Como pode ser observado, a montmorilonita K-10 teve um rendimento muito inferior ao verificado na DAM 1, para o caso do Mn, que já não era satisfatório. Entretanto, o percentual de Fe adsorvido foi satisfatório quando a massa empregada foi de 1,0g. Isso pode estar relacionado ao fato de haver uma preferência de troca iônica pelo Fe em relação ao Mn, o que acarretaria em adsorções de Mn insuficientes. A bentonita, por sua vez, atingiu percentuais de remoção de 100% em função da massa empregada para o Fe, mas um máximo de 52,5 % para o Mn. Esses dados, ainda que não totalmente satisfatórios frente ao Mn, são justificados pela interação mais forte observada nessa argila. Além disso, pode-se esperar que essa argila não tenha sido saturada com 1,0 g, pois houve um aumento na capacidade de adsorção na faixa de massa empregada o que assinala a possibilidade de o percentual de adsorção aumentar com massas maiores para o Mn.

Já a hidrotalcita novamente atingiu percentuais de remoção acima de 90% quando a massa empregada foi de 250 mg para os dois metais, mostrando assim não estar suscetível a eventuais competições iônicas.

Na amostras DAM 3, porém, em que a concentração de Mn permanece na faixa encontrada nas outras duas amostras (6,34 mg L⁻¹), mas a concentração de Fe é de 2.226 mg L⁻¹, nem a montmorilonita K-10 nem a bentonita tiveram a sua capacidade comprovada para os dois metais, indicando que, em situações de intensa competição frente ao Fe, essas argilas não podem ser empregadas. A hidrotalcita, por sua vez, novamente não se mostra atingida por qualquer tipo de interferência, visto que seus percentuais de remoção permanecem elevados, como pode ser observado na Tabela XXII.

Tabela XXII. Percentual de remoção de Mn e Fe na amostra DAM 3.

Massa utilizada (mg)		% de remoção de Mn	% de remoção de Fe
100	K-10	0,01	0,9
	Bentonita	0,02	0,01
	HT	92,7	96,0
250	K-10	0,01	0,9
	Bentonita	0,03	0,01
	HT	95,4	99,8
500	K-10	0,01	0,9
	Bentonita	0,03	0,01
	HT	98,3	100,0
750	K-10	0,01	0,9
	Bentonita	0,03	0,01
1000	K-10	0,01	1,0
	Bentonita	0,03	0,01

Em função de os percentuais de remoção do Mn terem sido insatisfatórios nas amostras DAM 2 (principalmente pela montmorilonita K-10) e DAM 3 (tanto para a montmorilonita K-10 quanto para a bentonita), fato esse que poderia estar relacionado à grande concentração de Fe presentes nessas

amostras, procurou-se, para fins de comprovação entre uma possível competição iônica, verificar se o Fe seria mesmo o interferente. Para isso, o Fe foi precipitado pela elevação do pH das amostras para 6 e após adição de 1,0 g das argilas montmorilonita K-10 e bentonita brasileira, determinou-se o Fe e Mn nas amostras DAM 2 e DAM 3. A tabela XXIII mostra os resultados dos percentuais de remoção desses dois metais após precipitação do Fe.

Tabela XXIII. Percentual de remoção de Mn e Fe nas amostras DAM 2 e DAM 3 após ajuste para pH = 6 utilizando 1,0 g de montmorilonita K-10 e bentonita brasileira.

Amostra	Fe residual (mg L⁻¹)		% de remoção de Mn	% de remoção de Fe
DAM 2	0,70	K-10	5,2	83,0
		Bentonita	77,4	99,9
DAM 3	0,88	K-10	0,01	98,0
		Bentonita	66,7	99,0

Como esperado, em função de quase todo o Fe estar precipitado, o teor de remoção do Fe residual foi elevado para ambas as argilas. Em contrapartida, a bentonita brasileira, que antes não demonstrava nenhum percentual de adsorção de Mn para a DAM 3 e demonstrou um percentual de 52,5% de Mn na DAM 2, apresentou melhoras na sua capacidade de adsorção com a ausência da maior parte do Fe nas amostras. Já a montmorilonita K-10 permaneceu demonstrando pouca ou nenhuma capacidade de adsorção de Mn frente aos efluentes DAM 2 e DAM 3, mesmo após a retirada do Fe das amostras, além de uma baixa capacidade na DAM 1 (30%).

Ao serem aplicadas nos efluentes de DAM, as três argilas demonstraram comportamentos distintos. A hidrotalcita manteve a sua eficácia comprovada adsorvendo praticamente 100% dos metais nas três amostras investigadas, mesmo que, dentre as três argilas estudadas, seja a que possui a segunda menor área superficial. Já a bentonita brasileira, argila com menor área superficial e menor volume de poros entre as três empregadas, mostrou boa capacidade de atuação na adsorção de Fe e Mn, que variou em função da massa utilizada no efluente DAM 2. No efluente DAM 1, essa argila não adsorveu praticamente nada de Fe. Isso pode estar relacionado ao fato de que nessa amostra em especial a quantidade de Fe presente é muito pequena sendo que a composição dessa argila apresenta teor de Fe superior ao verificado na amostra, ou seja, a argila não somente adsorve pouco ou nenhum Fe, como pode agregar Fe ao efluente. Na amostra DAM 3, na qual a quantidade de Fe é muito grande, essa argila não teve a sua capacidade de adsorção comprovada nem para o Fe nem para o Mn, fato esse

que pode estar atrelado à competição do Fe com outras espécies químicas presentes na amostra e que tenham maior afinidade de troca pelos cátions da argila. Tal explicação pôde ser comprovada tendo em vista que após a retirada do Fe da amostra, o percentual de adsorção de Mn, que antes era praticamente nulo, passou a ser de 66,7% para o Mn e de 99% para o Fe residual da amostra, valores similares aos verificados na DAM 2 para a mesma massa empregada (1 g).

Por outro lado, o fato de a montmorilonita K-10 ser a argila que apresenta a maior área superficial bem como a maior capacidade de troca catiônica não se traduziu nos melhores resultados. Isso demonstra que essa argila em particular não respondeu adequadamente quando num meio em que ocorre competição do Mn e Fe com outros metais e/ou interferentes. Esse fato pode estar relacionado à preferência de troca pela argila de outros constituintes presentes no efluente frente a esses metais. Por se tratar de uma amostra de elevada complexidade, em que podem ser encontrados não apenas metais, mas diversos outros interferentes, essa argila demonstra que a sua aplicação se restringe a soluções em que essa competição não é verificada, como no caso das isothermas, em que apresentou resultados melhores se comparados aos observados nos efluentes.

Sendo assim, para efluentes com concentrações intermediárias de Mn e Fe, a bentonita brasileira e a hidrotalcita mostraram ser materiais adsorventes eficazes na remoção desses metais, podendo ser aplicadas em amostras de DAM. Para compreender, contudo, o comportamento da montmorilonita K-10 frente aos efluentes, seria necessária uma investigação mais aprofundada da composição das amostras de DAM de modo que se conseguisse encontrar o fator preponderante de interferência na sua capacidade de atuação limitada, principalmente para o Mn, onde em nenhuma das três amostras foram verificadas adsorções significativas (não-superiores a 30%).

Frente ao exposto, apenas a hidrotalcita consegue alcançar limites de remoção que se enquadram dentro daqueles estipulados pela Resolução CONAMA nº357 para os dois metais, nas três amostras investigadas. A bentonita atinge os padrões da legislação para o Mn na DAM 1 e para o Fe na DAM 2. Já a montmorilonita K-10 não apresenta um percentual de adsorção satisfatório e, por isso, não consegue alcançar os limites máximos permitidos para ambos os metais nas três amostras.

4.6 PARÂMETROS DE MÉRITO

Foi utilizada uma faixa da curva de calibração de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹ tanto para o Mn como para o Fe, sendo o coeficiente de correlação (R) de 0,999 para ambos os analitos. O limite de detecção (LD) foi calculado como três vezes o desvio-padrão (3s) de 10 medidas consecutivas do sinal do branco (em concentração). O limite de detecção para o Mn foi de aproximadamente 0,02 mg L⁻¹ e não apresentou diferenças significativas nos diferentes pH's estudados. Já para o Fe, o LD foi também de 0,02 mg L⁻¹ em pH = 4.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises das soluções de Fe e Mn demonstram que dois fatores em particular influenciaram na capacidade de adsorção das argilas: concentração das soluções (no caso da montmorilonita K-10) e massa de argila empregada. Em relação à concentração das soluções, observou-se que, para concentrações elevadas, a montmorilonita K-10 tem a sua eficácia reduzida, enquanto que a bentonita brasileira é menos suscetível a esse comportamento para as concentrações estudadas. Por outro lado, observou-se que nem sempre ao se utilizar uma grande massa de argila equivale a uma maior capacidade de adsorção. Em termos percentuais até ocorre um aumento (novamente para a montmorilonita K-10), mas quando analisamos a capacidade de adsorção das argilas em termos de massa de metal adsorvido por grama de argila utilizada, há uma redução gradual com o aumento da massa. Uma massa maior significa maior superfície externa de contato, mas maior impedimento interno de contato, que faz com que essa relação seja reduzida, tanto para a montmorilonita K-10 quanto para a bentonita brasileira, à medida que a massa aumenta.

O tempo de contato entre as argilas e as soluções, contudo, não mostrou ser um fator relevante, ou seja, os resultados obtidos com o uso das soluções demonstram que o equilíbrio é atingido tão logo ocorra o contato entre as argilas (adsorvente) e as soluções (adsorvato).

Ao se fazer alterações no pH do meio, nas soluções realizadas com o Mn, não foram percebidas diferenças significativas, pois as isotermas de adsorção evidenciam que os diferentes pH's não trazem qualquer mudança na estrutura da argila em termos de colapso estrutural o que reduziria a sua capacidade de atuação. Inclusive, o valor de X_m não foi significativamente alterado em função dos diferentes pH's.

Em relação às argilas utilizadas, a hidrotalcita foi a que apresentou os melhores resultados dentre as isotermas realizadas para o Fe e para o Mn, sendo os valores de X_m verificados até quinze vezes superior no caso do Mn, e mais de cem vezes no caso do Fe. Em seguida, aparece a bentonita brasileira, que demonstra, frente a montmorilonita K-10, ter uma interação mais forte.

Em relação à aplicação das argilas nas amostras de DAM, a hidrotalcita foi a que melhor se destacou dentre as argilas empregadas, ou seja, mesmo em um efluente com elevadíssima concentração de Fe e pH abaixo de 3,0, por exemplo, não teve a sua eficácia diminuída alcançando elevados percentuais de adsorção para os metais estudados. Ainda, a técnica de F AAS mostrou-se adequada para as determinações, uma vez que as concentrações encontradas nos efluentes, na ordem de mg L^{-1} , são compatíveis com a sensibilidade do aparelho, além da rapidez e do custo baixo envolvidos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Alloway, B. J.; Ayres, D. C.; *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Chapman & Hall: New York, **1997**, p 382.
- 2) Dias, E. G. C. S. Avaliação de impacto ambiental de projetos de mineração no Estado de São Paulo: a etapa de acompanhamento, USP. **2001**, *Tese de Doutorado*.
- 3) Teixeira, A. C. *et al.*, Análise comparativa da mineração – África do Sul, Austrália, Brasil, Canadá e Estados Unidos. Brasília: DNPM, **1997**, p 124. il.; mapas – (DNPM. Estudos de Política e Economia Mineral).
- 4) Wagner, A. *et al.*; A eleição presidencial e a mineração. *Gazeta Mercantil*, 20 de setembro de **2002**, p A3.
- 5) Barreto, M. L.; *Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, **2001**, p 215.
- 6) Bitar, O. Y.; *Avaliação da recuperação de áreas degradadas para mineração Região Metropolitana de São Paulo*. SP, **1997**.
- 7) www.cgee.org.br/prospeccao/doc_arq/prod/registro/pdf/regdoc1022.pdf, acessado em 27/12/2006.
- 8) www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/carvao.pdf - acessado em 27/12/2006.
- 9) *Informativo anual da indústria carbonífera*; Departamento Nacional de Produção Mineral-DNPM: Brasília, Ano XII, **1994**.
- 10) www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/carvao/index.html&conteudo=./energia/carvao/mundo.html - acessado em 23/01/2007.
- 11) www.mme.gov.br/download.do?attachmentId=9180&download – acessado em 23/01/2007.
- 12) Kontopoulos, A.; *Acid mine drainage control*. In: Castro, S.H., Vergara F. e Sánchez, M.A., (Eds.), University of Concepción, Chile, **1998**, p 57-118.
- 13) Fungaro, D. A; Izidoro, J. de C.; *Quim. Nova*. **2006**, 29, 735.
- 14) APHA – *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 16 ed., Washington, **1985**, p 1268.
- 15) Laus, R. *et al.*; *Quim. Nova*. **2006**, 29, 34 .
- 16) http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Geomweltschutz/Bilder/Umw__Geomwelt__Bild__2__g.property=default.jpg - acessado em 23/01/2007.
- 17) Kontopoulos, A; Gazea, B; Adam, K.; *Miner. Eng.* **1996**, 9, 23.

- 18) <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> (Resolução Conama nº 357 de 17 de março de 2005), acessado em 23 de julho de 2007.
- 19) Luptakova, A; Kusnierova, M.; *Hydrometallurgy*. **2005**, 77, 97.
- 20) Johnson, D. B; Hallberg, K. B.; *Sci. Total Environ*. **2005**, 338, 3.
- 21) Borges, A. M. Utilização do resíduo do processamento do camarão na adsorção de ânions. UFRGS. **2002**, *Dissertação de Mestrado*.
- 22) Burgess, J. E.; Stuetz, R. M.; *Miner. Eng.* **2002**, 15, 839.
- 23) Chang, I. S.; Shin, P. K.; Kim, B. K.; *Water Res.* **1999**, 34, 1269.
- 24) Doye, I. E.; Duchesne, J.; *Appl. Geochem.* **2003**, 18, 1197.
- 25) Ghigliazza, R.; Lodi, A.; Rovatti, M.; *Resources Conservation & Recycling*, **2000**, 29, 181.
- 26) Heal, K.V.; Salt, C.A.; *Water Sci. Technol.* **1999**, 39, 141.
- 27) Kameda, T.; *et al.*; *Water Res.* **2003**, 37, 1545.
- 28) Kolics, A.; Polkinghorne, J. C.; Wieckowski, A.; *Electrochim. Acta.* **1998**, 43, 2605.
- 29) Laubscher, C.; Petersen, F. W.; Smit, J. P.; *Treatment of acid mine drainage through chemical precipitation*, **2003**, p 1814-1820.
- 30) Lyew, D.; Sheppard, J.; *Water Res.* **2001**, 35, 2081.
- 31) Matlock, M. M.; Howerton, B. S.; Atwood, D. A.; *Water Res.* **2002**, 36, 4757.
- 32) Menezes, C. T. B.; Santos, E. L.; Leal Filho, L. S.; *Desenvolvimento de método alternativo para o tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM)*. **2002**, p 226-232.
- 33) Mizuno, O.; Takai, H.; Noike, T.; *Water Sci. Technol.* **1998**, 38, 513.
- 34) Tyrrell, W. R.; *et al.*; *Water Sci. Technol.* **1997**, 35, 293.
- 35) Visser, T. J. K.; *et al.*; *Desalination*. **2001**, 140, 79.
- 36) Akcil, A.; Koldas, S.; *Journal of Cleaner Production*, **2006**, 14, 1139.
- 37) Feng, D.; Aldrich, C.; Tan, H.; *Miner. Eng.* **2000**, 13, 623.
- 38) Leea, J. M.; Bighamb, G. F.; *Appl. Geochem.* **2002**, 17, 569.
- 39) Jae-Young, Y.; Bong, H.; *Appl. Geochem.* **2001**, 16, 1041.
- 40) Mohan, D.; Chander, S.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 1545.
- 41) Kalin, M.; Fyson, A.; Wheeler, W. N.; *Sci. Total Environ.* **2006**, 366, 395.
- 42) Ramalho, R.S. *Introduction to wastewater treatment processes*. 2 ed. New York: Academic Press, **1983**, p 483.
- 43) Atkins, P.; Paula, J. de.; *Físico-Química*, V.3, 6ª. Ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora, **2004**, p 539.
- 44) Seki, Y.; Yurdakoç, K.; *Adsorption*. **2006**, 12, 89.

- 45) Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogênea*, Lisboa, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, **1989**, p 352.
- 46) Barros, A. R. B.; Moreira, R. F. P. M.; José, H. J.; *Remoção de Metais em Água Utilizando Diversos Adsorventes*, Revista Tecnológica, Ed. especial, **2000**, p 65-72.
- 47) Barros, M. A. S. D.; *Avaliação de Zeólitas e Fungos no Tratamento de Efluentes de Indústrias de Curtimento*, UEM. **2001**, *Qualificação de Doutorado*.
- 48) Barros, M. A. S. D. *et al.*; *Braz. J. Chem. Eng.* **1997**, 14, 233.
- 49) Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*, Ed. Moderna, São Paulo, **1981**.
- 50) Rupp, M. T. C.; *Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos*, UFRJ. **1996**, *Tese de doutorado*.
- 51) Ruthven, D. M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, Ed. John Wiley&Sons, New York, **1984**.
- 52) Bohn, H. L.; McNeal, B. L.; O'Connor, G. A.; *Soil chemistry*. New York: John Wiley, **1979**, p 329.
- 53) Sposito, G.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1982**, 46, 1144.
- 54) Goldberg, S.; *Plant and Soil*, **1997**, 193, 35.
- 55) Aguiar, M. R. M. P de.; Novaes, A.C.; *Quim. Nova.* **2002**, 25, 1145.
- 56) Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. S.; *Adsorption.* **2006**, 12, 185.
- 57) Ferreira, O. P.; *et al.*; *Quim. Nova.* **2007**, 30, 464.
- 58) Luchese, E. B.; *et al.*; *Fundamentos da Química do Solo: Teoria e Prática*, 2ª. Ed. Rio de Janeiro. Freitas Bastos Editora, **2002**, p 159.
- 59) Paula, M. de; Iamazaki, E. T.; *Mecanismos de Adsorção/Dessorção de Poluentes Orgânicos Líquidos e Gasosos em Argilas Brasileiras*. USP, **2006**, p 21.
- 60) Santos, P. S.; *Ciência e tecnologia de argilas*, São Paulo, Edgard Blucher, 2ª Ed., Vol.1, **1989**.
- 61) Van Olphen, H.; Fripiat, J. J.; *Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals*, Pergamon, Oxford, **1979**.
- 62) Gomes, C. F.; *Argilas: o que são e para que servem*, Lisboa, Fund. Kaloust Gulbekian, **1988**, p 457.
- 63) Theng, B. K. G.; *The Chemistry of Clay Organic Reactions: Developments in Soil Science*, Halted Press, **1974**.
- 64) Margulies, L.; Rozen, H.; Nir, S.; *Clays Clay Miner.* **1988**, 36, 270.
- 65) Moore, D. M; Reynolds, Jr. R. C.; *X-Ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*, Oxford University Press, **1989**.
- 66) Cerqueira, A. A. *Monografia de especialização em química ambiental*, UERJ. **1999**.

- 67) Rodrigues, J. C. *Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita*. UFRGS. **2007**, *Dissertação de Mestrado*.
- 68) www.tulane.edu, acessado em 23/07/2007.
- 69) www.clays.org , acessado em 23/07/2007.
- 70) Dal Bosco, S. M.; *et al.*; *Adsorption*. **2006**, 12, 133.
- 71) Abollino, O.; *et al.*; *Water Res.* **2003**, 37, 1619.
- 72) Kim, Y.; *et al.*; *Journal of Ceramic Processing Research*. **2005**, 6, 25.
- 73) Subramanian, B.; Gupta, G.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 128, 80.
- 74) Sweileh, J. A.; El-Nemma, E. M.; *Anal. Chim. Acta.* **2004**, 523, 287.
- 75) Willis, J. B.; *Spectrochim. Acta B.* **1997**, 52, 667.
- 76) Potgieter-Vermaak, S. S.; *et al.*; *Miner. Eng.* **2006**, 19, 454
- 77) Crossgrove, J.; Zheng, W.; *NMR Biomed.* **2004**, 17, 544.
- 78) www.jtbaker.com/msds/englishhtml/7500.htm, acessado em 03/09/2007.
- 79) <http://www.jardimdeflores.com.br/floresefolhas/A10moringa.htm>, acessado em 12/09/2007.
- 80) <http://www.belasantacatarina.com.br/mapas.asp>, acessado em 08/07/2007.
- 81) Zhan, X. M.; Zhao, X.; *Water Res.* **2003**, 37, 3905.
- 82) Paulino, A. T.; *et al.*; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 479.
- 83) Brigatti, M. F.; *et al.*; *Appl. Clay Sci.* **1995**, 9, 383.
- 84) Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, 30, 199.