

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

VITOR QUIBAO PRETTI

**PROCESSO DE ADSORÇÃO DE BA^{2+} UTILIZANDO ARGILA
BENTONITA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2017

VITOR QUIBAO PRETTI

**PROCESSO DE ADSORÇÃO DE BA²⁺ UTILIZANDO ARGILA
BENTONITA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dra. Giane Gonçalves
Lenzi

PONTA GROSSA

2017



TERMO DE APROVAÇÃO

PROCESSO DE ADSORÇÃO DE BA₂+ UTILIZANDO ARGILA BENTONITA

Por

VITOR QUIBAO PRETTI

Monografia apresentada no dia 31 de maio de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Simone DelezukInglez
(UTFPR)

Prof. Me. Ricardo Sanson Namur
(UEPG)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientador

Prof. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.

À Deus por sua infinita misericórdia e à
família por tanta paciência nos momentos
em que precisei, dispondo do seu tempo,
estimulando em acreditando na
concretização de mais esta conquista,
dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter dado saúde e força para superar todos os obstáculos enfrentados até aqui.

Agradeço à família pela incansável fé e dedicação. Pelo grande incentivo e palavras de ânimo quando muitas vezes pensamos em desistir.

Também agradeço aos amigos que, além de enfrentar os seus próprios obstáculos, sempre me apoiavam.

Àqueles que entenderam minha ausência em momentos difíceis e foram suporte para alcançar mais este sonho. Aos professores que foram luz e mais do que conhecimento, puderam me ensinar valores de respeito e humildade que me acompanharão por toda a vida. E em especial agradeço a Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi, pela bondade e sabedoria com que me guiou nesta trajetória. E também a Klaiani Bez Fontana, por toda a sua ajuda. Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram e foram-nos importantes para a realização desta pesquisa.

RESUMO

PRETTI, Vitor Quibao. **Processo de Adsorção de Ba²⁺ Utilizando Argila Bentonita**. 2017 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Engenharia Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

O crescente consumo de recursos pelos humanos desde a Revolução Industrial (séc. XVIII) tem sido considerado como uma das causas centrais dos principais impactos ambientais na atualidade. Um desses impactos é o acúmulo no ambiente de poluentes oriundos da atividade industrial, dentre eles o Bário, o qual é tema deste estudo. Dentre os materiais disponíveis para o tratamento de resíduos contaminados por Bário, tem sido descrito na literatura a argila bentonita, material que apresenta características relevantes ao processo de adsorção. Desta forma, este trabalho visa estudar o comportamento da argila bentonita como adsorvente para a remoção de bário. A argila utilizada foi calcinada em diferentes temperaturas, e os resultados indicaram que com o incremento da temperatura de calcinação, os valores de adsorção foram menores. Os resultados também indicam uma influência na capacidade de adsorção quando ocorre a mudança de pH, apresentando valores menores de adsorção em meio ácido.

Palavras-chave: Argila Bentonita. Adsorvente. Calcinação.

ABSTRACT

PRETTI, Vitor Quibao. **Processo de Adsorção de Ba²⁺ Utilizando Argila Bentonita**. 2017 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Engenharia Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

The growing level of material consumption by humans since the Industrial Revolution (18th century) has been considered one of the main causes of the most important and negative environmental impacts today. A kind of these impacts is the accumulation of industrial pollutants on natural areas, as is the case the element Barium, the main focus of this study. Among the available materials with potential to be used to treat contaminated residuals by Barium, studies have suggested bentonite clay, a material that presents very important characteristics to the adsorption process. In this way, this work aims to study the behavior of bentonite clay as adsorbent for the removal of barium. The clay used was calcined at different temperatures and the results indicated that with the increase of the calcination temperature, the adsorption values were lower. The results also indicate an influence on the adsorption capacity when the pH change occurs, presenting lower adsorption values in acid medium.

Keywords: Bentonite clay, Adsorbent, Calcination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Propriedade dos Materiais: Cerâmicas e materiais semicondutores.....	15
Figura 2: Propriedade dos Materiais: Aços inoxidáveis.....	15
Figura 3: Propriedade dos Materiais: Ferros fundidos.....	16
Figura 4: Propriedade dos Materiais: Ligas de alumínio.	16
Figura 5: Tetraedro de Silício.	17
Figura 6: Estrutura Cristalina das Esmectitas.....	20
Figura 7: Mecanismo de delaminação da argila esmectítica sódica ou organofílica em camadas individualizadas.....	22
Figura 8: Isotermas de Adsorção.	28
Figura 9: Comparação entre Microscópio Ótico e Microscópio Eletrônico de Varredura.	33
Figura 10: Esquema de espectrômetro de absorção atômica com chama.....	37
Figura 11: Bentonita sem Calcinação.....	39
Figura 12: Bentonita 500°C	39
Figura 13: Bentonita 700°C	40
Figura 14: Bentonita 900°C	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Temperatura final de 500°C	31
Gráfico 2: Temperatura final de 700°C	31
Gráfico 3: Temperatura final de 900°C	32
Gráfico 4: Primeira batelada pH 9	41
Gráfico 5: Primeira batelada pH 7	42
Gráfico 6: Primeira batelada pH 2	42
Gráfico 7: Velocidade de Agitação	44
Gráfico 8: Isoterma de Adsorção	45
Gráfico 9: Isoterma de Langmuir	46
Gráfico 10: Isoterma de Freundlich	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVO	13
1.1.1 Geral	13
1.1.2 Específicos.....	13
1.2 JUSTIFICATIVA	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 ARGILA.....	14
2.2 ARGILOMINERAIS	17
2.2.1 Esmectitas	19
2.3 ARGILAS ORGANOFÍLICAS	20
2.4 BENTONITA	22
2.4.1 Usos Industriais das Bentonitas.....	23
2.5 METAIS PESADOS	24
2.5.1 Bário	24
2.6 ADSORÇÃO	26
2.6.1 Isoterma de Adsorção.....	27
2.6.2 Isoterma de Langmuir	28
2.6.3 Isoterma de Freundlich	29
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
3.1 TRATAMENTO TÉRMICO	30
3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	32
3.3 PREPARO DA SOLUÇÃO	34
3.4 ADSORÇÃO	35
3.5 ANÁLISE DE DADOS	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 MEV/EDS-MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X	38
4.2 INFLUÊNCIA DO PH	41
4.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO.....	43
4.4 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO	44
4.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	44
4.5.1 Isoterma de Langmuir	45
4.5.2 Isoterma de Freundlich	46
5 CONCLUSÕES	48
5.1 SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

No surgimento do contexto social, a preocupação com os impactos ambientais era algo que possuía baixa relevância. Após o conjunto de mudanças denominado Revolução Industrial, o qual alterou o uso do trabalho artesanal pelo assalariado e com uso de máquinas, a questão ambiental passou a ser uma constante discussão no seio da sociedade. Este conjunto de mudanças também teve influência na melhoria da condição e qualidade de vida da população, possibilitando assim, seu crescimento demográfico. A necessidade de melhorar o aproveitamento do espaço habitado mostrou-se atuante e gerou interesse em modificar o emprego de materiais e processos que viessem a contribuir para uma melhor qualidade de vida. Melhores condições e qualidade de vida contribuíram para uma mudança positiva no número de indivíduos de uma sociedade, mas, em contrapartida, também aumentaram a geração de resíduos, o descarte e por fim a poluição.

Poluição é qualquer atividade que afete as características físicas ou químicas de um determinado ecossistema, podendo assim ser originada de diversas fontes poluidoras. Resíduo é definido por tudo aquilo que não pode ser aproveitado na atividade humana. Como exemplo de resíduo encontra-se o lixo, o qual pode ter origem doméstica, comercial ou industrial, podendo ser altamente tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente. Os resíduos são classificados em:

- Resíduos Perigosos - são aqueles que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, fazendo necessário o tratamento e disposição especial em função de suas características de composição;
- Resíduos Não-inertes -resíduos que não apresentam periculosidade, contudo não são inertes, podendo ter a característica de combustibilidade ou solubilidade em água. São basicamente características de resíduos domésticos;
- Resíduos Inertes – são aqueles que, quando submetidos a testes de solubilização, não tem nenhum de seus constituintes solubilizados. Isto significa que a água permanecerá potável quando em contato com o resíduo. Exemplos são entulhos de demolição, pedras e areia.

A preocupação surge quando se é necessário realizar o descarte dos resíduos, que podem ou não receber o tratamento final adequado resultando na

possibilidade de afetar o meio ambiente – solo, água, ar ou a saúde humana. Destinação correta dos resíduos deve fazer parte da rotina, começando com a elaboração de um plano de gestão de resíduos, para saber a sua origem e também reduzir a sua produção. Além dos resíduos orgânicos e os recicláveis, indústrias podem produzir resíduos industriais líquidos poluidores. Seu descarte incorreto provoca modificações nas características do solo e da água e contamina o meio ambiente. Realizar o descarte sem tratamento é crime, e quem o pratica está sujeito a autuações e multas de órgãos como Cetesb, Ibama, Polícia Ambiental e Ministério Público e em casos mais extremos, prisão dos responsáveis.

Entre os inúmeros resíduos descartados encontram-se tintas, vidros, borrachas, tijolos, os quais utilizam em sua fabricação o carbonato de bário, mesmo componente usado na produção de veneno de rato.

Bário é um elemento químico pertencente à classe dos metais alcalinos terrosos (família 2A), de símbolo Ba, massa atômica 137,3 u e número atômico 56. O Bário é facilmente oxidável pelo ar e todos os seus compostos que são solúveis em água ou em ácidos são venenosos. Por estas características, os resíduos contendo Bário são classificados como “Perigosos” de acordo com a classificação descrita acima.

Com o intuito de reduzir o impacto do descarte incorreto, estudos estão sendo realizados para identificar e selecionar materiais que tenham um potencial para contornar a atual situação.

Na busca por um material que apresente características atraentes na sua utilização, encontram-se as argilas. A argila é um material que sempre se fez presente na humanidade devido as suas características distintas de resistência mecânica, química, térmica e outras, mas também pelo fato da sua abundância na crosta terrestre. Entre as características das argilas, tem-se aquelas de natureza mecânica, como alta resistência, dureza, refratariedade, baixo coeficiente de expansão térmica, densidade e condutividade elétrica bem como suas características químicas como baixo potencial reacional e alta resistência à corrosão e oxidação.

No contexto do presente estudo, também é importante destacar que, dentre suas características físico-químicas, a argila também apresenta alto potencial de atuar como adsorvente na adsorção de íons Bário [KABATA-PENDIAS & PENDIAS 2001].

Neste contexto, o atual trabalho tem como foco estudar o potencial de adsorção de Ba^{2+} utilizando como adsorvente a argila bentonita, de forma a gerar subsídios para o desenvolvimento de processos mais eficazes dirigidos à contaminação ambiental por Bário oriundas de atividades industriais.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Geral

Estudar o potencial adsorvente da argila na adsorção do Bário.

1.1.2 Específicos

- Preparar a argila realizando um tratamento térmico (calcinação) mufla, em diferentes temperaturas;
- Realizar a caracterização pela técnica MEV/EDS;
- Realizar o processo de adsorção, analisando as concentrações de bário em intervalo de tempos regulares;
- Analisar a interferência do pH;
- Analisar o potencial adsorvente do material utilizado.

1.2 JUSTIFICATIVA

Os poluentes tóxicos lançados no ambiente são originados nas mais variadas fontes, gerando um grande problema ambiental, os quais afetam o mundo todo. A busca por alternativas para diminuir a emissão de poluentes e minimizar a atual situação é tema de diversas pesquisas.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da viabilidade de um material adsorvente de baixo custo, para posterior aplicação em processos de descontaminação ambiental.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção, serão descritos e caracterizados os materiais e os processos químicos diretamente relacionados com os objetivos centrais do presente estudo. Desse modo, o conceito de Argila (seção 2.1), bem como as classes Argilominerais (seção 2.2), Argilas Organofílicas (seção 2.3), e a Bentonita em particular (seção 2.4) serão descritos. Complementarmente, os tópicos sobre Metais Pesados em geral (seção 2.5), e Bário em particular (seção 2.5.1) também serão introduzidos. Por fim, as características principais do processo de Adsorção serão apresentadas na seção 2.6.

2.1 ARGILA

O termo argila (Grin, 1953 e 1968) é usado como um recurso petrográfico para nomear uma rocha e também uma faixa de dimensões de partículas sedimentares e solos. Termo de difícil definição devido ao fato da grande variedade de materiais que são nomeados como argila [SANTOS, 1989]. Na visão de Souza Santos (1975), o material argiloso tem origem natural, terroso, de granulometria muito fina, geralmente adquirindo, quando umedecidos, certa plasticidade, e posterior rigidez quando submetido ao aquecimento. Plasticidade é a propriedade de o material úmido ficar deformado (sem romper) quando nele é aplicado uma certa quantidade de força (tensão), sendo que permanece deformado quando a força de tensão é retirada.

Formadas na crosta terrestre. são compostas por vários metais e minerais como: quartzo, alumina, ferro, cálcio, sódio, magnésio, potássio, água, titânio entre outros. “É principalmente da decomposição desses minerais que resultam as grandes massas de argila que cobrem a superfície do solo e enchem as depressões dos terrenos” [ABREU, 1973].

Por apresentarem características e propriedades diferenciadas, os materiais cerâmicos possuem alta aplicabilidade, sendo uma singularidade dentro dos demais materiais. As propriedades de alguns materiais são apresentadas nas Figura 1, Figura 2, Figura 3 e Figura 4.

Figura 1: Propriedade dos Materiais: Cerâmicas e materiais semicondutores.
Fonte: FÍSICA, (2010).

Material	Módulo de elasticidade		Razão de Poisson
	GPa	10 ⁶ psi	
Cerâmicas e materiais semicondutores			
Alumina (Al ₂ O ₃) 99,9%:	380	55	0,22
Alumina (Al ₂ O ₃) 96%:	303	44	0,21
Alumina (Al ₂ O ₃) 90%:	275	40	0,22
Zircônia (3% Y ₂ O ₃):	205	30	0,31
Carbeto de silício sinterizado:	207-483	30-70	0,16
Carbeto de silício prensado a quente:	207-483	30-70	0,17
Silica fundida:	73	10,6	0,17
Silício monocristal(100):	129	18,7	0,28
Silício monocristal (110):	168	24,4	-
Silício monocristal (111):	187	27,1	0,36
;Nitreto de silício colado por reação:	304	44,1	0,22
Nitreto de silício prensado a quente:	304	44,1	0,30
Nitreto de silício sinterizado:	304	44,1	0,28
Diamante natural:	700-1200	102-174	0,10-0,30
Diamante sintético:	800-925	116-134	0,20

Figura 2: Propriedade dos Materiais: Aços inoxidáveis.
Fonte: FÍSICA, (2010).

Material	Módulo de elasticidade		Razão de Poisson
	GPa	10 ⁶ psi	
Aços inoxidáveis			
Aço inoxidável 304:	193	28	0,30
Aço inoxidável 316 e 316L:	193	28	0,30
Aço inoxidável 440 A:	200	29	0,30
Aço inoxidável 17-7PH:	204	29,5	0,30

Figura 3: Propriedade dos Materiais: Ferros fundidos.
Fonte: FÍSICA, (2010).

Material	Módulo de elasticidade		Razão de Poisson
	GPa	10 ⁶ psi	
Ferros fundidos			
Ferro cinzento classe G1800:	66-97	9,6-14	0,26
Ferro cinzento classe G4000:	110-138	16-20	0,26
Ferros nodular classe 60-40-18:	169	24,5	0,29
Ferros nodular classe 80-55-06:	168	24,4	0,31
Ferros nodular classe 120-90-02:	164	23,8	0,28

Figura 4: Propriedade dos Materiais: Ligas de alumínio.
Fonte: FÍSICA, (2010).

Material	Módulo de elasticidade		Razão de Poisson
	GPa	10 ⁶ psi	
Ligas de alumínio			
Alumínio 1100:	69	10	0,33
Alumínio 2024:	72,4	10,5	0,33
Alumínio 6061:	69	10	0,33
Alumínio 7075:	71	10,3	0,33

Segundo Studart et al. (2006) os materiais cerâmicos tem um grande potencial para serem utilizados em ambientes que apresentam condições extremas.

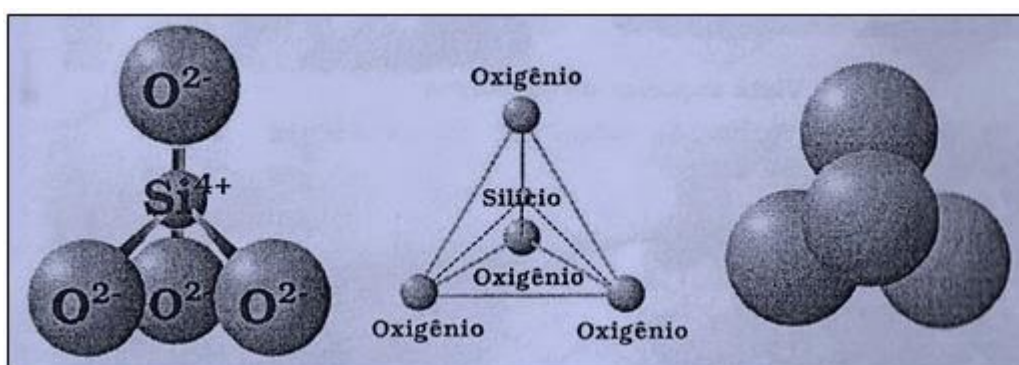
Segundo Rosário (2013) mesmo que tais materiais não sejam utilizados com o foco nas propriedades mecânicas, é desejável que o mesmo mantenha suas referidas propriedades em operação.

A composição básica dos materiais cerâmicos, também é constituinte de argilas especiais, as quais podem receber um nome específico, como por exemplo, caulim e bentonita, ou também chamadas de “argilas industriais”, por serem matérias-primas em diversos segmentos na Indústria de processos e também foco de estudo das Engenharias, Ciência e Tecnologia [VALENZUELA DIAZ; SOUZA SANTOS , 1992].

2.2 ARGILOMINERAIS

Argilominerais são geralmente minerais cristalinos que constituem as argilas, sendo basicamente silicatos de alumínio e outros elementos conforme a sua distinção. “Os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas de pequenas dimensões.” [SOUZA SANTOS, 1989]. Os elementos de maior frequência são: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio. As unidades estruturais assemelham-se a modelos de estruturas tridimensionais, normalmente compostos por duas unidades estruturais fundamentais, que são as folhas (do grego *phylon*, folha), tetraédricas e octaédricas. Essas são as unidades construtoras dos minerais argilosos [SILVA, 2013]. A esquematização é apresentada na Figura 5.

Figura 5: Tetraedro de Silício.
Fonte: SOLO, (2011)



A atual definição de um argilomineral é: pertencente à família dos filossilicatos e contém folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição T_2O_5 (T= Si, Al, Be...), com os tetraedros ligados por três vértices comuns e com o quarto vértice apontado para qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas na unidade estrutural às folhas octaédricas ou a grupos de cátions coordenados ou à cátions individuais [VALENZUELA DÍAZ; SOUZA SANTOS, 2001].

Folhas tetraédricas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios de cada tetraedro, restando apenas um oxigênio apical, usado nas ligações entre as folhas. O plano de tetraedro Ideal apresenta simetria hexagonal. As folhas octaédricas são formadas por octaedros cujos vértices são ocupados por hidroxilas, contendo cátions bivalentes (2+) ou trivalentes (3+), formando estruturas denominadas trioctaédrica e dioctaédrica respectivamente [SILVA, 2013]. A distância

entre os átomos apicais de oxigênio das folhas tetraédricas é semelhante à distância entre as hidroxilas das folhas octaédricas, que torna possível a formação de ligações regulares entre os dois tipos de folhas [VELDE, 1995].

A classificação dos argilominerais é em função da disposição dos átomos do silício em sua estrutura cristalina. As distâncias interplanares, perpendiculares ao eixo, são características para cada tipo de argilomineral, possibilitando distinguir e classificar os mesmos [SILVA, 2013]. A Tabela 1 apresenta resumidamente os casos de estruturas cristalinas simples e ordenadas.

Tabela 1: Classificação dos Argilominerais.
Fonte: MOORE REYNOLDS, (1997).

Estrutura lamelar	Distância Basal	Grupo (camada elétrica/)	Subgrupo	Octaedro	Minerais
1:1	7Å	Caulinita-serpentita	caulinita serpentita	tri- di-	Crisotila, antigorita, lizardita, bertienita, odinita, cronstedita Caulinita, dickita, nacrita, haloisita
2:1	9Å	Talco-pirofilita		tri- di-	Talco pirofilita
	14Å	esmectita		tri- di-	Sapiolita, hectorita Montmorilonita, beidelita, nontronita
	14 Å	vermiculita		tri- di-	Vermiculita Vermiculita
	10 Å	ilita		tri- di-	Ilita Ilita, glauconita
	10 Å	mica		tri- di-	Biotita, flogopita, lepidolita Muscovita, paragonita
	10 Å	Mica quebradiça		di-	margarita
2:1:1	14 Å	clorita		Tri- tri di- di di- tri tri- di	Nome baseado no cátion (Fe ⁺³ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺) Donbasita Suodoita, cookeita Exemplo desconhecido

Tri= trioctaédrico; di- = dioctaédrico

Mais de 45 tipos de argilominerais podem ser encontrados, em conformidade com o Comitê Internacional pour l'Etude des Argiles AIPEA, sendo os mais importantes são os filossilicatos. Filossilicatos são silicatos cristalinos com a estrutura em camadas lamelar. Os filossilicatos podem ser classificados pela sua estrutura cristalina e química em dois grupos: (1) dimórficos, constituídos por uma folha de octaedros seguida por uma folha de tetraedros, e (2) trimórficos, constituídos por uma folha de octaedros entre duas folhas de tetraedros [BASTOS, 2014]. A seguir serão descritas as esmectitas, um composto dentre os argilominerais, que compõem a argila bentonita, objeto de análise do presente estudo.

2.2.1 Esmectitas

É a nomenclatura dada ao grupo de alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio. Este grupo também inclui os argilominerais: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconscoíta. “É comum encontrar-se esmectitas em misturas com outros argilominerais (ilita, microvermiculita) ou em argilominerais interestratificados [SOUZA SANTOS, 1992].

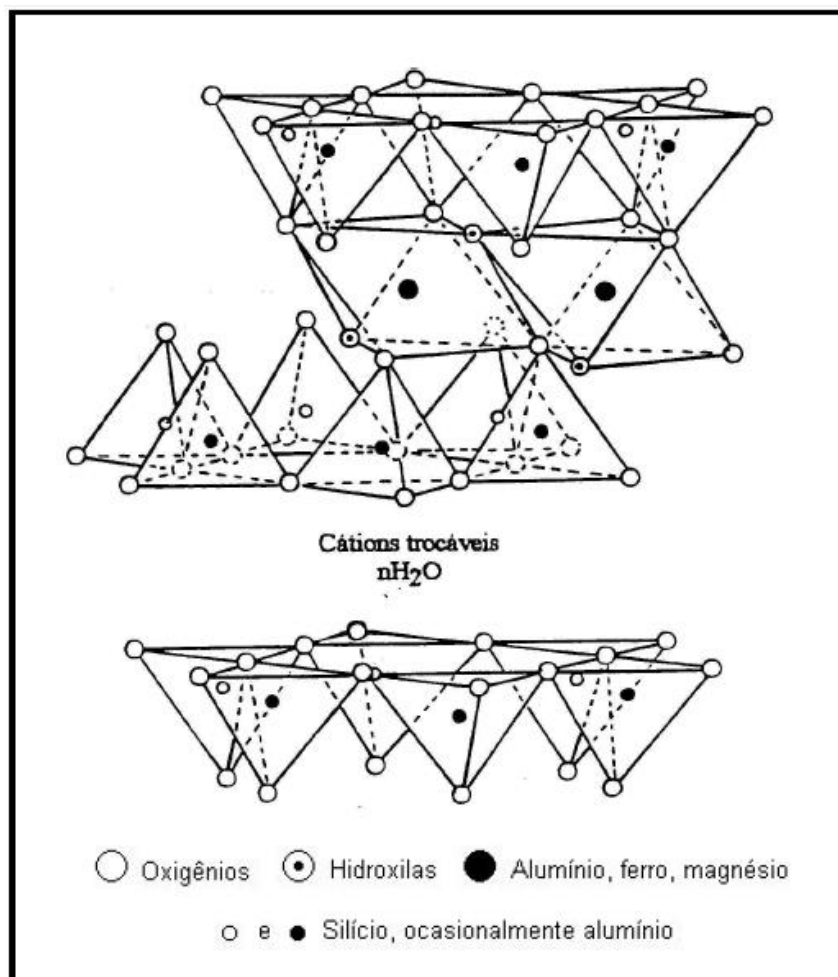
Definidos como minerais hidratados, com a características de apresentar partículas finas, de fórmula teórica para meia cela unitária $M^{x+y} (Al_{2-y}Mg_y) (Si_{4-x}Al_x)O_{10} \cdot (OH)_2$, onde M^+ é o cátion monovalente e $(x-y)$ e $(x+y)$ variam entre os valores de 0,3 e 0,5. Apresentam composição muito variável devido a facilidade de substituição na rede espacial, tendo-se substituição isomórficas tetraédricas, como Si^{4+} substituído por Al^{3+} , ou substituições octaédricas como Al^{3+} substituído por Mg^{2+} [SOUZA SANTOS, 1989].

Tais substituições isomórficas desencadeiam um desequilíbrio de cargas negativas na superfície dos argilominerais esmectíticos, a qual é compensada pelos cátions interlamelares, localizados entre as camadas dos argilominerais esmectíticos. Os valores percentuais de cada um desses cátions interlamelares, normalmente ditam as propriedades físico-químicas da argila esmectítica [PEREIRA, 2008].

“Os argilominerais deste grupo são constituídos por duas folhas de tetraedros, com uma folha central de octaedros, unida entre si por oxigênios comuns

às folhas [SOUZA SANTOS, 1975]. A Figura 6 representa a estrutura cristalina das argilas esmectíticas.

Figura 6: Estrutura Cristalina das Esmectitas.
Fonte: Grim, (1962).



Souza Santos (1975) em sua obra menciona que, os agilominerais quando submetidos à ambientes úmidos, apresentam interações dos seus cátions trocáveis com a água, resultando em um aumento no espaçamento basal: condições estas, as quais permitem com que os cátions interlamelares sejam trocados em uma reação química de dupla troca.

2.3 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Atualmente as argilas estão sendo aplicadas em outras áreas, áreas estas as quais fogem do seu nicho comum. Isso é possível pelo fato de as mesmas

poderem receber uma modificação superficial, assim passando a ter moléculas orgânicas intercalada entre as camadas estruturais e definida como argila organofílica. [PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008, p.213]. Esta nova área de estudo tem recebido bastante atenção, pois permite novos horizontes de aplicação das argilas.

A principal modificação superficial as quais podem receber vem sendo direcionada para a área de ciência dos materiais. “O objetivo dessa modificação é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos” [PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008, p.214]. Em escala nanométrica, o material apresenta camadas com grande área superficial para uma dada massa. Por meio de forças polares relativamente fracas (força de Van der Waals), as camadas são mantidas unidas.

“Argilas organofílicas tem sido sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica” [SHARMASARKAR; JAYNES; VANCE, 2000, p.240].

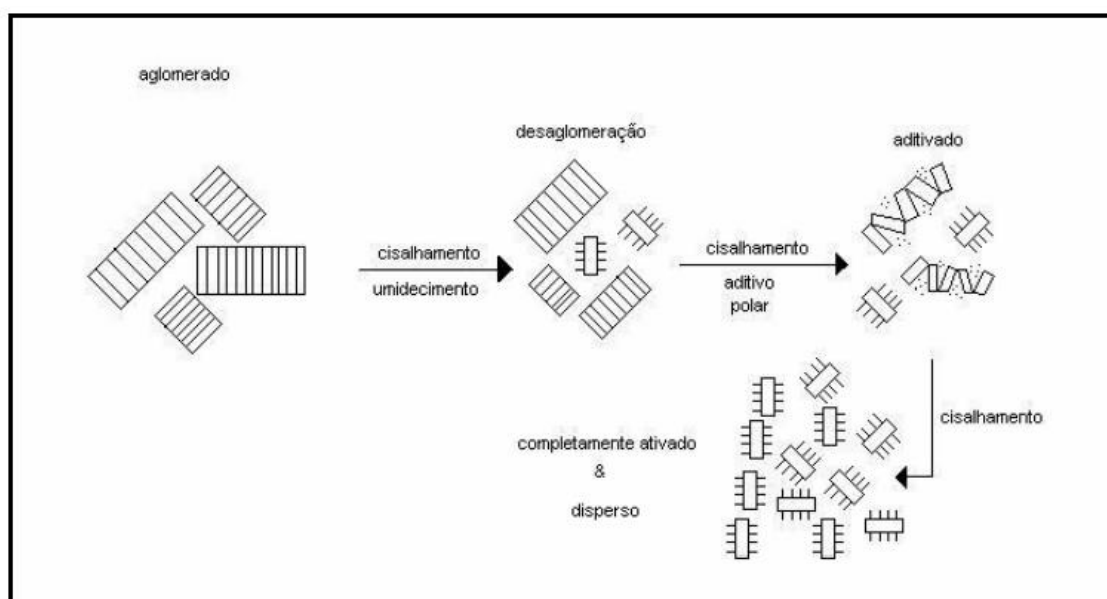
A atual busca pela utilização de novos materiais apontou para as argilas esmectílicas, as quais mostram um crescente uso em aplicações mais específicas como fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, cargas para polímeros, papel, etc. Fato que ocorre motivado pela existência de interessantes propriedades como: inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais, etc. “No entanto, várias dessas aplicações só são melhoradas após a modificação superficial das argilas” [PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008 p.17].

Recentemente os nanocompósitos poliméricos acrescentaram uma nova classe de materiais, sendo que o interesse de utilização e aplicação motivou investimentos adicionais em pesquisa e desenvolvimento. A ação foi impulsionada pelas melhores propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas em relação aos compósitos convencionais.

Para a obtenção das argilas organofílicas, deve-se seguir um processo, descrito por Botelho (2006). Para este autor, para que estas argilas sejam úteis na formação dos nanocompósitos, as camadas deverão estar individualizadas ou delaminadas, como ilustrada na Figura 7.

Figura 7: Mecanismo de delaminação da argila esmectítica sódica ou organofílica em camadas individualizadas.

Fonte: Clarke, (1993).



Souza Santos (1992) aponta que a presença de pequenos cristais nas esmectitas gera uma preferência em seu uso, pois propicia uma elevada capacidade de troca de cátions (CTC) no argilominerais, fazendo com que as reações sejam muito mais rápidas e mais efetivas.

Adicionalmente, pelo fato de apresentarem uma grande afinidade com compostos orgânicos, as argilas organofílicas, são foco de um grande número de estudos na área de adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos. Segundo Araújo, Edcleide M. et al (2006) Com alto potencial de uso no tratamento de águas contaminadas [SHENG; BOYD, 1998].

2.4 BENTONITA

Bentonitas são argilas compostas predominantemente por argilas esmectíticas, geralmente montmorilonitas, e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas) [NÓBREGA, WANDERLEY E LEITE, 2011, p.84].

Recebe este nome, pois se trata de depósitos argilosos descoberto em Fort Benton, Wyoming (EUA). Nos Estados Unidos consideram-se bentonitas as esmectita que são provenientes da alteração *in situ* de cinzas vulcânicas [SOUZA SANTOS. 1992]. Atualmente, define-se como bentonita, o conjunto de argilas que apresentam a característica de possuir vários argilominerais do grupo esmectita, não importando qual seja a origem geológica, essa definição substitui a antiga a qual vinculava à alteração de cinzas vulcânicas [VALENZUELA DÍAZ; SOUZA SANTOS, 1992].

Diversas variações para bentonitas são descritas pela literatura, entretanto todas elas fazem referência ao termo como chave para descrever um argilomineral, de ocorrência natural. “A bentonita também contém uma pequena porção de outros minerais como quartzo, feldspato, vidro vulcânico, material orgânico, gesso e pirita.” [CLEM & DOEHLER, 1961].

Como descrito por Abreu (1973), as argilas definidas como bentonita são caracterizadas por apresentar uma alta capacidade de adsorção, alto teor de matéria coloidal e grande possibilidade de ativação. Uma característica interessante é o fato de apresentar um aspecto de cera, podendo ser cortada em finas fatias, e molhada adquirem aspecto semelhante à do sabão molhado.

Comumente a bentonita é aplicada amplamente na indústria na preparação de fluídos de perfuração, como ligante de areia de fundição, na preparação de argilas descorantes de óleo, na manufatura de catalisadores, na indústria de petróleo, na aglomeração de minérios de ferro e manganês e outros usos, [SOUZA SANTOS. 1975].

2.4.1 Usos Industriais das Bentonitas.

Conforme os dados do DNPM (2001), os principais consumidores nacionais de argila bentonítica são:

- Indústria petrolífera (agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo).
- Indústria siderúrgica (pelotização de minério de ferro).
- Indústria de fundição (aglomerante em sistema de areia verde – ferro fundido, aços e ligas não-ferrosas).

- Indústria de tintas e vernizes (espessante).
- Indústria vinícola (elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos).
- Indústria da construção civil (impermeabilizante de barragens, aterros sanitários).
- Perfuração de poços artesianos (estabilizador de solos).
- Indústria alimentícia animal (componente inerte –veículo- para rações).
- Indústria farmacêutica e de cosméticos.

2.5 METAIS PESADOS

Metais são definidos como sendo os elementos químicos dotados de alta condutividade térmica e elétrica, apresentando ainda brilho característico [CANTO, 1996]. Em termos de definição química, o termo metal é utilizado com base em sua distribuição eletrônica. Tal distribuição demonstra a predisposição do elemento em fazer um tipo de ligação química, os quais apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes [ESCOCTEGUY, 2004].

A nomenclatura “metal pesado” refere-se a um grupo misto de elementos, sendo os metais, semimetais e não metais, grupo este, que possuem um número atômico superior a 20 ou massa específica superior a 5 g.cm^{-3} [MALAVOLTA, 2006]. Embora ainda muito utilizada em trabalhos acadêmicos, esta denominação tem sido considerada errônea, pois considera elementos não metálicos, como o arsênio ou o flúor [DUFFUS, 2002].

Em sua obra, Nogueira (2012) relata que existem diversos autores que consideram a densidade $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ como sendo o limite entre metais leves e pesados. Embora, este mesmo autor considere que ambos os grupos de metais possuem representantes capazes de originar toxicidade.

2.5.1 Bário

Metal alcalino terroso, com peso atômico de 137,33 e valência 2+. Reativo, com características predominantemente iônicas. O principal uso do bário é na indústria de petróleo e gás natural atuando como agente selador na lama de

perfuração, mas também pode estar presente em efluentes líquidos ou sólidos resultantes de processos metalúrgicos e industriais. Naturalmente o bário é apenas liberado por meio do intemperismo. Kabata-Pendias & Pendias (2001), relata que o bário liberado pelo intemperismo é pouco móvel uma vez que é facilmente precipitado na forma de sulfatos e carbonatos.

A concentração de bário em águas naturais é limitada, devido à baixa solubilidade da barita. “As águas naturais apresentam normalmente teores suficientes de sulfato para que a concentração de bário nos valores entre 1,0 a 1,5 mg/L não se mantenha em solução” [HEM,1985; LAGAS ET AL. 1984]. O bário disponível na forma dissolvida (Ba^{2+}) é controlado por reações de troca iônica e adsorção, sendo fortemente adsorvido em argilas e óxidos-hidróxidos de Fe e Mn [KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001].

Segundo a CETESB, as ocorrências anômalas de bário em águas subterrâneas do Estado de São Paulo estão relacionadas a fontes antrópicas como disposição de resíduos industriais, aterros sanitários, fabricação de papel e celulose, fabricação de produtos químicos, defensivos agrícolas, produtos petroquímicos, entre outros.

A problemática ligada ao bário está ligada ao fato de pertencer à mesma família do Cálcio e ser muito similar a este último. Sua adversidade para a saúde humana encontra-se no evento de substituição do Cálcio, provocando fraqueza nos ossos. Toxicologicamente, qualquer composto de bário que seja solúvel em água ou ácido é tóxico. A solubilidade varia de acordo com o composto inorgânico formado – BaS - realmente solúvel; $BaCl_2$ – 310 g/L (0°C); BaO – 15 g/L(0°C); $Ba(OH)_2$ – 38,9 g/L(20°C); $Ba(NO_3)_2$ – 92,0 g/L(20°C); $BaSO_4$ – 0,00285 g/L(30°C). “Em dosagem baixa o bário funciona como estimulante muscular, em altas dosagens afeta o sistema nervoso, causando irregularidades cardíacas, tremores, fraquezas e ansiedade. Quando em excesso no organismo, por ser vasoconstritor, pode causar hipertensão arterial, fadiga e doenças cardiovasculares” [TAVARES, 2013].

Segundo a publicação da Organização Mundial de saúde feita em 2006,o limite de potabilidade para o bário é igual a 0,7 mg/L (WHO,1996), adotado pela portaria 2914 (MS, 2011) e pela CETESB (2005) e Resolução CONAMA 420 (MMA, 2009) como valor limite para intervenção em áreas contaminadas.

2.6 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo que consiste na remoção de uma espécie (líquido ou gás) com base em um sólido caracterizado como adsorvente. Em conformidade com a natureza das suas interações, a mesma pode ser física ou química.

Adsorção física verifica-se quando a força de ligação entre as moléculas é fraca, como em ligações de Van der Waals, apresentando uma menor força intermolecular de atração quando comparado com as forças de atração entre as moléculas do gás ou líquido e o sólido adsorvente. Este processo é geralmente pouco específico, rápido e normalmente limitado pela difusão. Conforme a descrição de Mezzari (2002), a adsorção física é passível de apresentar multicamadas. A força das interações pode ser estimada pela energia de adsorção que está compreendida entre 10 e 50 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, considerada como fraca [SOMASUNDARAN, 2006]. A adsorção física frequentemente sobrevém em temperaturas próximas ou abaixo do ponto de ebulição do meio.

Adsorção química tem a característica de apresentar o compartilhamento de elétrons entre os meios, sucedendo em uma modificação na distribuição das cargas eletrônicas. A energia envolvida está estimada entre 50 e 200 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo caracterizado como um processo lento e de grande especificidade. Devido à alta energia de ativação, a adsorção química geralmente ocorre em temperaturas acima do ponto de ebulição [MURUNAKA, 2010]. Diferentemente da adsorção física, ocorre apenas a formação de monocamada [BARROW, 1982]. A Tabela 2 apresenta as características de cada modo de adsorção.

Tabela 2: Característica do tipo de Adsorção.
Fonte: Yunes (1998).

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

Melo Junior (2008) afirma que pesquisas focadas no processo de adsorção, procuram exaustivamente estudar a capacidade de adsorção de cátions metálicos por grupos funcionais orgânicos, os quais possuem átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre ou fósforo como centro básico. A maior quantidade de átomos com pares de elétrons desemparelhados provenientes das cadeias orgânicas resultam em um aumento expressivo na ação complexante sobre os cátions dispersos na fase líquida. Por via de regra, o aumento deste grupo funcional resulta em uma maior efetividade do agente quelante na retirada de cátions metálicos das soluções.

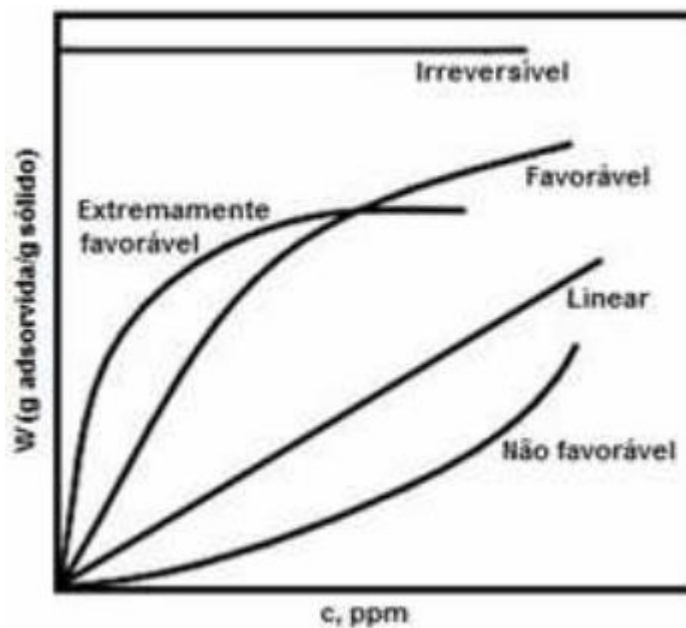
2.6.1 Isoterma de Adsorção

A definição é dada graficamente pela relação da concentração de metal adsorvida pela fase sólida e concentração de metal na solução. Sua elaboração consiste em colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio em solução (C em $mg L^{-1}$) e a quantidade de material adsorvido (W em mg/g). Os gráficos assim originados são chamados de isotermas de adsorção, e podem ser configurados de formas variadas, ressaltando assim informações de grande relevância a respeito do mecanismo. Uma forma, a qual pode ser extraída é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase diluída e a concentração nas partículas adsorventes [GOMES,

2011]. Segundo Martins (2005), os experimentos de adsorção são empíricos, pois relatam dados experimentais de adsorção sem base teórica e assim gerando uma definição válida apenas para as condições a qual o experimento foi desenvolvido

Algumas formas mais comuns são retratadas na Figura 8.

Figura 8: Isotermas de Adsorção.
Fonte: McCabe e colaboradores.



2.6.2 Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir faz uso do conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção, a qual combina a igualdade nas velocidades de adsorção e de dessorção, e uma distribuição uniforme dando origem a uma monocamada que recobre toda a superfície.

$$q_e = \frac{q_o K C_e}{1 + K C_e}$$

Onde:

C_e - representa a concentração de equilíbrio na fase fluida;

q_e - representa a concentração na superfície do adsorvente;

q_o - representa a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente requerida para a formação da monocamada;

K – representa a constante de Langmuir que corresponde à capacidade de adsorção teórica da monocamada e dependente da temperatura.

Entretanto a isoterma de Langmuir apresenta algumas limitações, como restrição de movimentação lateral das moléculas. “...a equação de Langmuir deve ser utilizada apenas para descrever o fenômeno de forma qualitativa, uma vez que suas hipóteses não são válidas para superfícies heterogêneas encontradas no solo” [SPARKS, 1995].

2.6.3 Isoterma de Freundlich

O Modelo de Freundlich é uma relação empírica adequada para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, expressado por:

$$q_e = aC_e^m$$

Ou

$$\log q_e = m \log C_e + \log a$$

q_e - representa os mesmos já definidos pela isoterma de Langmuir;

a e m – representa constantes que dependem de fatores experimentais e se relacionam respectivamente com a distribuição da capacidade de adsorção do material adsorvente [Cavalcante,1998]. O valor de m reflete o grau de heterogeneidade da superfície ($n > 1$ quando a isotérmica é favorável e $n < 1$ no caso de isotérmica desfavorável).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Calcinação é a etapa em que ocorre a degradação térmica do material (queima), quem tem como base a remoção de alguns compostos voláteis, algumas impurezas e a oxidação da matéria orgânica. Os compostos geralmente volatilizados são a água, gases e solventes. Assim resultando em um aumento da área superficial. O procedimento foi realizado em três amostras distintas, como descrito a seguir.

A forma como cada gráfico foi construído baseou-se nas mesmas condições iniciais e características de aquecimento, apenas diferenciando as temperaturas finais. A taxa de aquecimento de 5°C/min foi definida para que todos os processos de aquecimentos correspondam a uma calcinação de velocidade lenta e de ocorrência uniforme.

O processo de calcinação de 500°C da amostra iniciou-se em 100°C e para atingir este patamar, utilizou-se a taxa de aquecimento definida. Mantida em temperatura constante por um intervalo de 30 minutos, posteriormente ocorreu outro período de aquecimento finalizando em 200°C, novamente um intervalo de 30 minutos com a temperatura estabilizada, outro período de aquecimento finalizando em 300°C, novamente um intervalo de 30 minutos com a temperatura estabilizada, outro período de aquecimento finalizando em 500°C, para a conclusão, um intervalo de 120 minutos na temperatura de 500°C.

O processo de calcinação de 700°C ocorreu de forma semelhante ao processo anterior, apenas diferindo que permaneceu 30 minutos em temperatura estabilizada de 500°C, mais um período de aquecimento finalizando em 700°C e permanecendo 120 minutos na temperatura de 700°C.

O processo de calcinação de 900°C ocorreu de forma semelhante ao primeiro processo, apenas diferindo que permaneceu 30 minutos em temperatura estabilizada de 500°C, mais um período de aquecimento finalizando em 900°C e permanecendo 120 minutos na temperatura de 900°C.

Os Gráfico 1, Gráfico 2 e Gráfico 3 representam respectivamente o processo de 500°C, 700°C e 900°C. Cada malha foi programada no controlador (modelo n12000, marca NOVUS) do forno mufla (marca QUIMIS).

Para a retirada de cada amostra do forno mufla, foi percorrido o período de 24 horas do desligamento e armazenadas com proteção contra umidade.

Gráfico 1: Temperatura final de 500°C
Fonte: Autoria Própria

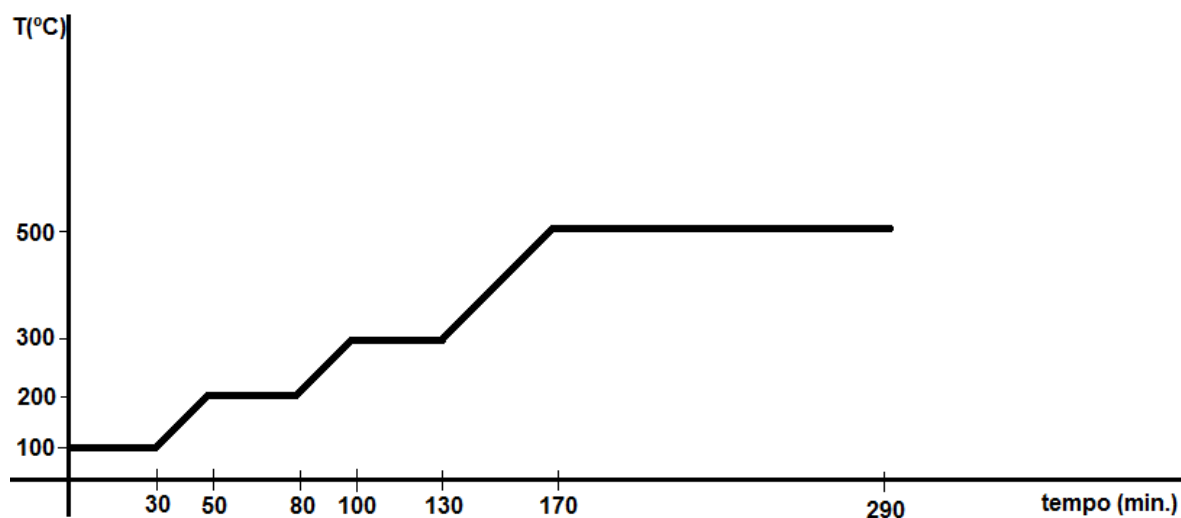


Gráfico 2: Temperatura final de 700°C
Fonte: Autoria Própria

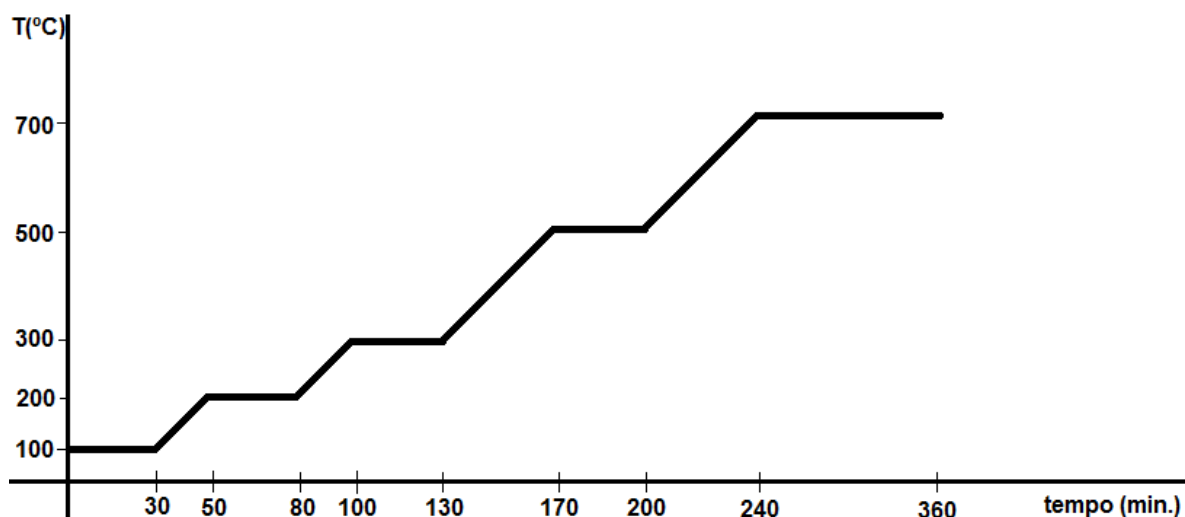
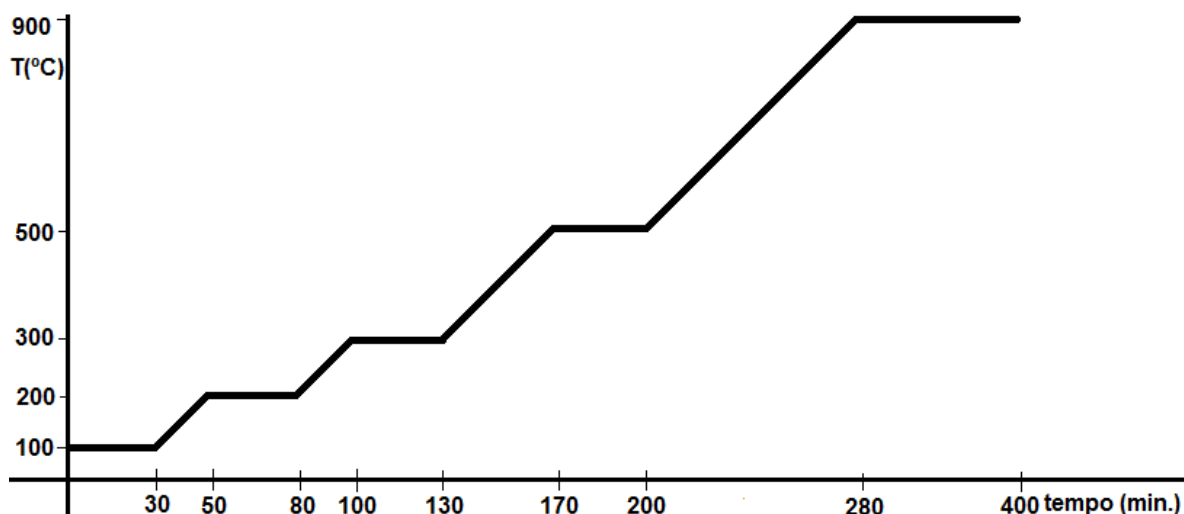


Gráfico 3: Temperatura final de 900°C
Fonte: Autoria Própria

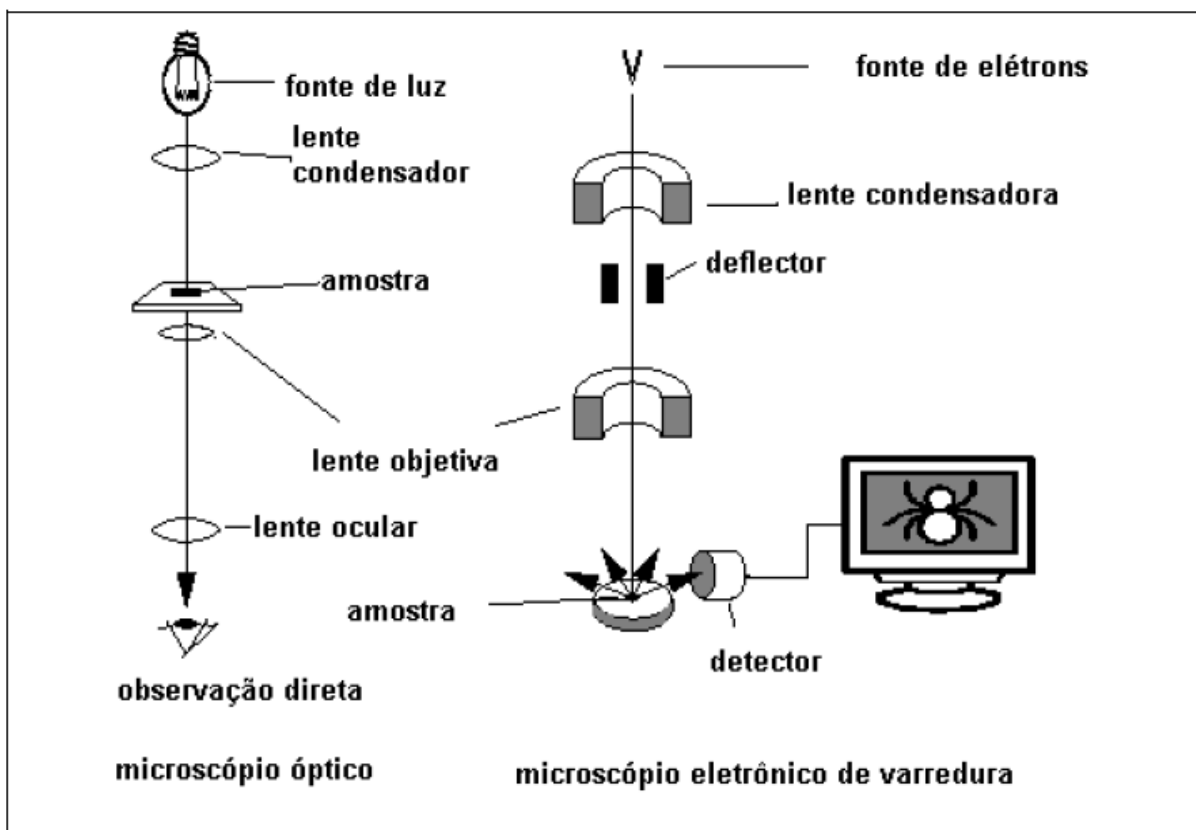


3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A principal utilização e função de um microscópio é ampliar a imagem de algo até tornar visível ao olho humano. O primeiro instrumento utilizado para este fim foi a lupa, seguida do microscópio ótico, que ilumina o objeto com luz visível ou ultravioleta. A limitação de um microscópio ocorre devido aos efeitos da difração de ondas incidentes. Os microscópios óticos convencionais são limitados em um aumento máximo de 2000 vezes, detalhes inferiores a este tamanho são imperceptíveis. Com o intuito de aumentar a resolução, utiliza-se radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) faz o uso de um feixe de elétrons no lugar de fótons, os quais são utilizados em um microscópio ótico convencional. Assim, esta técnica permite eliminar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz. A Figura 9 mostra uma comparação entres os modelos.

Figura 9: Comparação entre Microscópio Ótico e Microscópio Eletrônico de Varredura.
 Fonte: DEDAVID; GOMES; MACHADO, (2007).



A energia da fonte tem o potencial de ser repassada a uma nova partícula carregada através de um campo elétrico acelerador. Desta forma, por efeito de uma voltagem consideravelmente grande, aproximadamente 50 KV, elétrons com o comprimento de onda curto ($\lambda = 0,005\text{Å}$), resultam em uma imagem de resolução potencialmente alta. Também, devido às suas cargas, campos eletrostáticos ou eletromagnéticos podem focalizar os elétrons. Tais características resultam em aparelhos modernos com ampliações superiores á 300.000 vezes, conservando a profundidade para facilitar a observação de superfícies rugosas.

MEV é um aparelho, o qual fornece informações de morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Tal instrumento é geralmente utilizado em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalúrgica, física, medicina e geologia. É um instrumento de elevada importância disponível para análise de características microestruturais de objetos sólidos.

A preparação de amostras sólidas consiste na fixação em lâminas ou lamínulas, normalmente de vidro ou em filtros. Mas em casos especiais, utiliza-se

peças de suporte fabricadas em aço inoxidável e para a fixação utilizam-se fitas de carbono, peças mais rígidas dificultam a quebra no interior do aparelho.

Por causa da necessidade da interação do feixe de elétrons com a amostra, a mesma deve ser condutora. Alguns elétrons percorrem a amostra e devem ser conduzidos para o fio terra. Caso essa não seja uma das propriedades da amostra, é possível torná-las condutoras por meio de alguns processos físicos, como a evaporação ou a deposição de íons (sputtering). O processo geralmente mais utilizado é o recobrimento da amostra por deposição de íons metálicos de ouro (Au). O processo consiste em colocar o alvo metálico em uma câmara com pressão próxima de 0,1 a 0,5 *mbar*, e o alvo é bombardeado com átomos de um gás inerte, como o Argônio. Embora o carbono não seja um bom emissor de elétrons, o mesmo pode comportar-se como condutor na amostra. As máquinas utilizadas neste processo são denominadas metalizadoras [DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007].

Utilizou-se para a análise um Microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA 3 LMU marca TESCAN, completo com filamento de W 30kV, resolução de 3.0nm, detectores SE e BSE retrátil, modo de baixo-vácuo (500 Pa) câmara com diâmetro interno de 230mm e abertura de porta de 148mm, estágio 5 eixos compucêntrico, totalmente motorizado, com movimentos X: 80mm, Y: 60mm e Z: 47mm, câmara CCD para visualização da câmara de amostras e software "chamberview", software operacional VegaTC, sistema de processamento de dados e track-ball. O Microscópio é também equipado com Detector EDS, seco, modelo AZTec Energy X-Act, resolução 130eV, marca Oxford.

3.3 PREPARO DA SOLUÇÃO

A definição geral de solução, é uma dispersão homogênea de duas ou mais substâncias moleculares ou iônicas. Mais restritivamente as dispersões que apresentem as partículas do disperso (soluto) com um diâmetro inferior a 10 Å são denominadas soluções. As soluções têm como características não separar as partículas do soluto do solvente mesmo sob ação de ultra centrífuga, não ter partículas retida em ultra filtros e nem serem vistas por microscópios de alta resolução. Assim sendo, numa solução, o soluto e o solvente constituem uma única

fase e recebe a denominação de mistura homogênea (aquela cujo aspecto é uniforme ponto a ponto) [MATSUMO, 2017].

No preparo da solução, foi utilizada água ultra-pura com resistividade de $18\text{M}\Omega$ cm, purificada em purificador modelo Master All 2000 marca Gehaka e solução padrão de Bário 10 gL^{-1} , marca SpecSol. Soluções de HNO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e NaOH mol L^{-1} foram utilizadas para o ajuste do pH aferidos com pHmetro modelo mpA-210 marca Aaker.

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo que consiste na interação de uma espécie denominada adsorbato com outra contendo sítios com função adsorvente. Esta interação ocorre na interface sólido/líquido, sólido/gás, líquido/gás (MELO JUNIOR, 2008). Trata-se da adesão de moléculas, em forma de fluídos, a uma superfície sólida, no caso o adsorvente [REIS, 2012].

Foram pesadas 2g de argila Bentonita calcinadas, adsorvente, em Balança analítica, modelo Bell, marca Mark electronic balance e armazenadas em tubetes para todas as amostras iniciarem o processo de adsorção simultaneamente. Em Erlenmeyers de 250mL, transferiu-se 200mL da solução de Ba^{2+} denomina da adsorbato, na concentração de 50 mgL^{-1} .

Os teste foram realizados em batelada, com o auxílio da incubadora refrigerada na temperatura de 22°C e 160 rpm, modelo TE-424, marca TECNAL, valores de temperatura e velocidade de agitação de acordo com os valores utilizados por Fontana et al. (2016) em seu trabalho. A contagem do tempo experimental iniciou-se no momento em que as quantidades de argila dos tubetes foram despejadas nos Erlenmeyers com as soluções. Este momento é o início da interação do adsorvente com o adsorbato.

3.5 ANÁLISE DE DADOS

Em intervalos de tempo fixos de 1, 7, 15, 30, 60 e 120 minutos, alíquotas foram coletadas e centrifugadas na centrifuga modelo Excelsa Baby II 206-R, marca Fanem e diluídas adequadamente. A concentração de Ba^{2+} presente na solução foi

determinada pelo espectrômetro de adsorção atômica modelo AAnalyst 700 marca Perkin Elmer-SciexThornhill, utilizando chama de ar-acetileno.

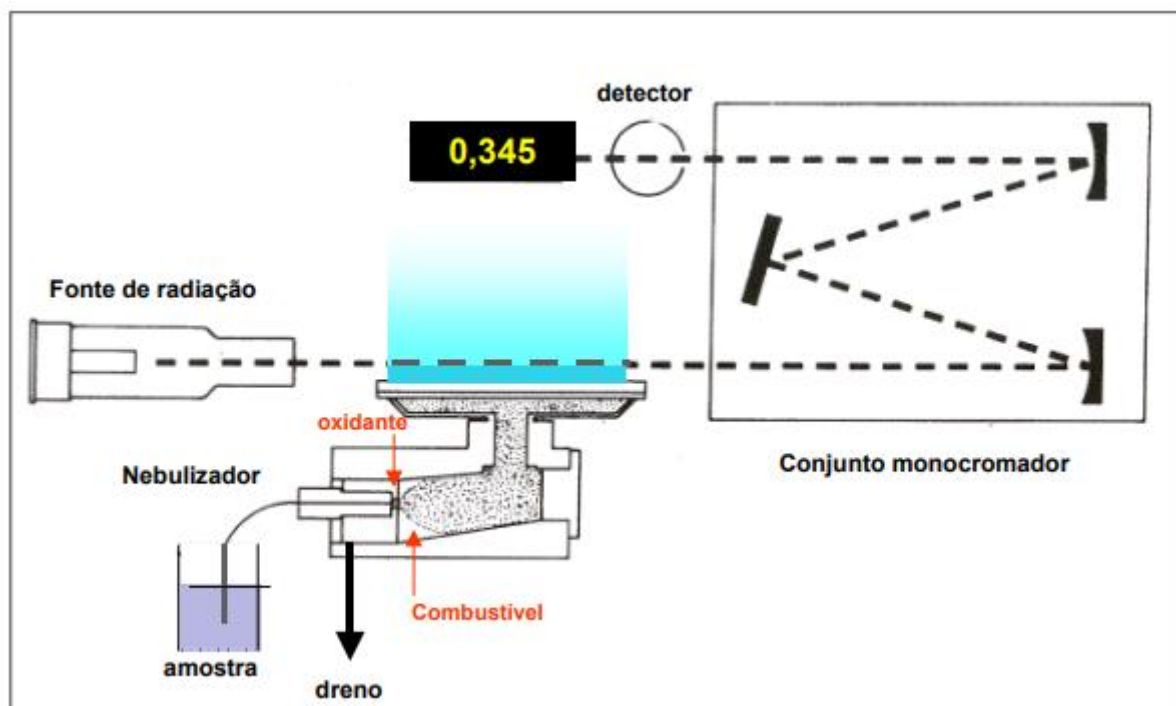
Espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica muito difundida para a determinação de elementos-traço. Esta técnica faz o uso de radiação eletromagnética, a qual pode ser adsorvida pelo átomo do constituinte químico da amostra. A técnica baseia-se na quantificação de espectros de linhas finas que são originadas da transição eletrônica, que envolve a camada mais externa do átomo. A amostra analisada é decomposta por intenso calor, liberando átomos capazes de adsorver radiação eletromagnética, em comprimentos de ondas característicos, que resultam em espectros atômicos. [SANTOS, 2009].

Cada elemento químico tem seu conjunto de níveis de energia característico e, portanto, o seu conjunto único de espectros de absorção e emissão. A região ultravioleta/visível do espectro eletromagnético é a região usada na espectrometria atômica [SKOOG, 1998].

A parte de atomização é de grande relevância no dispositivo AAS, neste ela é feita por meio de chama. O atomizador é o local onde serão gerados os átomos gasosos no estado fundamental, os quais irão absorver a radiação de comprimento de onda característico e como resultado, determinar a concentração do elemento de interesse.

Com um nebulizador pneumático, em funcionamento devido a ação do fluxo de gás comprimido, a amostra é aspirada para o interior do dispositivo e nebulizada na forma de um aerossol (gotículas dispersas em gás) na câmara de nebulização. A taxa de aspiração da amostra com nebulizadores pneumáticos varia entre 4 a 7 ml * min⁻¹, entretanto apenas 5 a 10 % da amostra é introduzida na chama, sendo o percentual excedente é descartado. O processo de evaporação do solvente das gotículas na chama é denominado dessolvatação, originando um aerossol seco (suspensão de partículas sólidas). Na atomização em espectrometria de adsorção atômica com chama, a conversão da espécie volatilizada em átomos livres, deverá ser a maior possível para a obtenção do máximo sinal [KRUG; NOBREGA; OLVEIRA, 2004]. A Figura 10 mostra esquematicamente o funcionamento do aparelho.

Figura 10: Esquema de espectrômetro de absorção atômica com chama
Fonte: Krug, Nobrega, Oliveira, (2004).



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MEV/EDS-MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X

Para visualizar a estrutura do superficial do adsorvente, assim como a composição utilizou-se a análise de microscopia MEV/EDS do material, as amostras foram devidamente metalizadas e fixadas na fita de carbono como descrito na metodologia utilizada. As imagens obtidas são indicadas nas Figura 11, Figura 12, Figura 13 e Figura 14.

Figura 11: Bentonita sem Calcinção
Fonte: Autoria Própria.

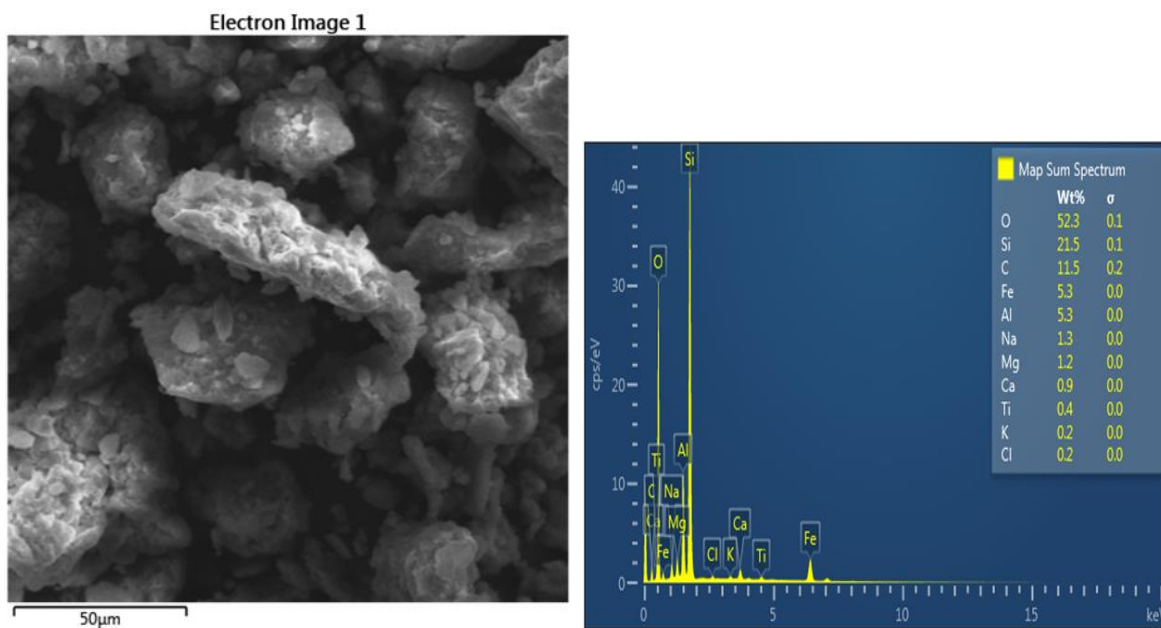


Figura 12: Bentonita 500°C
Fonte: Autoria Própria.

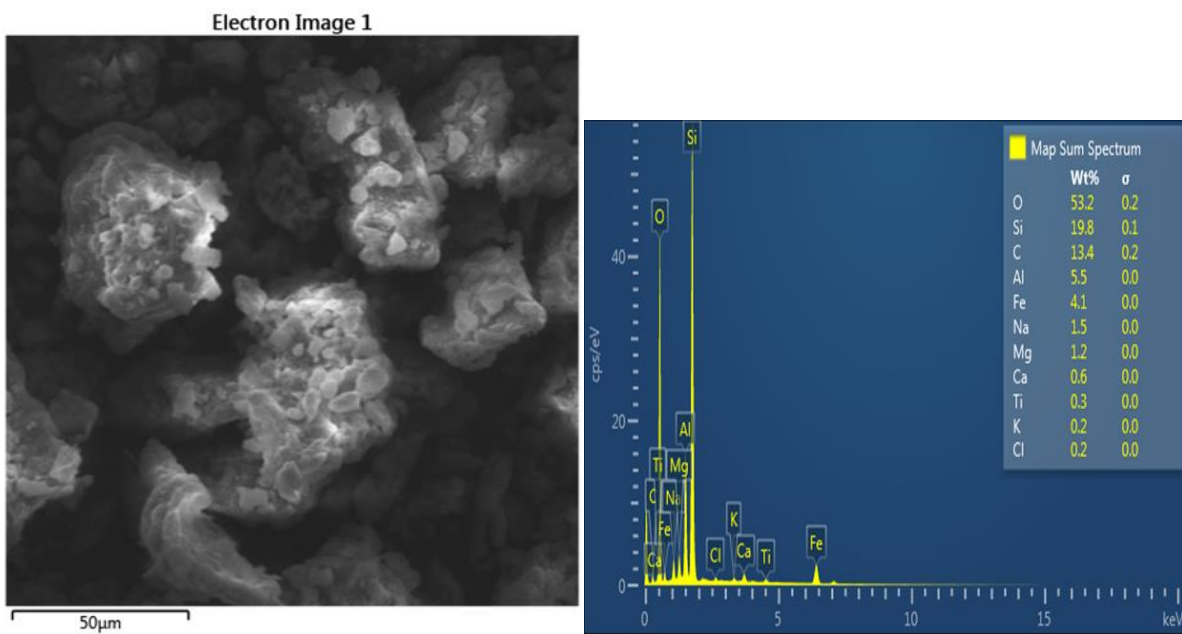


Figura 13: Bentonita 700°C
Fonte: Autoria Própria.

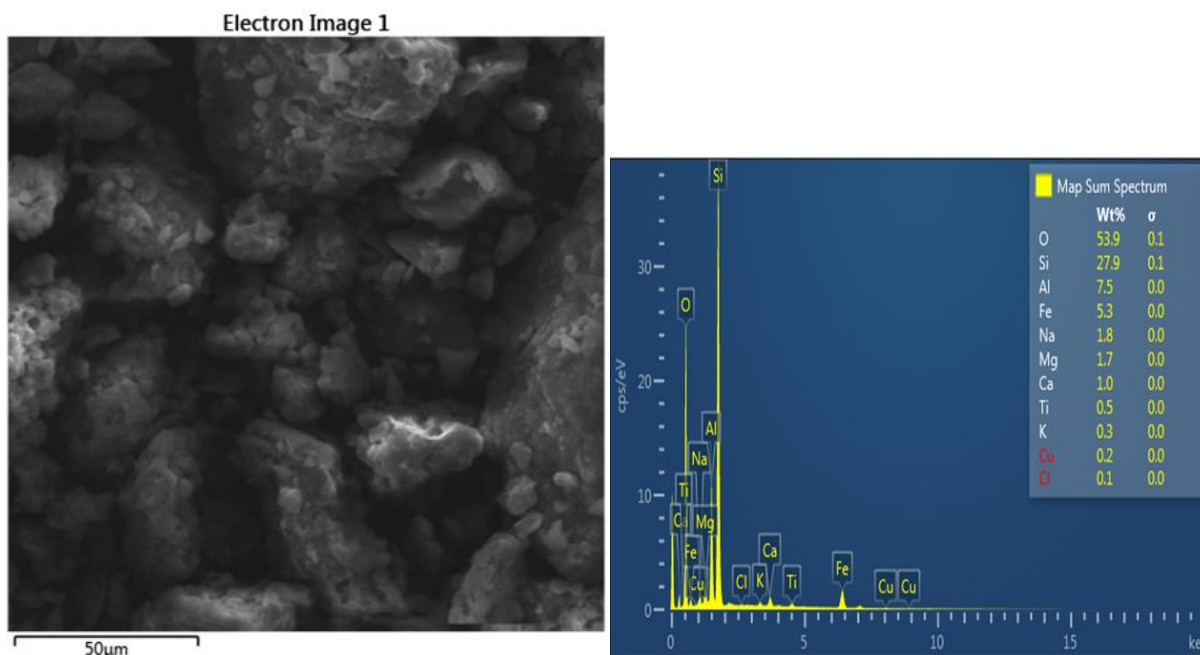
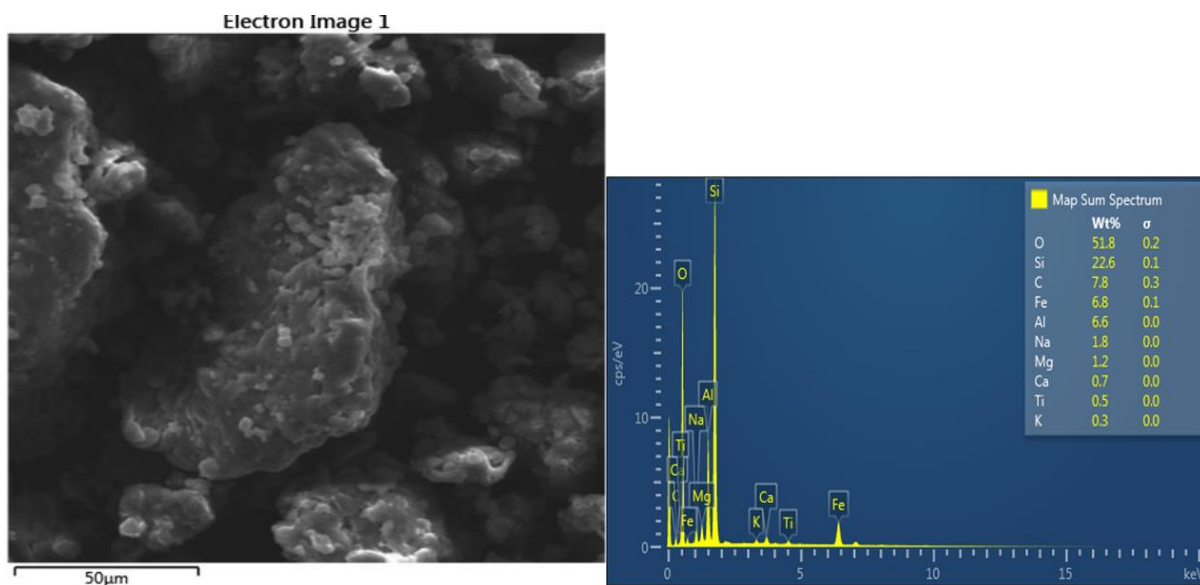


Figura 14: Bentonita 900°C
Fonte: Autoria Própria.



A caracterização, realizada por meio de MEV/EDS indicou uma superfície irregular em todas as temperaturas de calcinação utilizadas. Fazendo uma comparação visual das imagens, pode-se observar que processo de calcinação não apresentou mudança significativa na superfície e também na porcentagem dos

elementos de sua caracterização de composição. A presença de carbono entre os elementos constituintes da amostra nas imagens é referente à presença da fita de carbono utilizada. Pequenas variações nos valores percentuais podem ser explicadas, pelo fator da diferença de composição de formação do local de onde a amostra foi extraída.

4.2 INFLUÊNCIA DO PH

Para avaliar a influência do pH no processo de adsorção da solução, realizou-se testes em batelada em diferentes pHs. Estudou-se a adsorção no meio básico (pH=9), neutro (pH=7) e meio ácido (pH=2).

Os resultados da adsorção em função do tempo foram plotados em gráficos. O eixo das abscissas representa o tempo percorrido pelo processo de adsorção em minutos, o eixo das ordenadas representa a concentração de bário na amostra em miligramas por litro. Inicialmente as amostras partem de uma concentração comum de $57,75 \text{ mg/L}$, conforme o tempo é percorrido, a concentração da amostra diminui de valor. O Gráfico 4 representa o processo em meio básico (pH = 9), o Gráfico 5 representa o processo em meio neutro (pH = 7) e o Gráfico 6 representa o processo em meio ácido (pH = 2)..

Gráfico 4: Primeira batelada pH 9
Fonte: Autoria Própria

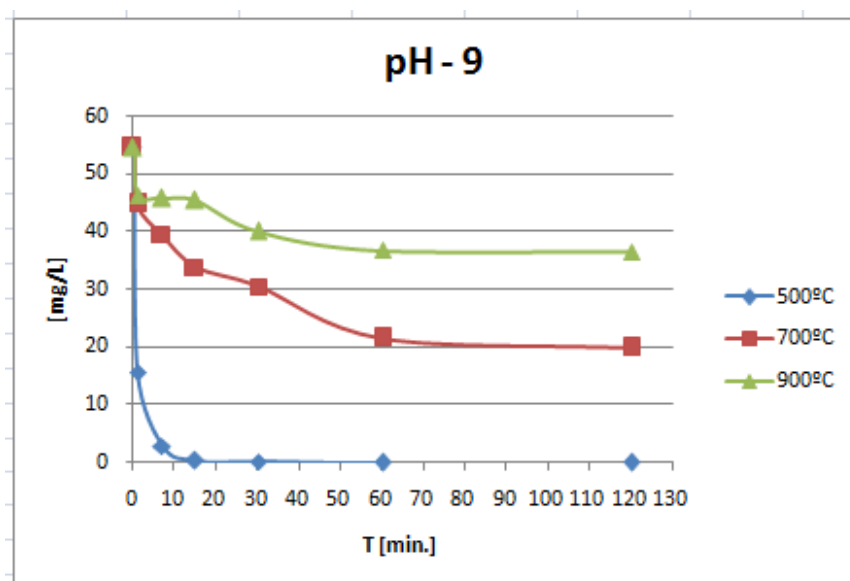


Gráfico 5: Primeira batelada pH 7
 Fonte: Autoria Própria

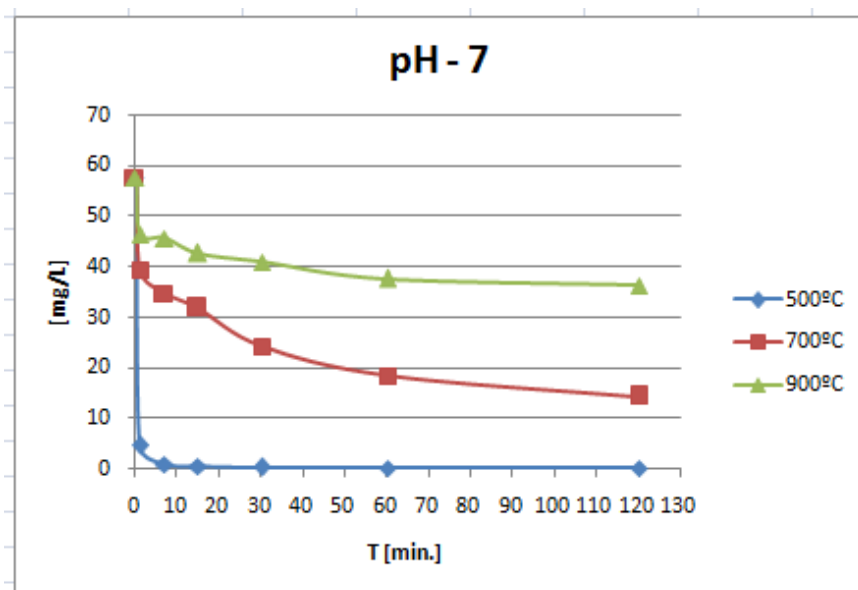
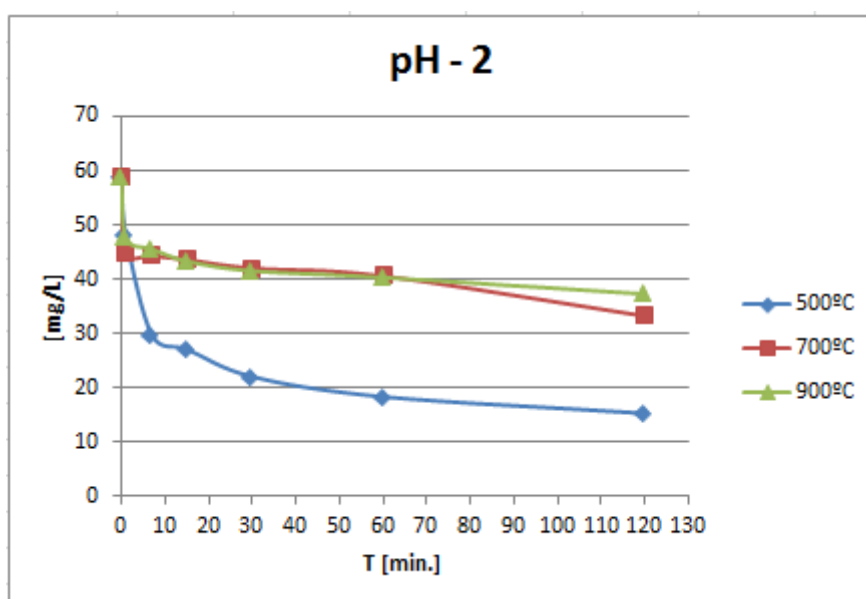


Gráfico 6: Primeira batelada pH 2
 Fonte: Autoria Própria



A realização desta batelada mostrou como o processo de adsorção comportar-se em meios básicos, neutros e ácidos. Comparando os valores de adsorção dos meios, pode-se observar que em meio neutro e básico o comportamento do processo apresenta dados de adsorção semelhante ao percorrer do processo. Em meio ácido, os valores apresentados mostram uma concentração

maior, ou seja, uma menor remoção de bário. Fato este que aponta para uma menor eficiência em meios ácidos. A possível explicação para estes valores pode estar relacionada com a característica de a bentonita possuir afinidade com os íons de carga positiva, caso que não ocorre com os íons de carga negativa. Estes resultados estão de acordo com aqueles de Uribe et. al. (2002), indicando que o pH tem influência na capacidade de adsorção pela argila. Assim, pode-se concluir que a seleção do pH mais apropriado ficaria entre o meio básico e neutro.

Motivado pelo fato de que a solução apresenta um caráter neutro, o mesmo (pH = 7) foi escolhido para os demais experimentos.

4.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

Um segundo parâmetro a ser definido foi a temperatura de calcinação. O adsorvente foi calcinado em três temperaturas distintas 500°C, 700°C e 900°C. (procedimento indicado no item 3.1).

Os mesmos valores plotados nos gráficos 4, 5 e 6, foram utilizados para a definição do comportamento do processo de adsorção com as temperaturas distintas de calcinação.

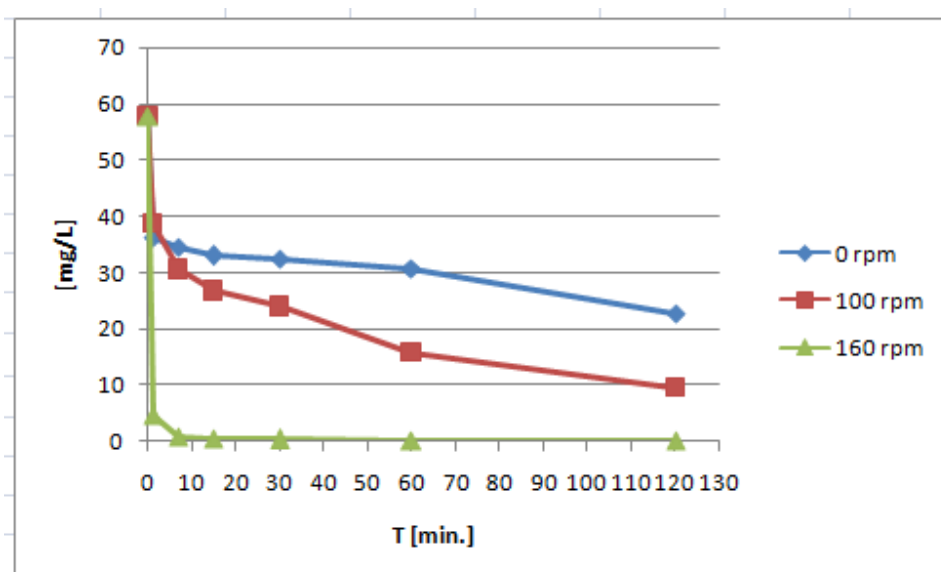
Uma alta taxa de adsorção foi observada para todas as temperaturas estudadas nos minutos iniciais do processo de adsorção, e também se pode observar que o equilíbrio foi atingido anteriormente à leitura de 60 minutos. Tal resultado vai ao encontro da observação de que “Um rápido processo de biossorção é uma característica importante de um biossorvente para aplicação prática no tratamento de águas residuais.” [FONTANA et, al., 2016, p.04].

Com uma comparação dos valores de concentração da solução, é possível concluir que o processo de calcinação apresentou valores de adsorção menores para o aumento da temperatura de calcinação. Como exemplo na leitura de 60 minutos os valores de concentração obtidos foram 0,195mg; 18,447mg e 37,71mg para 500°C, 700°C e 900°C respectivamente. De tal forma, a temperatura de 500°C foi utilizada nos posteriores experimentos.

4.4 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

Para definir a velocidade de agitação, mais experimentos foram realizados. Experimentos estes, realizados com os valores de pH ($\text{pH} = 7$) e temperatura (500°C) definidos anteriormente. Os dados dos mesmos foram plotados mostrados no Gráfico 7.

Gráfico 7: Velocidade de Agitação
Fonte: Autoria Própria



A velocidade de agitação apresentou um aumento nos valores de adsorção. Estes dados estão de acordo com os encontrados em Fontana et al. (2016), para os quais “A velocidade de agitação é outro parâmetro que pode ter grande influência nos processos de biossorção, uma vez que pode influenciar na distribuição do soluto na solução.” [FONTANA et, al., 2016, p.03].

4.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

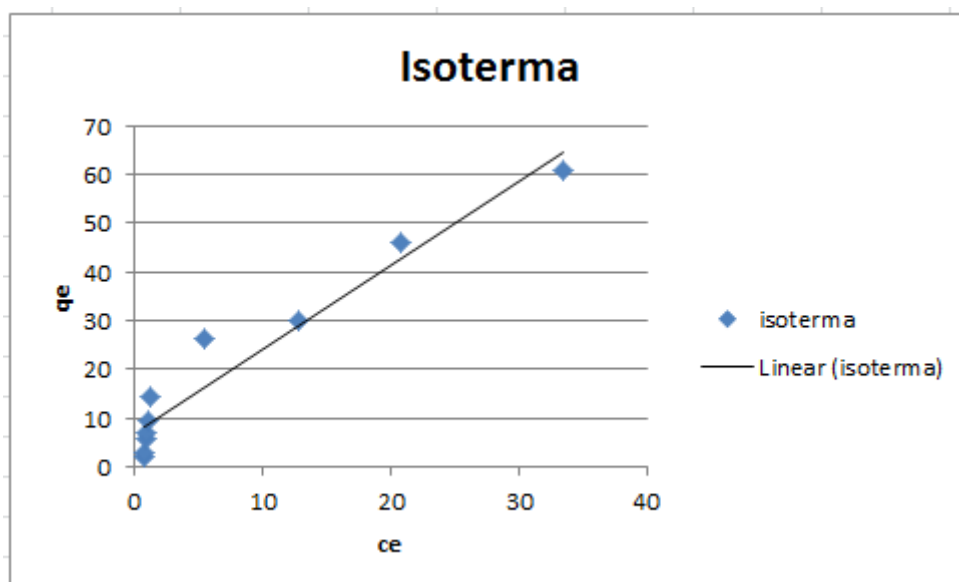
Para a elaboração das isotermas, houve a necessidade da realização de um novo experimento, o qual seguiu os mesmos parâmetros e condições anteriormente estabelecido de pH, temperatura de calcinação e velocidade de agitação. Os dados foram obtidos fazendo uma variação na massa de adsorvente adicionada em distintos Erlenmeyers. Foram 10 Erlenmeyers, todos com o mesmo volume de

solução (200ml), com 1,5g; 1g; 0,5g; 0,4g; 0,3g; 0,2g; 0,1g; 0,075g; 0,04g e 0,02g de massa de adsorvente adicionado em cada Erlenmeyer. O processo de preparo da amostra para a leitura em espectrômetro de adsorção atômica foi o mesmo que descrito anteriormente.

Para a elaboração das isotermas, foi seguido o artigo K.Y. Foo, B.H. Hameed (2010), o qual demonstra, por meio de um quadro, a forma pela qual os dados são inseridos na equação e como os resultados são plotados, em diferentes equações.

Inicialmente, foi plotado o Gráfico 8.

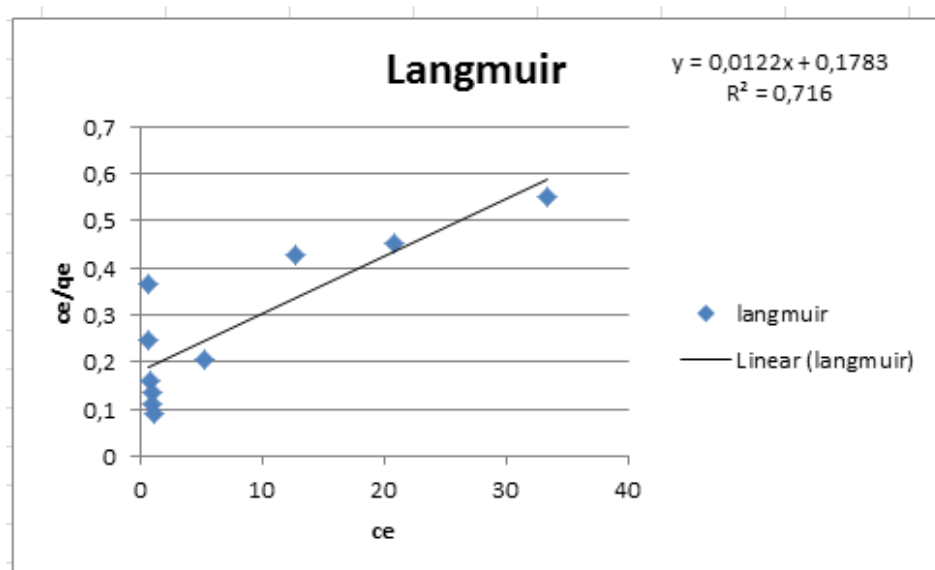
Gráfico 8: Isoterma de Adsorção
Fonte: Autoria Própria



4.5.1 Isoterma de Langmuir

Utilizando valores calculados anteriormente e tendo como base o modelo de Langmuir, foi plotado o Gráfico 9

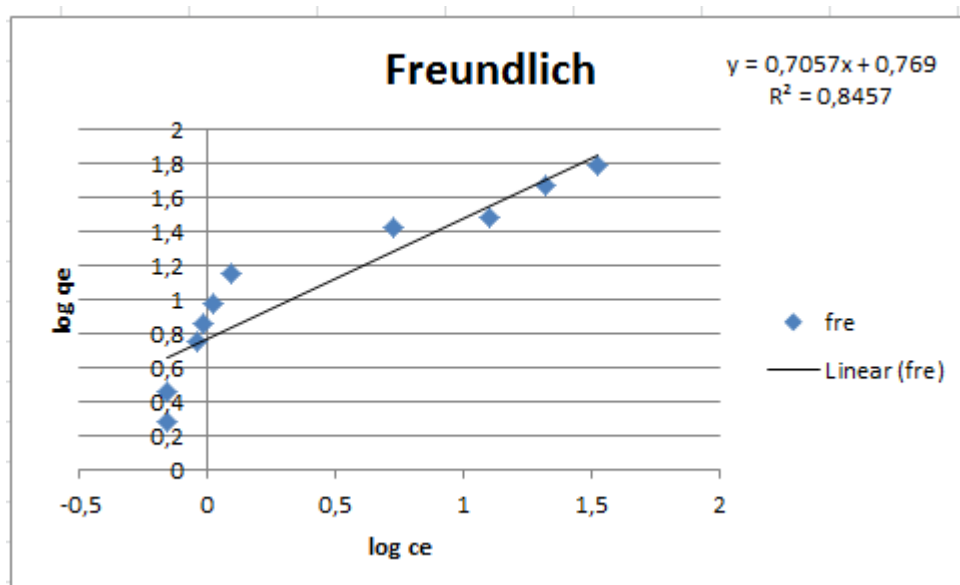
Gráfico 9: Isoterma de Langmuir
Fonte Autoria Própria



4.5.2 Isoterma de Freundlich

Utilizando valores calculados anteriormente e tendo como base o modelo Freundlich, foi plotado o Gráfico 10.

Gráfico 10: Isoterma de Freundlich
Fonte: Aatoria Própria



Conforme descrito no artigo de Fontana et al. (2016), o valor de R^2 mais próximo de 1, indica um resultado mais apropriado. A elaboração do modelo de isoterma de Langmuir apresentou um $R^2 = 0,716$ e o modelo de Freundlich um $R^2 = 0,8754$. Assim sendo o modelo de isoterma de Freundlich foi considerado o mais apropriado, ou seja, aquele que melhor descreve os dados obtidos neste estudo.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento do estudo indicou que a argila bentonita apresenta um potencial real de adsorção de íons (bário), sendo de maior relevância em pH neutro e por tal razão o meio neutro foi selecionado para os experimentos restantes.

Indicou também foi possível evidenciar uma haver diminuição da adsorção com o incremento da temperatura de calcinação. Resultado significativo, justificado pelo fato da dificuldade de se realizar o processo de calcinação.

Este foi um estudo inicial do potencial da argila no processo de purificação de soluções, porém como se trata de um material de fácil acesso, o estudo pode ser mais aprofundado resultando em um benefício nos três pilares (social, econômico e ambiental) do desenvolvimento sustentável.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da elaboração deste trabalho, assim como o conhecimento desenvolvido, pode-se sugerir o desenvolvimento dos seguintes estudos futuros:

Utilizar temperaturas de calcinação inferiores àquelas aqui consideradas;

Utilizar outras soluções e/ou outros tipos de argila em experimentos envolvendo o processo de adsorção;

Verificar a possibilidade de purificação e reutilização da argila.

REFERÊNCIAS

ABREU S. F., **Recursos Minerais do Brasil**. Ed Edgar Blucher Ltda., Ed. 2, v. 1. São Paulo – SP, p.324, 1973.

ARAUJO, Edcleide M. et al. **Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico**. *Polímeros* [online]. 2006, vol.16, n.1, pp. 38-45. ISSN 1678-5169.

BARROW G. M., **Físico-Química. Tradução de Raimundo Nonato Damascado e Irvin Viluce León**. Rio de Janeiro, Revertê LTDA, 1982.

BASTOS, Camila Martini. **Estudo Comparativo das Propriedades dos Caulins Brasileiros**. 2014. 180 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Politécnico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

BOTELHO, Kilça Tanaka. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno**. 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CANTO, E. L. **Minerais, minérios, metais. De onde vêm? Para onde vão?** São Paulo, Editora Moderna, 1996 p.128.

CAVALCANTE, Jr, C. **Separação de Misturas por Adsorção: Dos Fundamentos do Processo em Escala Comercial**, Tese submetida ao Concurso Público para Professor Titular, UFC, 1998.

CLEM, A. G e DOEHLER, R. W. **Industrial Applications of Bentonite**. *Clays and Clays Minerals*, v. 10, Nº 1, Ed. 1.P. 272-283, 1961.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Bentonita**. Sumário Minera. Brasileiro. 2001.

DUFFUS J. H. "Heavy Metals"-a meaningless term, **Pure and Applied Chemistry**. Oxford, v.74, p.793-807, 2002.

ESCOCTEGUY, P. A. V. Poluição do solo com metais. In: AZEVEDO A.C.:DALMOLIN R. S. D.: PEDRON F. A. **I Fórum Solos & Ambiente**. Santa Maria: Palotti, 2004. Cap.4 p.54-78.

FÍSICA, Atcp Engenharia. **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização**. 2010. Disponível em:

<<http://www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais/propriedades-materiais/tabelas-propriedades/ceramicos.html>>. Acesso em: 28 jun. 2017.

FONTANA, Klaiani B. et al. BIOSSORÇÃO DE PB(II) POR CASCA DE URUCUM (Bixaorellana) EM SOLUÇÕES AQUOSAS: ESTUDO CINÉTICO, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO. **Química Nova**, Ponta Grossa, v. , n. 00, p.1-7, 17 jun. 2016.

GRIGOLETTI, Giane de Campos. **Caracterização de impactos ambientais de indústrias de cerâmica vermelha no estado do Rio Grande do Sul**. 2011. 165 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011

GRIM R. E., **Applied Clay mineralogy**. New York, McGraw-HillBook Co., 1962. **Impregnado com Molibedênio/Zinco Visando a Dessulfurização por Adsorção**. 2011. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

K.Y. Foo, B.H. Hameed. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, NibongTebal, v. -, n. 156, p.2-10, set. 2010.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants** .2001,CRC Press LLC, 3 ed. P. 413.

KRUG, Francisco Jose; NOBREGA, Joaquim Araujo; OLVEIRA, Pedro Vittoriano de. **Espectrometria de Adsorção Atômica**. São Paulo: Usp, 2004.

LAGAS P.;LOCH J. P. G.;BOM C. M.; **The behavior of barium in a landfill and the underlying soil, water, air, soil pollution**. V. 22 p. 121-129 (1984).

MALAVOLTA E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. P.638.

MARTINS, Susian Christian. **Adsorção e dessorção de cobre em solos sob a aplicação de lodo de esgoto e calda bardalesa**. 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agronômica, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

MATSUMO, F.. **Preparo de Soluções**. Disponível em: <http://www.quimica.ufpr.br/fmatsumo/antigo/2011_CQ092_PreparacaoDeSolucoes_Pratica2.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2017.

MELO JUNIOR, Maurício Alves de. **SÍNTESE DE SÍLICA E FILOSSILICATOS ORGANOFUNCIONALIZADOS - ESTUDOS DE ADSORÇÃO E TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÃO COM CÁTIOS METÁLICOS**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Laboratório de Termoquímica de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

MELO JUNIOR, Maurício Alves de. **SÍNTESE DE SÍLICA E FILOSSILICATOS ORGANOFUNCIONALIZADOS - ESTUDOS DE ADSORÇÃO E TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÃO COM CÁTIOS METÁLICOS**. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

MEZZARI, I. A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MOORE, D. M.; REYNOLDS R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay mineral**. 2nd ed New York : Oxford University Press, 1997.

MURUNAKA, Cíntia Tiemi. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (poa) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. 155 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 6, p.85-90, fev. 2011.

NOGUEIRA, Thiago Assis Rodrigues. **Disponibilidade de Cd em Latossolos e sua Transferência e Toxicidade para a Cultura de Alface, Arroz e Feijão**. 2012. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Energia Nuclear, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

NORTON F. H., **Introdução à tecnologia das cerâmicas**. São Paulo, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1973.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica** **54**, Campinas, v. 1, n. 17, p.213-226, out. 2008.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R., **Organoclays: properties, preparation and applications**, Applied Clay Science 42 (2008) 8-24.

PEREIRA, Kleberson Ricardo de Oliveira. **Estudo em escala de laboratório do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

REIS, Iolanda Maria Soares. **ADSORÇÃO DE CÁDMIO E DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO E BÁRIO EM LATOSSOLOS SOB MATA NATIVA E CULTIVADOS**. 2012. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Jaboticabal, 2012.

ROMANO, R. C. O. and PANDOLFELLI, V. C. **Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma**. **Cerâmica** [online]. 2006, vol.52, n.322, pp. 213-219. ISSN 1678-4553.

ROSÁRIO, Jefferson Jean do. **Fabricação de esponjas cerâmicas à base de mulita e avaliação de seu desempenho em queimadores porosos radiantes**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

SANTOS, Lisia Maria Gobbodos. **Estudos de diferentes técnicas da espectrometria de absorção atômica na determinação de elementos inorgânicos em matrizes de interesse sanitário**. 2009. 145 f. Tese (Doutorado) - Curso de Vigilância Sanitária, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2009.

SHARMASARKAR, S; JAYNES W, F; VANCE, G, ;**BTEX scorption by montmorillonite organo-clays: TMPA ,ADAM, HDTMA**. Water air and soil pollution , v. 119, n 1-4, p. 257-273, 2000.

SHENG, G, Y; BOYD, S, A; **Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites**. Clays and Clay Mineral, v. 16, , p. 10-17, 1998.

SILVA, Rafael Caetano Jardim Pinto da. **Síntese e caracterização de nanocompósitos do tipo polímeros/silicatos lamelares com propriedades anisotrópicas via polimerização RAFT em emulsão**. 2013. 209 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Principles of Instrumental Analyses**. 5.ed. Orlando, Fla: Harcourt Brace College, 1998.

SOLO, Mineralogia e Química do. **COMPOSIÇÃO DA FASE SÓLIDA MINERAL DO SOLO**. 2011. Disponível em: <<http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com.br/2014/04/composicao-da-fase-solida-mineral-do.html>>. Acesso em: 28 jun. 2017.

SOMASUNDARAN, P. Encyclopedia of surface and colloid Science, **Taylor and Francis Group, LLC**, 2006.

SOUZA SANTOS, P de, **Ciência e Tecnologia das argilas**. Ed Edgar Blucher Ltda., São Paulo – SP, v 3, ed, 408p., 1992.

SOUZA SANTOS, P de, **Ciência e Tecnologia das argilas**. Ed Edgar Blucher Ltda., São Paulo – SP, v 2, 2 ed, 408p., 1982.

SOUZA SANTOS, P. de. **Tecnologias das Argilas**. Ed. Edgar Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 1975.

SOUZA SANTOS, P. de. **Tecnologias das Argilas**. Ed. Edgar Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 2, 1989.

SPARKS D. L., Sorption phenomena on soils in: _____ **Environmental Soil Chemistry**. California: Academic Press, 1995, p. 99-139.

STUDART, A. R., GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. **Processing routes to macroporous ceramics: A review**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, jun. 2006.

TAVARES, Tatiana. **Investigação de Anomalias Hidrogeoquímicas de Bário em aquíferos do estado de São Paulo**. 2013. 287 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

URIBE, A.; BISHOP, P. L.; PINTO, N. G. – **The Influence of pH and Temperature Changes on the Adsorption Behavior of Organophilic Clays Used in the Stabilization/Solidification of Hazardous Waste.** Journal of Environmental Engineering Science, Vol. 1, 123-133, 2002.

VALENZUELA DÍAZ, SOUZA SANTOS, P. de **Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clay.** Química Nova, v 24 nº3, p 345-353, 2001.

VALENZUELA DIAZ, F. R. ;; SOUZA SANTOS P. de. **A importância das argilas industriais brasileiras.** Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.

VELDE B. **Origin and mineralogy of clays minerals.** Berlin: Springer, 1995.

YUNES, S. **Explanation and Application of the Physisorption and the Chemisorption Techniques in the Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular; Micromeritics Corp; Norcross, 1998, p.5.**