

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares

Emílio Gomes Domingues Neto

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA: ESTUDO
DA INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO DE CROMO VISANDO O
TRATAMENTO DE REJEITOS DE CURTUMES**

Belo Horizonte
2019

Emílio Gomes Domingues Neto

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA: ESTUDO
DA INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO DE CROMO VISANDO O
TRATAMENTO DE REJEITOS DE CURTUMES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências das radiações.

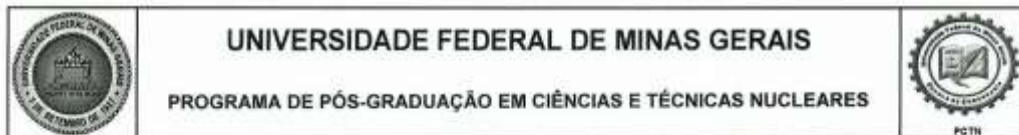
Área de concentração: Ciências das Radiações

Orientador: Arno Heeren de Oliveira

Belo Horizonte

2019

D671s	<p style="text-align: center;">Domingues Neto, Emílio Gomes.</p> <p>Síntese e caracterização de argila organofílica [manuscrito] : estudo da influência do pH na adsorção de cromo visando o tratamento de rejeitos de curtumes / Emílio Gomes Domingues Neto. – 2019.</p> <p style="text-align: center;">xvii, 61 f., enc.: il.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Arno Heeren de Oliveira.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p style="text-align: center;">Bibliografia: f. 56-61.</p> <p style="text-align: center;">1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Cromo - Teses. 4. Curtumes - Teses. I. Oliveira, Arno H. de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU:621.039(043)</p>
-------	--



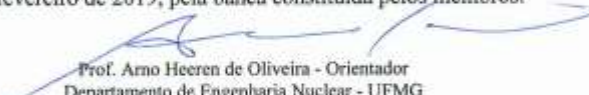
FOLHA DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO DE CROMO VISANDO O TRATAMENTO DE REJEITOS DE CURTUMES


EMILIO GOMES DOMINGUES NETO

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração ENGENHARIA NUCLEAR E DA ENERGIA.

Aprovada em 04 de fevereiro de 2019, pela banca constituída pelos membros:


Prof. Arno Heeren de Oliveira - Orientador
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG


Dra. Glauca Danielle Leirose da Silva
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG


Dr. Danilo Chagas Vasconcelos
IPEMED


Profa. Adriana Trópia de Abreu
Universidade Federal de Ouro Preto

Belo Horizonte, 4 de fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, fica expresso aqui a minha gratidão, especialmente:

À Deus, por permitir que tudo isso fosse possível.

À professora Margarete Pereira, pela disponibilidade, atenção e ensinamentos durante esses dois anos.

Ao meu orientador Arno Heeren, por apoiar o meu projeto.

A CAPES, pela bolsa de mestrado, que permitiu que eu pudesse realizar esse trabalho.

Ao pessoal do DEN. Aos professores pelos ensinamentos e aulas sempre tão importantes e prazerosas, à secretária Aline por sempre atender aos meus pedidos e ajudar quando possível e aos meus colegas pelos momentos agradáveis e pelas trocas de experiência.

Ao CDTN e ao Centro Universitário Una por me ajudarem na execução desse trabalho.

A minha família, pelo amor e apoio em todos os momentos da minha vida. Em especial aos meus pais, por me inspirarem constantemente a ser alguém melhor. E num tom ainda mais especial, agradeço à minha mãe Eliana: foi você quem me deu forças nessa reta final, e sem você nada disso faria sentido. Guardarei sua inspiração e amor eternamente em meu coração.

Ao ex-presidente Luiz Inácio Lula da Silva e à ex-presidente Dilma Rousseff por todas as políticas públicas de educação que permitiram minha formação acadêmica desde a graduação: a história fará justiça e o legado de vocês será eternizado em diversas dissertações nesse país.

RESUMO

A crescente rigidez das legislações ambientais, associada aos impactos provenientes do despejo inadequado de rejeitos, têm desafiado diversas indústrias a buscarem formas mais eficientes para tratar seus rejeitos. A indústria de fabricação de couros está em constante crescimento trazendo consigo uma grande carga de resíduos. Um dos resíduos sólidos mais gerados nesse tipo de indústria é o chamado “pó de rebaixadeira”. Este resíduo é gerado na etapa de acabamento do couro, onde o mesmo é raspado até atingir a espessura desejada pelo consumidor. Estas aparas são geradas em grandes quantidades por dia, possuem grande concentração de metais pesados em sua composição (principalmente cromo, possuem baixo peso específico, são de difícil compactação e geralmente são destinadas a aterros industriais. Surgindo como uma forma eficiente e de fácil operação quando comparada a outras técnicas de tratamento de efluentes industriais, a adsorção de contaminantes utilizando argila organofílica como adsorvente tem ganhado espaço como uma tecnologia nova e potencialmente viável, devido principalmente à simplicidade de operação e ganhos na remoção do contaminante. Neste trabalho foi realizada a caracterização da argila bentonita sódica e posteriormente a sua organofilização para que possa ser aplicada numa solução de dicromato de potássio, visando à remoção de Cr (VI), principal contaminante presente nos resíduos de curtumes. Os resultados das análises realizadas mostraram evidências de que a organofilização da argila ocorreu, seja pelo aumento da distância basal, seja pelos resultados obtidos na análise química. Os resultados indicaram ainda boa eficiência na remoção de cromo, especialmente para um pH igual a 2, onde a remoção foi a máxima obtida.

ABSTRACT

The growing rigidity of environmental legislation, coupled with the impacts of inadequate tailings disposal, has challenged several industries to seek more efficient ways to treat their tailings. The leather manufacturing industry is constantly growing, bringing with it a great deal of waste. One of the most generated solid residues in this type of industry is the so-called "debris powder". This residue is generated in the finishing stage of the leather, where it is scraped to the desired thickness by the consumer. These chips are generated in large amounts per day, have a high concentration of heavy metals in their composition (mainly chromium, have low specific gravity, are difficult to compaction and are usually destined to industrial landfills. the adsorption of contaminants using organophilic clay as adsorbent has gained space as a new and potentially viable technology, mainly due to the simplicity of operation and gains in the removal of the contaminant. clay and then organophilization so that it can be applied in a solution of potassium dichromate, aiming at the removal of Cr (VI), the main contaminant present in tannery residues. The results of the analyzes carried out showed evidence that the organofiliza of the clay occurred, either by increasing basal distance or by the results obtained in the chemical analysis. The results indicated good efficiency in the removal of chromium, especially for a pH equal to 2, where the removal was the maximum obtained.

Key words: Organophilic clay, chromium, tannery, adsorption, pH.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo da camada estrutural básica de uma argila do tipo esmectita, 2:1	20
Figura 2 – Estrutura esquematizada de uma montmorilonita sódica.....	23
Figura 3 –Fórmula estrutural do sal quartenário de amônio.....	27
Figura 4 – Esquema de organofilização	31
Figura 5 – Fluxograma de processamento do couro	34
Figura 6 – Classificação das isotermas de adsorção.....	38
Figura 7 – Componentes principais de um espectrofotômetro.....	41
Figura 8 – Esquema do processo de organofilização da bentonita.....	44
Figura 9 –Remoção de cromo em função do pH na aplicação da argila organofílica.....	48
Figura 10 – Difratoograma de raios X para a bentonita sódica.....	52
Figura 11 – Difratoograma de raios X para a bentonita sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quartenários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD).....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Capacidade de troca catiônica e área superficial específica	20
Tabela 2 – Fórmulas dos principais argilominerais do grupo das esmectitas	23
Tabela 3 – Características do cromo elementar	27
Tabela 4 – Principais produtos químicos utilizados em diferentes etapas do curtimento do couro	31
Tabela 5 – Definições sobre adsorção	34
Tabela 6 – Efeito do pH na remoção de cromo	47
Tabela 7 – Concentração de cromo (VI) após aplicação de diferentes massas de argila organofílica.....	49
Tabela 8 – Aplicação de argila organofílica em diferentes tempos de agitação no JarTest	49
Tabela 9 – Análise química (% em massa) da bentonita sódica.....	50
Tabela 10 – Possíveis contaminações da argila bentonita sódica determinadas pelo método de espectrometria de absorção atômica	52

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
CONAMA - Comissão Nacional do Meio Ambiente
CTC - Capacidade de Troca Catiônica
DRX - Difração de Raios X
EUA - Estados Unidos da América
FRX - Espectrômetros de fluorescência de raios X
KeV – Quiloelétron Volt
mA - Miliampére
pH - Potencial Hidrogeniônico
RPM - Rotações Por Minuto
UV - Ultravioleta
VIS - Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Alfa

Al - Alumínio

As - Arsênio

Ca - Cálcio

Cd - Cádmi

Cr - Cromo

Fe - Ferro

H - Hidrogênio

K - Potássio

Mg - Magnésio

Na- Sódio

O – Oxigênio

Pb - Chumbo

Si - Silício

Zn - Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 JUSTIFICATIVA	15
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
3.1 ARGILAS E ARGILOMINERAIS	17
3.2 PROPRIEDADES DOS ARGILOMINERAIS.....	19
3.2.1 Capacidade de troca catiônica (CTC).....	19
3.2.2 Plasticidade	20
3.2.3 Inchamento (Swelling).....	20
3.2.4 Área superficial	21
3.2.5 Tixotropia	21
3.3 BENTONITAS E O GRUPO DAS ESMECTITAS	22
3.4 ARGILAS ORGANOFÍLICAS	24
3.5 IMPORTÂNCIA DO CROMO.....	26
3.6 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO CROMO	27
3.7 TOXICIDADE DO CROMO	27
3.8 CURTIDORAS DE COURO	28
3.9 PROCESSO DE CURTIMENTO DO COURO.....	29
3.10 O CROMO NOS RESÍDUOS DOS CURTUMES	32
3.11 TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS	33
3.12 ADSORÇÃO	34
3.12.1 Cinética de adsorção.....	35
3.12.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren.....	36
3.12.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	37
3.12.2 Isotermas de adsorção.....	38
3.12.2.1 Isoterma de Langmuir.....	39
3.12.2.2 Isoterma de Freundlich.....	39
3.13 TÉCNICAS UTILIZADAS	40
3.12.1 Espectrofotometria de absorção (UV/VIS).....	40

3.12.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).....	41
3.12.3 Espectrometria de absorção atômica por chama (EAA).....	41
3.12.4 Difração de raios-X (DRX).....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO	43
4.2 SÍNTESE DA ARGILA ORGANOFÍLICA.....	43
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA	44
4.4 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO	45
4.5 APLICAÇÃO DA ARGILA ORGANOFÍLICA.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 ANÁLISE DA REMOÇÃO DE CROMO	47
5.2 ANÁLISE QUÍMICA.....	50
5.3 VERIFICAÇÃO DE POSSÍVEIS CONTAMINAÇÕES	51
5.4 COMPOSIÇÃO MINERAÇÃO GICA	52
6 CONCLUSÕES.....	55
7 TRABALHOS FUTUROS.....	56
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

A maior parte dos impactos ambientais gerados pela sociedade contemporânea de países desenvolvidos ou em desenvolvimento tem sua gênese no setor industrial. Este setor é um grande consumidor de recursos naturais e um grande produtor de rejeitos que, geralmente, são descartados no meio ambiente – no estado *in natura* ou ineficientemente tratados [1]. As indústrias de curtimento de couro são valorosas representantes do extraordinário potencial poluidor do segmento industrial.

A história do uso dos têxteis para agasalhar o corpo iniciou com os primórdios e faz parte do processo evolutivo e do progresso da humanidade. Deste a pré-história, o homem sacrificava animais para se alimentar e suas peles eram transformadas em roupas rústicas, sapatos, portas para cavernas, diversos utensílios domésticos e até velas de embarcações. Segundo [2], nas últimas décadas, houve um aumento mundial na produção de couros e que, concomitantemente a essa prosperidade, ocorreu o deslocamento da base produtiva dos países desenvolvidos para os países em desenvolvimento, como o Brasil.

O Brasil se tornou líder mundial na exportação de couro e atualmente processa, por ano, cerca de 42 milhões desse substrato. Cerca de quatrocentos e cinquenta curtumes constituem a indústria do couro em nosso país. Grande parte desses curtumes está localizada na região sul e sudeste do país, tendo grande relevância econômica para essas regiões. [3,4]

Os curtumes sempre foram alvos das agências de controle ambiental, pois geram alta carga poluidora e liberam odores desagradáveis que são originados, principalmente, na primeira etapa do processo de industrialização da pele, além da poluição gerada pelo uso do de Cr (III) e Cr (VI) [3].

Segundo Aquim (2004), os resíduos sólidos gerados pelo curtume geralmente são encaminhados para o aterro do município, sem atender à Norma Brasileira (NBR) 10004 de 2004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que estabelece que os resíduos considerados classe I não podem ser destinados ao aterro convencional uma vez que aumentam o risco de transmissão de doenças para a população [3,6].

Tendo em vista os problemas ambientais que podem ser acarretados devido ao destino incorretos dos resíduos dos curtumes, é importante citar os descartes clandestinos que podem ser realizados, sem o devido tratamento, trazendo diversos problemas para a saúde humana e o meio ambiente.

No ramo de curtimento de pele, os curtumes, nos últimos anos, vêm dando grandes passos no aperfeiçoamento de técnicas e no investimento de equipamentos para suas estações de tratamento de efluentes. Nesse sentido, a argila organofílica ganha espaço como uma tecnologia possivelmente eficaz, em função de suas propriedades particulares, e por ser viável do ponto de vista econômico [7].

A ciência de argilas começou na década de 1940 em três domínios distintos: catálise, engenharia e ciência colóide. A evolução da ciência colóide fez uso extensivo de bentonitas na década de 1950, principalmente devido ao seu inchamento quando em contato com a água e a pequena dimensão de seus cristais [8].

A presença de argilominerais confere propriedades físico-químicas específicas às argilas, permitindo sua aplicação industrial. Isso ocorre em função de três fatores principais: o tamanho reduzido das partículas; a morfologia dos cristais (em lâminas - filossilicatos) e as substituições isomórficas¹ que podem ocorrer em sua estrutura. Todas essas características fazem com que as argilas possam ser vistas com mais atenção para a utilização em processos adsorptivos [9,10].

A adsorção é vista como um método alternativo para a remoção de íons metálicos de efluentes industriais, pois possui facilidade de operação e elevada eficiência em relação aos métodos convencionais, que são de custo mais elevado ou de maior complexidade de operação [11].

Neste trabalho foi realizada a caracterização da argila bentonita sódica e posteriormente a sua organofiliação para que possa ser aplicada numa solução de dicromato de potássio, visando à remoção de Cr (VI), principal contaminante presente nos resíduos de curtumes. Este trabalho tem como objetivo sintetizar a argila organofílica, a partir da bentonita sódica, obter sua composição mineralógica utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX), realizar a análise química da argila bentonita sódica através do método de espectrometria de fluorescência de raio X, verificar se há a presença de certos contaminantes na argila com o auxílio de um espectrômetro de absorção atômica por chama e avaliar sua eficiência na adsorção de cromo, tendo o pH do sistema como uma variável, visando a eliminação desse poluente dos rejeitos de curtume.

¹ Substituição dos cátions das unidades tetraédricas e/ou octaédricas por outros de diâmetro aproximado, permitindo manter as mesmas dimensões com uma carga menor, e gerando um excesso de cargas negativas (intrínsecas ou permanentes).

1.1 JUSTIFICATIVA

O setor de curtimento de couro tem grande participação na economia do Brasil e de outros diversos países. O constante aumento da produção de couros acarreta em uma grande preocupação ambiental, visto que a disposição final de seus rejeitos tem se transformado em um grande problema devido a sua riqueza em sais de cromo, gerados na etapa de curtimento da pele [12].

Embora existam outras opções para o curtimento do couro, o curtimento a base de cromo ainda é o mais eficiente até aqui, devido principalmente ao menor tempo do processo, maior estabilidade da pele, maior resistência a água e também por proporcionar maior elasticidade ao couro. A emissão de efluentes contendo esse elemento pode causar severos danos ao meio ambiente, poluindo o solo, rios e águas subterrâneas [12].

Vista a toxicidade de seus compostos hexavalentes (mais tóxicos e mais voláteis) e das suas formas trivalentes (toxicidade essencial), a utilização do cromo em atividades domésticas e industriais tem sido um objeto de estudo, particularmente no que se diz a sua disposição final [12].

O ultimato para a justificativa deste trabalho é realizar a organofilização da argila bentonita sódica e testar seu potencial para a remoção de Cr (VI), visando sua futura aplicação no tratamento dos resíduos oriundos de curtidoras de couro, objetivando-se assim apresentar uma técnica viável no âmbito econômico e que seja eficiente para a adsorção do cromo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar e analisar a eficiência da aplicação da argila organofílica na adsorção de Cr(VI), visando sua aplicação em resíduos de curtumes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Sintetizar a argila organofílica a partir da argila bentonita sódica;
- b. Realizar a aplicação da argila organofílica na solução padrão de dicromato de potássio, com diferentes valores de pH;
- c. Verificar as concentrações de cromo VI antes e após a aplicação da argila organofílica, através de um espectrofotômetro UV/VIS;
- d. Realizar a análise química da argila bentonita sódica através do método de espectrometria de fluorescência de raios X;
- e. Verificar possíveis contaminações da argila bentonita sódica, através de um espectrômetro de absorção atômica por chama;
- f. Verificar a composição mineralógica, utilizando a difração de raios x (DRX);

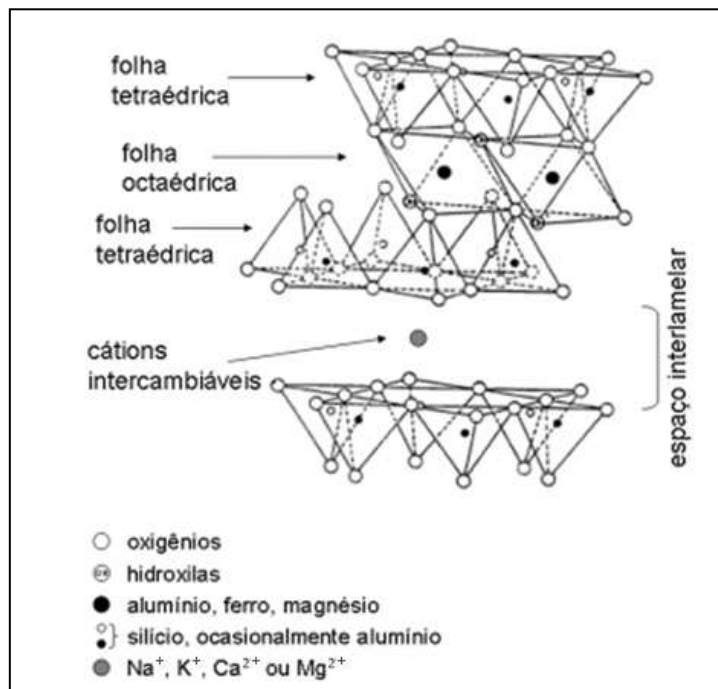
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Argilas e argilominerais

As argilas são normalmente definidas como sendo materiais naturais, terrosos, de granulação fina que quando umedecidos com água apresentam certa plasticidade [8]. Podem ser originadas por apenas um mineral argiloso, mas o mais comum é serem originadas por uma mistura deles, com predominância de um, como por exemplo, a montmorilonita que é formada por um sistema químico caracterizado pela alta relação Si/Al, relativa abundância de Mg, Fe, Ca, Na e K e, uma baixa concentração de íons H. Além disso, apresentam baixa dureza, densidade também relativamente baixa e boa clivagem em uma direção [9].

O termo argilominerais é utilizado para indicar particularmente os filossilicatos (silicatos que formam lâminas), que são hidrofílicos e proporcionam a propriedade de plasticidade às argilas. Possuem, em geral, dimensões abaixo de $2\mu\text{m}$ e são oriundos da decomposição de rochas feldspáticas. São formados, basicamente, por alumino silicatos hidratados e exibem estrutura constituída por um arranjo de dois tipos de folhas cristalinas – tetraédricas e octaédricas. Nas primeiras, há existência de tetraedros de Si-O, sendo que, cada um deles partilha três de seus oxigênios com tetraedros vizinhos, originando uma fórmula estrutural de $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ para a folha. Nas octaédricas, têm-se cátions Al^{3+} ligados a ânions O^{2-} e OH^- , compondo uma fórmula química efetiva de $\text{AlO}(\text{OH})_2$ [10]. Para uma melhor compreensão, a figura 1 apresenta um modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila do tipo esmectita, 2:1.

Figura 1 – Modelo da camada estrutural básica de uma argila do tipo esmectita, 2:1.



FONTE: [13]

Os argilominerais são classificados em grupos considerando suas correspondências em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas podem ser classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Nas estruturas 1:1, a estrutura cristalina é constituída pelo empilhamento de uma lâmina de tetraedros de Si e uma lâmina de octaedros de Al⁺³, como exemplo os grupos da caulinita, das serpentinas e dos argilominerais ferríferos. Já nas estruturas 2:1, observa-se duas lâminas tetraédricas envolvendo uma octaédrica, como exemplo os grupos do talco-pirofilita, das micas, das esmectitas (como é apresentado na figura 1), das vermiculitas, das cloritas e das paligorsquitas [14].

Alguns estudos mostram ainda a eficiência das argilas em processos adsortivos e catalíticos, visto que as argilas mais comumente empregadas em estudos de adsorção pertencem ao grupo da esmectita, principalmente a montmorilonita [15]. A propriedade adsorvente desse grupo de argilas está relacionada com os sítios ativos presentes, nos argilominerais, em sua superfície e também em suas arestas. Tais sítios são concebidos por dois fenômenos: as substituições isomórficas e as interações das arestas. A

substituição isomórfica acontece da seguinte maneira: átomos de Si^{+4} são substituídos por átomos de Al^{+3} na folha tetraédrica e na folha octaédrica átomos de Al^{+3} são substituídos por Mg^{+2} (e ou Fe^{+2} ou Fe^{+3}), ocasionando um déficit de cargas positivas na superfície do argilomineral. Já as interações nas arestas são provenientes dos processos de protonação ou desprotonação, fato que faz com que as valências situadas nos átomos estejam parcialmente saturadas ou não, e tenham tendências a adsorver compostos orgânicos ou inorgânicos [16]. Devido a isso, boa parte das trocas iônicas e do comportamento coloidal dos argilominerais é decorrência do comportamento das arestas [17].

3.2 Propriedades dos argilominerais

O tipo de aplicação dos argilominerais está ligado as suas propriedades tais como: capacidade de troca catiônica, plasticidade, inchamento, área superficial e tixotropia [18].

3.2.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) pode ser definida como a quantidade de íons, cátions principalmente, que a argila pode adsorver e trocar. Em razão do maior número de cargas negativas do que positivas desses coloides, a adsorção é principalmente de cátions. No entanto, há alguns sítios nestes coloides com cargas positivas que podem atrair ânions (principalmente nos óxidos de ferro e alumínio). Os íons trocáveis podem ser de natureza orgânica ou inorgânica [18].

No caso das esmectitas, por possuírem grandes substituições isomórficas tanto nas suas folhas tetraédricas quanto nas octaédricas, detêm alta capacidade de troca catiônica. Na tabela 1 é possível observar valores de CTC de alguns aluminossilicatos determinada através do método direto de saturação com cátion amônio [19].

Tabela 1 – Capacidade de troca catiônica e área superficial específica

Mineral	CTC (meq/100g de argila)	Área superficial específica (m²g⁻¹)
Caulinita	3-15	15-50
Haloisita 4H₂O	10-40	60
Haloisita 2H₂O	05-10	-
Ilita	10-40	50-100
Montmorilonita	80-150	75-150
Vermiculita	100-150	100-150
Sepiolita-atapulgita	20-35	-

FONTE: [20].

Nas montmorilonitas, a capacidade de troca catiônica está associada, principalmente, às substituições isomórficas da folha tetraédrica. Já nas ilitas e cloritas, a CTC é devida a ligações quebradas e a troca de íons K⁺ nas arestas das ilitas ou de íons Mg²⁺ na superfície das cloritas [21].

3.2.2 Plasticidade

Essa propriedade é definida como sendo a capacidade de deformação de um sistema através da aplicação de uma determinada força e de manter essa deformação uma vez que essa força é retirada. Essa propriedade nos argilominerais é importante, por exemplo, no processo de extrusão em tijolos [21].

Nas argilas essa propriedade é resultante de forças de atração que acontecem entre partículas de argilominerais e também devido à ação lubrificante exercida pela água entre as partículas anisométricas (com tamanhos desiguais) lamelares [22].

3.2.3 Inchamento (swelling)

Esta propriedade acontece devido a intercalação de água que ocorre nos espaços interlamelares, solvatando os cátions tipicamente trocáveis que estão entre as camadas.

Depois da solvatação os cátions deixam de realizar o balanceamento de cargas negativas oriundas das substituições isomórficas. Com isso as camadas da argila ficam carregadas negativamente, o que gera uma repulsão mútua entre as lamelas, fazendo assim com que aconteça a dispersão da argila no meio aquoso. O grau de inchamento é dependente de uma série de condições, como por exemplo, a carga das partículas da argila, natureza do contra-íon, energias de hidratação envolvidas, força iônica do meio e a água total contida. Está relacionado também à densidade de carga da argila [20].

3.2.4 Área superficial

A alta área superficial dos argilominerais é atribuída ao pequeno tamanho de partícula e também a presença de poros. A Tabela 1, apresentada acima, também mostra os valores da área superficial específica de alguns argilominerais. Como pode ser notado a montmorilonita é um argilomineral que possui elevada área superficial e elevada capacidade de troca catiônica, motivo pelo qual é um dos minerais mais estudados e utilizados em diversas áreas [19].

3.2.5 Tixotropia

As argilas coloidais dispersas na água, em uma determinada concentração, apresentam o estado de gel, solidificando-se quando ficam em repouso; quando sofrem uma agitação passam novamente ao estado de gel. Tal fenômeno (tixotropia) tem elevada significância prática no preparo de lamas para uso em sondagens de petróleo, destinadas a prevenir desabamentos das paredes do poço em perfuração e a conduzir os detritos de rochas para fora do poço, ou ainda, para mantê-los em suspensão quando ocorrer uma paralização da sondagem. A tixotropia é uma propriedade relacionada com as argilas de partículas extremamente finas do grupo da montmorilonita, tais como as bentonitas [23].

3.3 Bentonitas e o grupo das esmectitas

O termo bentonita relaciona-se a um tipo de argila formada, principalmente, pelo argilomineral montmorilonita e é, também, visto como nome genérico de argilominerais do grupo das esmectitas, independentemente da sua origem ou ocorrência [24].

A principal característica das bentonitas é a sua capacidade de expansão de seu volume inicial quando em contato com um meio úmido. É exatamente tal propriedade que orienta a classificação das argilas bentoníticas: se o sódio é o elemento dominante ou o íon tipicamente trocável (bentonitas sódicas), a capacidade de inchamento é alta e as características são de uma massa com aspecto de gel; mas se o cálcio é predominante (bentonitas cálcicas), a expansão é menor ou simplesmente não existe. Tal fato é justificado devido ao fato do sódio possuir maior raio atômico em relação ao cálcio, conferindo assim maior capacidade de inchamento as bentonitas sódicas quando comparadas as bentonitas cálcicas. Além disso, têm-se as chamadas bentonitas mistas ou moderadas, onde é visto que o grau de expansão é tido como intermediário [24].

As esmectitas compõe um grupo de argilas que são formadas através de processos hidrotermais envolvendo a transformação de um material antecessor, podendo ser ou não argiloso. Constituem um grupo de argilominerais que exibem capacidade de expansão, permitindo que adsorva água ou matéria orgânica entre as suas camadas estruturais [24].

As mais notáveis esmectitas incluem os minerais argilosos dioctaédricos montmorilonita, beidelita, nontronita e os minerais argilosos trioctaédricos sauconita, saponita e hectorita. A sua estrutura é compreendida por suas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica. Na tabela 2 é possível visualizar as fórmulas estruturais ideais das principais esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas [25].

Tabela 2: Fórmulas dos principais argilominerais do grupo das esmectitas

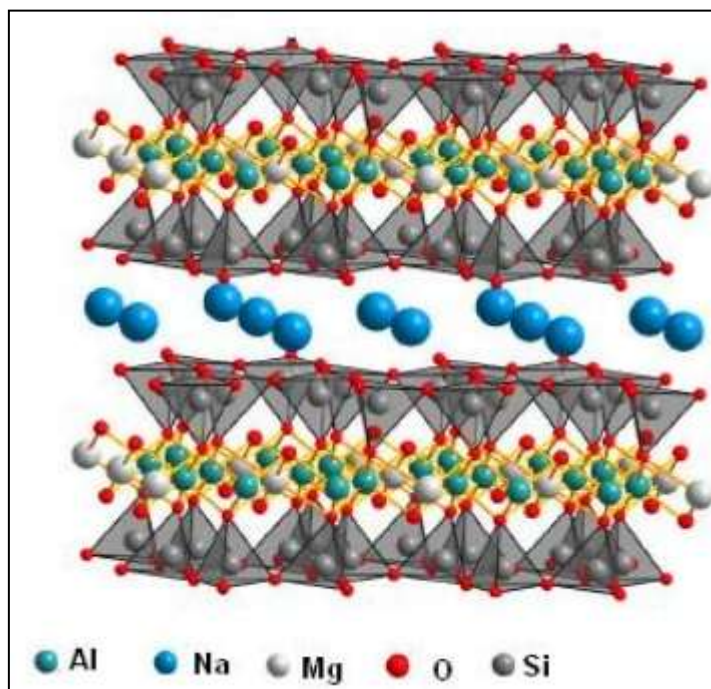
Arranjo das camadas	Argilomineral/Fórmula
	Beidelita
Esmectitas dioctaédricas 2:1	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{0.33}\text{Al}_2[\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_n\text{H}_2\text{O}$
	Montmorilonita
	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2[(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_n\text{H}_2\text{O}$
	Nontronita
	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{0.33}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2[(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_n\text{H}_2\text{O}$
Esmectitas trioctaédricas 2:1	Hectorita
	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{0.33}(\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33})[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2]_n\text{H}_2\text{O}$
	Saponita
	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{0.33}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3[\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_n\text{H}_2\text{O}$
	Sauconita
	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{0.33}\text{Zn}_3[\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_n\text{H}_2\text{O}$

FONTE: [25].

Do ponto de vista industrial, os argilominerais do grupo das esmectitas mais importantes são a montmorilonita, nontronita, hectorita e saponita. É importante salientar que a montmorilonita é a esmectita mais frequentemente encontrada nos depósitos em quantidades comercialmente interessantes [24].

Como a maioria dos outros argilominerais, as esmectitas são utilizadas em diversos tipos de aplicação, sejam na manufatura de tijolos, materiais cerâmicos, tintas e areias de moldagem. São utilizadas ainda com o intuito de decorar, branquear e filtrar e também como catalisadores da hidrogenação e de outras reações químicas. A disponibilidade de cátions trocáveis faz com que seja também utilizada no tratamento de resíduos radioativos [26]. A sua aplicação tecnológica está ligada com a ocupação dos espaços interlamelares no balanço de cargas, que ocorre em conjunto aos cátions de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} , comumente hidratados [27]. A figura 2 apresenta uma estrutura esquematizada de uma montmorilonita sódica

Figura 2: Estrutura esquematizada de uma montmorilonita sódica.



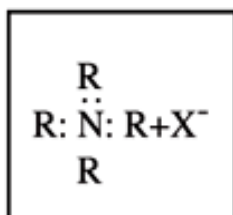
FONTE: [15]

3.4 Argilas organofílicas

Argilas organofílicas são, basicamente, argilas que possuem moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As principais argilas utilizadas para a preparação das argilas organofílicas são as argilas do grupo das esmectitas, devido principalmente ao tamanho de seus cristais, sua alta CTC e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e eficiente. Entretanto, outras argilas também podem ser utilizadas na síntese das argilas organofílicas, como é o caso da hectorita [28].

Dentre os compostos orgânicos mais usados na síntese de argilas organofílicas estão os sais quaternários de amônio de cadeias longas. O estado final na alquilação do nitrogênio de aminas é representado por esses sais. Isso representa o estado onde quatro grupos orgânicos se encontram ligados covalentemente ao átomo de nitrogênio e, a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio, conforme ilustrado na figura 3 [29].

Figura 3: Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio

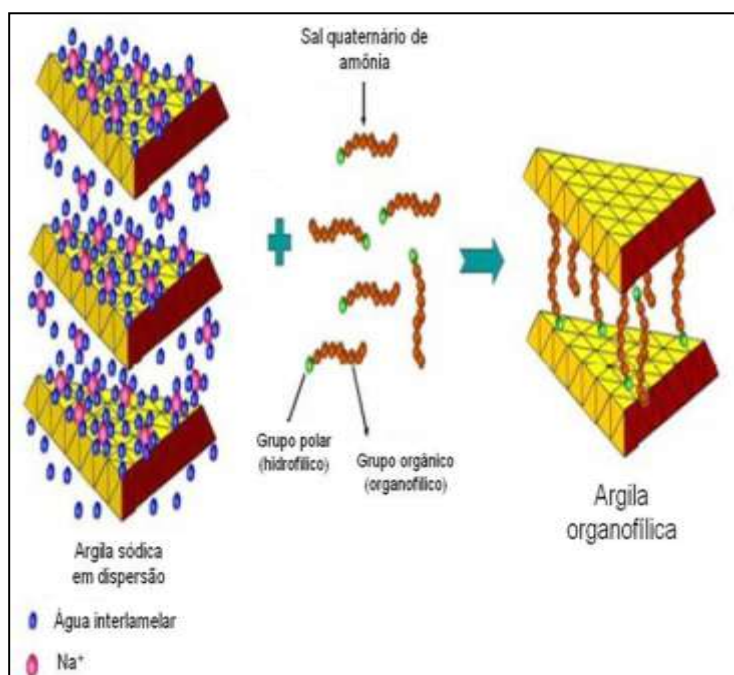


Onde R= radical orgânico, X= halogênio

FONTE: [29]

Durante o processo de síntese da argila organofílica, esses sais são adicionados as dispersões aquosas de bentonitas. A partir daí, os cátions orgânicos passam a substituir os cátions de sódio (no caso das bentonitas sódicas). Assim, os cátions dos sais quaternários de amônio, com suas longas cadeias de hidrocarbonetos livres, são introduzidos entre as camadas 2:1 do argilomineral tornando-a então organofílica [30]. A figura 4 apresenta um esquema simplificado desse processo.

Figura 4: Esquema de organofilização



FONTE: [31]

Uma vasta literatura relata a síntese de argilas organofílicas com diferentes tipos de sais quaternários de amônio, em escala de laboratório. Esses sais estão, usualmente, na forma de cloreto ou brometo [32].

Muitos trabalhos vêm mostrando o potencial uso das argilas organofílicas na adsorção e retenção de contaminantes orgânicos, o que indica o uso potencial dessas argilas na retenção de poluentes químicos que são descartados juntamente com resíduos industriais [33].

Entretanto, é visto que hoje em dia a principal aplicação das argilas organofílicas é no ramo de nanocompósitos poliméricos. O fato de serem de origem natural, seu baixo custo e a resistência das partículas a solventes são alguns aspectos que justificam a crescente utilização de bentonitas organofílicas na preparação de nanocompósitos poliméricos [33].

3.5 Importância do cromo

Apesar de não existir uma concordância sobre a essencialidade do cromo para os animais, diversos pesquisadores classificam esse elemento como fundamental para a ativação de certas enzimas e estabilizar ácidos nucleicos e também proteínas. Além disso, também é discutido sobre sua atividade sobre a sanidade, metabolismo e desempenho em animais e humanos [34].

O cromo tem como papel fisiológico básico potencializar a ação da insulina ao facilitar a interação dessa substância e seus receptores [34].

É importante também citar o papel de destaque na indústria metalúrgica, visto que um dos principais segmentos requerentes são as indústrias de aço e de ferro-ligas, químicas e de refratários. De acordo com o teor em Óxido de Cromo (Cr_2O_3) e também da razão Cr/Fe, a cromita, mineral que é uma importante fonte de cromo, é apontada como metalúrgica, química ou refratária. O cromo não possui substituto na produção de aços inoxidáveis ou na fabricação de superligas [35].

Suplentes do cromo para fabricação de ligas, para produtos químicos e produtos refratários, são normalmente de custos mais altos e de aplicações limitadas. A indústria metalúrgica consome 94% da produção mundial de cromita na fabricação de ligas de ferro-cromo, primordial para a fabricação de aço inoxidável e ligas especiais [34].

Outra grande utilização do cromo está associada a um dos setores da indústria que mais poluem o meio ambiente e demandam do uso de água: a indústria têxtil. Aqui, o cromo é utilizado como agente de pigmentação dos produtos, estando presente nos resíduos gerados por esse setor, juntamente com outros metais pesados [35].

O cromo também é o principal agente curtente das indústrias curtidoras de couro, tendo assim também grande importância nesse segmento.

3.6 Propriedades físico-químicas do cromo

O cromo (Cr) trata-se de um metal de transição localizado na família 6B da tabela periódica. Tem número atômico igual a 24 e sua massa molar é 51,996. Em temperatura ambiente tem a forma sólida e sua coloração tem uma variação entre cinza e vermelho. A tabela 3 apresenta algumas características do cromo elementar [35].

Tabela 3 – Características do cromo elementar

Característica	Valor aproximado
Temperatura de fusão	1900°C
Temperatura de ebulição	2672°C
Densidade relativa	7,2

FONTE: [35].

Além disso, o cromo é insolúvel em água e pode ser encontrado na natureza em diferentes estados de oxidação, sendo que suas formas mais comuns são as trivalentes e hexavalentes [34].

3.7 Toxicidade do cromo

A toxicidade do cromo é dependente de qual espécie química se trata e de quais os efeitos estão relacionados à sua forma química e exposição. O cromo pode ser tóxico em todas as suas formas, desde que em grandes concentrações, mas em sua hexavalência apresenta sua maior toxicidade devido a grande capacidade de penetração

nas células. Esse fato se deve a sua existência como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico, equivalente a outros ânions naturais como sulfato e fosfato, permeáveis através dos canais da membrana celular. Além do Cr (VI), a forma trivalente também pode ser tóxica em doses mais elevadas. De uma forma geral, a ingestão diária segura é de 50 à 200mcg/dia [36].

A toxicidade aguda por cromo pode acontecer até mesmo em uma só dose, depois de contato dermal, oral ou nasal. Dentre os principais sintomas causados por doses tóxicas estão vômito, diarreia, perda de sangue no trato gastrointestinal e choque cardiovascular. A sua toxicidade crônica pode ocorrer de forma lenta devido a exposição de forma contínua a um composto que possui baixas concentrações. Rinite e sinusite crônica atrofia da mucosa nasal e alterações na pele são alguns sintomas por envenenamento causado pelo Cr (VI). O processo tóxico pode levar semanas e até meses após a exposição para que seus sintomas apareçam. [37].

Já em relação à vida aquática, a toxicidade do cromo se difere com a temperatura, pH, estado de oxidação, concentração de oxigênio [35].

Segundo Azevedo (2003), a concentração máxima de cromo total na água potável permitida é de 0,05 mg/L e de 40 mg/kg no solo [37].

3.8 Curtidoras de couro

No Brasil existem cerca de 310 curtumes, espalhados pelas cinco regiões do Brasil, com destaque para o Sul, que concentra 149 unidades, e em particular para o estado de Santa Catarina, responsável por 2,9%, do total das vendas de couro no país. Do total de couro produzido no Brasil, 3,4% é para consumo próprio, 24,8% usado na indústria nacional e 71,4% se destina à exportação. O Brasil é um dos maiores produtores de couro no mundo. Os dados mais recentes disponíveis mostram que em 2012 foram mais de R\$ 6 bilhões em produção – equivalente a 0,29% do valor total da produção da indústria brasileira de transformação [38].

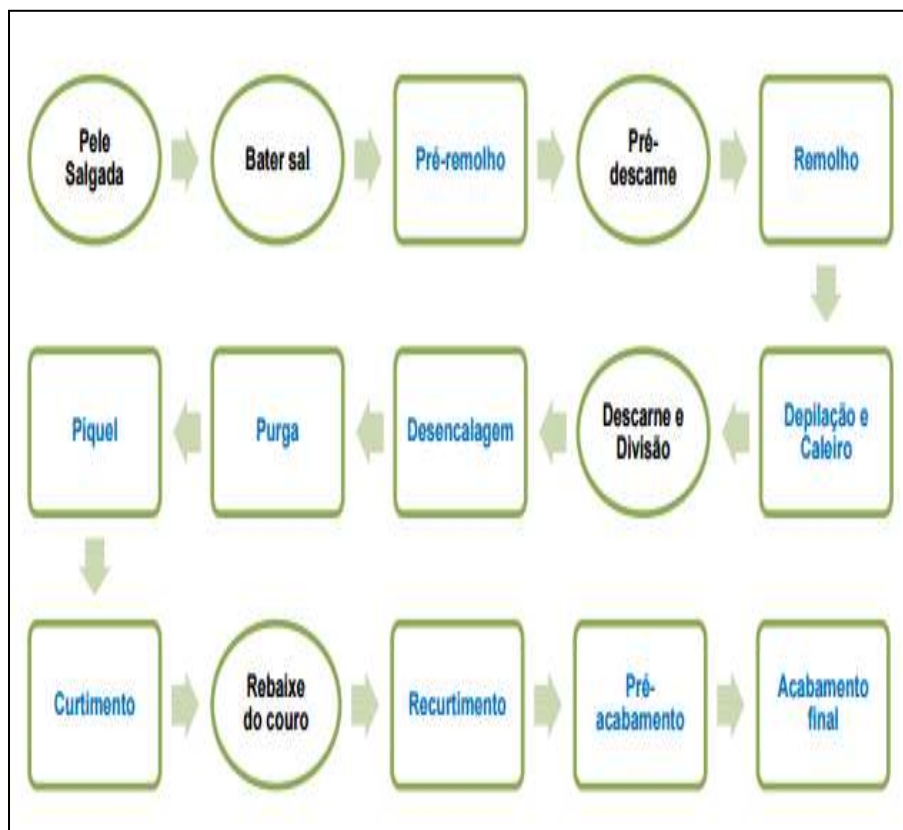
3.9 Processo de curtimento do couro

É denominado curtimento o processo no qual transforma a pele animal, que é uma matéria-prima em decomposição, em couro, ou seja, em um substrato imputrescível. Para isso, o curtume faz uso de operações mecânicas e de tratamentos químicos [39]. Essas operações são divididas em três processos distintos: ribeira, curtimento e acabamento.

A ribeira compreende uma série de operações cuja finalidade é preparar as peles para a etapa de curtimento, através da retirada da epiderme, dos pelos e do tecido subcutâneo. Na etapa de pré-remolho a pele fica submergida em água, sem a adição de qualquer produto químico. O objetivo com esse processo é retirar o excesso de sal que recobre a pele e também repor parte da água perdida durante a sua conservação. Já o remolho tem basicamente como objetivo repor a água perdida pela pele e realizar sua limpeza, com a retirada de fezes, sangue e carboidratos solúveis. No processo de lavagem do remolho a reposição da água perdida pela pele continua. Além disso, acontece a retirada do excesso de produtos químicos que possam estar na pele do animal. No caleiro acontece a remoção dos pelos, do sistema dérmico e o intumescimento da pele com o objetivo de facilitar sua divisão. Na desencalagem ocorre a remoção de substâncias alcalinas depositadas e/ou quimicamente combinadas. No processo de purga acontece o desintumescimento das peles e a limpeza dos restos de epiderme, pelo ou gordura remanescentes. Tornar a pele mais permeável ao ar e a água também são uns dos objetivos da purga. Depois desses processos que constituem juntos a etapa de ribeira, o couro é lavado por três vezes com o objetivo de tirar excessos de produtos químicos, sal ou gordura que ainda possam estar nas peles. Feito isso as peles seguem para o processo de curtimento [40].

A estabilização do colágeno é o principal objetivo na etapa de curtimento. O curtimento pode ser feito utilizando produtos orgânicos ou inorgânicos. Na etapa de acabamento ocorre a lavagem da pele para remoção de resíduos sólidos provenientes da etapa de curtimento e também a posterior neutralização das peles visando sua secagem a fim de se evitar problemas com corrosão de metais e irritações cutâneas dos operadores. Por fim, acontece o recurtimento que é o tratamento recebido pelo couro a fim de alcançar certas características que não seriam alcançadas apenas com um curtimento. O processo é finalizado com o tingimento do couro. A figura 5 apresenta um esquema mais detalhado dos processos que envolvem o curtimento do couro [39]

Figura 5- Fluxograma de processamento do couro (as etapas descritas em retângulo indicam que o processo ocorre em meio aquoso)



FONTE: [40]

Na tabela 4 são apresentados os principais produtos químicos utilizados no processo de curtimento do couro. É importante salientar que na etapa de curtimento o insumo utilizado dependerá se o curtimento é vegetal ou orgânico (onde utiliza-se taninos naturais) ou se o curtimento é inorgânico, onde utiliza-se sais de cromo [41].

Tabela 4 – Principais produtos químicos utilizados em diferentes etapas do curtimento do couro

Etapa do Processo		Produtos Utilizados
Conservação/ Armazenamento das peles		Sal comum; inseticidas ou boicidas, piretrum, permetrin; para-diclobenzeno; outros possíveis, já banidos por alguns países desenvolvidos - alta toxicidade p/ seres humanos e ambiente e/ou alta permanência no ambiente.
Ribeira	Pré-remolho	Água - duração: 10 min a 1 hr, dependendo do estado de conservação das peles. Banho normalmente descartado (efluente).
	Remolho	Água, Alcalis, hipoclorito de sódio, tenseativos. Banho normalmente descartado (efluente).
	Depilação/ caleiro	Sulfeto de sódio, soda caustica, aminas, entre outros. Banho descartado ou reciclado p/ a mesma etapa (em alguns curtumes).
	Descalcinação/ desencalagem	Água, ácidos, sais ácidos, cloreto ou sulfato de amônio, entre outros. Banho normalmente utilizado p/ a etapa seguinte.
	Purga	Cloreto de amônio e enzimas proteolíticas, normalmente pancreáticas, adicionados sobre o banho da etapa anterior. Banho normalmente descartado (efluente).
	Piquel	Água, sal comum ou sulfato de sódio, ácidos sulfúrico, clorídrico, entre outros. Alguns fungicidas que podem ser bastante tóxicos ao homem e ambiente, sendo evitados em alguns

FONTE: [41]

Na etapa de acabamento são executados tratamentos complementares às operações anteriores, que darão o aspecto final ao couro pronto. O acabamento inclui as operações de recurtimento, quando são feitas correções da flor para reparar arranhões e defeitos e definir características como maciez, elasticidade, enchimento, toque e tamanho do poro da flor, tingimento, que confere cor, engraxe, que influi em

características como resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade, secagem, lixamento e acabamento propriamente dito, última etapa do processamento, quando são aplicados produtos sobre a flor para melhorar seu aspecto e aumentar a proteção para o couro [42].

3.10 O cromo nos resíduos dos curtumes

Segundo Jones (1979), para curtir a pele pelo processo de curtimento típico, mais de 2/3 do cromo não chega ao produto final. Cerca de 10 a 40% do cromo permanece no resíduo líquido, dependendo da quantidade de cromo usado e do uso de vários aditivos. A outra parte, (1/3) do cromo, fica nos resíduos sólidos na forma de aparas. Este resíduo de couro usualmente contém 3 a 4% de cromo [43,44]. Os resíduos sólidos curtidos ao cromo, conforme Heidemann (1992) apresentam alta concentração de cromo trivalente, proteínas e polímeros orgânicos [45].

Ainda que possua alto poder poluidor, constata-se que uma considerável parcela dos resíduos líquidos dos curtumes pode ser diminuída desde que aconteça um melhor controle do processo industrial. Isso pode ocorrer através da diminuição dos insumos até a reciclagem do cromo, como já acontece, por exemplo, no Mato Grosso do Sul onde alguns curtumes fazem a reciclagem do banho de curtimento antes que o resíduo líquido seja direcionado para o seu tratamento [43].

A NBR 10004, da ABNT, classifica o cromo como resíduo classe I. De acordo com essa classificação, ele necessita de tratamento e disposição específica antes do despejo em rios e mananciais [6]. Em vista dos problemas ocasionados pelo curtimento ao cromo, de acordo com Jones (1979), muitos grupos de pesquisa de curtidores vêm realizando novas propostas para substituir e também economizar cromo, mas, infelizmente, nada que tenha ainda sido aceito na prática. Tudo o que foi feito leva à conclusão de que, como agente curtente, nada é melhor do que o cromo [43].

No caso dos resíduos de curtumes, há presença apenas do cromo trivalente, mas em virtude deste oxidar-se a Cr (VI) e esse apresentar grande toxicidade torna-se importante o estudo da possibilidade desta oxidação. A oxidação do Cr (III) é viável em pH inferior a 4. Em pH entre 5 e 12 o hidróxido de cromo precipita e por causa de seu baixo produto de solubilidade ($2,9 \times 10^{-29}$) não há Cr (III) disponível e assim nenhuma oxidação de cromo irá ocorrer. Em valores de pH superiores a 12 o íon cromato solúvel

é formado, e se o manganês estiver presente, pode ocorrer a oxidação do cromo ao estado hexavalente. Um dos grandes problemas é que o manganês é facilmente encontrado em muitos tipos de solo, assim, caso o rejeito contendo cromo seja descartado sem o devido tratamento, a oxidação para o seu estado hexavalente poderá ocorrer [43, 46]. Essas informações aliadas ao fato de muitos curtumes praticarem o descarte clandestino de seus resíduos fazem o estudo de vias alternativas e mais baratas para o tratamento desses resíduos [40].

O couro curtido ao cromo, que representa 90% do couro do mundo, recebe o nome de *wet blue* e apresenta rapidez no processo de curtimento e boa resistência e maleabilidade. Outro processo utilizado é o curtimento vegetal a base de taninos naturais, que é um elemento muito comum na natureza, podendo ser encontrado em diversas partes de alguns tipos de vegetais como na casca do carvalho e da mimosa. Porém, o couro proveniente desse processo é menos resistente e demanda maior tempo de estabilização, se comparado ao processo de curtimento a cromo. A grande vantagem do curtimento vegetal é que, por tratar-se de um material orgânico natural, ele torna-se de fácil manejo no que se refere à poluição. [40].

3.11 Tratamento e destinação dos resíduos

É preciso que os efluentes industriais que possuam cromo sejam tratados de uma forma específica antes de seu destino final, visando não acontecer a contaminação da água, solo ou ainda do ar, quando esses efluentes são descartados de qualquer forma e sem um tratamento prévio. Esses tratamentos diminuem os prejuízos que os efluentes podem causar ao meio ambiente. Uma significativa remoção percentual acontece nos processos de tratamento dos metais pesados presentes na água [6]. Precipitação química, adsorção, eletrodeposição e trocas iônicas são alguns processos utilizados para o tratamento de efluentes, cada um com vantagens e desvantagens dependendo do efluente e de seus contaminantes. Dentro dos processos citados, a adsorção se destaca como um método promissor para esse propósito [44].

3.12 Adsorção

A adsorção trata-se de um fenômeno no qual acontece a adesão espontânea de moléculas presentes em um fluido (adsorbato) a uma superfície sólida (dito adsorvente). O grau da adsorção é dependente de condições termodinâmicas, da superfície do adsorvente e das interações entre adsorvente e adsorbato [47]. Esse fato se desencadeia, pois existem forças não balanceadas na superfície do sólido que causam a atração das moléculas presentes no fluido em contato com o adsorvente sólido por um tempo determinado [48]. Os fenômenos adsorptivos são classificados quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A chamada adsorção química é denominada dessa forma, pois neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, o que leva as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável. Já a adsorção física trata-se de um fenômeno reversível onde é observada normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são baixas e atingem rapidamente o equilíbrio [48]. A tabela 5 apresenta de forma simplificada alguns conceitos

Tabela 5 - Definições sobre adsorção

Adsorção	Processo de enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial.
Adsorbato	Substância em estado adsorvido.
Adsorptivo	Nome dado ao adsorbato quando na fase fluida.
Adsorvente	Material sólido no qual a adsorção ocorre.
Quimissorção	Adsorção envolvendo ligação química.
Fisissorção	Adsorção sem ligação química, resultante de forças de Van der Waals.

FONTE: [48]

A adsorção é vista como um método alternativo para a remoção de íons metálicos de efluentes industriais, pois possui facilidade de operação e elevada eficiência em

relação aos métodos convencionais, que são de custo mais elevado ou de maior complexidade de operação [49].

O estudo do processo de adsorção pode ser de difícil execução, visto que para um melhor dimensionamento e compreensão estudos devem ser elaborados visando elucidar os fatores mais relevantes no processo, como por exemplo, parâmetros de capacidade, velocidade e mecanismos de adsorção, o pH do sistema e a temperatura [47]. Por esse motivo, cada vez mais autores vem executando pesquisas do processo de adsorção de íons metálico através de planejamentos experimentais fatoriais [50] e para modelos de isotermas e cinéticos [51].

3.12.1 Cinética de adsorção

Tais estudos cercam a relação da sujeição da eficiência de adsorção com o tempo de agitação. A concentração do contaminante que continua em solução diminui com o tempo e, em certo ponto, chega a um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do poluente da solução. Neste ponto a quantidade do contaminante que está sendo adsorvida pelo adsorvente está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de poluente que está desorvendo. O tempo necessário para que seja atingido este estado é denominado tempo de equilíbrio e a quantidade de contaminante adsorvida neste tempo retrata a capacidade de adsorção máxima do contaminante pelo adsorvente sob essas condições de operação particulares. Os estudos cinéticos são significativos na determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, no exame das velocidades que podem ser usadas para desenvolver modelos e no entendimento dos processos que influenciam a remoção dos solutos. No processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto é caracterizada por transferência de massa externa ou difusão intrapartícula ou ambos. A dinâmica de adsorção pode ser escrita por três etapas consecutivas [48]:

I. Transporte do soluto no seio da solução através do filme líquido para a superfície exterior do adsorvente;

II. Difusão do soluto dentro do poro do adsorvente e mecanismo de difusão intrapartícula;

III. Adsorção do soluto nas superfícies interiores dos poros e espaços capilares do adsorvente;

A última etapa é considerada uma reação de equilíbrio e assume-se que a velocidade da reação é tão rápida que pode ser negligenciada. A velocidade final do processo de adsorção irá ser controlada pela etapa mais lenta, isto é, a etapa determinante da velocidade. A natureza da etapa determinante da velocidade no processo descontínuo pode ser determinada pelas propriedades do soluto com o adsorvente. As velocidades de adsorção são usualmente encontradas pelo estudo da mudança na concentração do adsorvato com o adsorvente em função do tempo [49].

Previamente vários pesquisadores usaram modelos cinéticos diferentes para prever o mecanismo envolvido no processo de adsorção. Existe mais de 25 modelos desenvolvidos e disponibilizados na literatura, cada um baseado em considerações teóricas e experimentais específicas, e, portanto com suas próprias limitações. Destes modelos, as cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem de Lagergren, difusão intrapartícula e Avrami para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato. A aplicabilidade destes modelos é evidenciada quando os dados experimentais obedecem ao modelo utilizado [52].

3.12.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudoprimeira ordem dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido [53]. Ele assumiu que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A Equação 1 (cinética de Lagergren) é a mais usada para a adsorção de um adsorvato de uma solução aquosa [54]. A forma não-linear da equação geral é expressa como:

$$qt = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (1)$$

Onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio (mg g^{-1}) e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log_{10}(q_e - q_t)$ versus t .

O ajuste da equação aos dados experimentais exige que a capacidade de adsorção no equilíbrio q_e seja conhecida. Em muitos casos, q_e é desconhecido e a adsorção tende a ficar imensuravelmente lenta, a quantidade adsorvida ainda é significativamente menor que a quantidade em equilíbrio. Além do mais, na maioria dos casos a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem à faixa inteira de tempo de contato e é geralmente aplicável nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção [54].

3.12.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Os dados cinéticos também podem ser analisados usando as cinéticas de pseudo-segunda ordem, onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio [55]. O modelo não-linear de pseudo-segunda-ordem está representado pela Equação 2:

$$qt = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (2)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg min), q_e e q são as quantidades da substância adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min). A partir das retas do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes k_2 (g/mg min) e q_e (mg g^{-1}) podem ser calculados. Ao contrário do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem, não há necessidade do conhecimento de algum parâmetro prévio e este modelo prevê o comportamento sobre o período completo da adsorção e está de acordo com um mecanismo de adsorção responsável pela etapa controladora da velocidade [54].

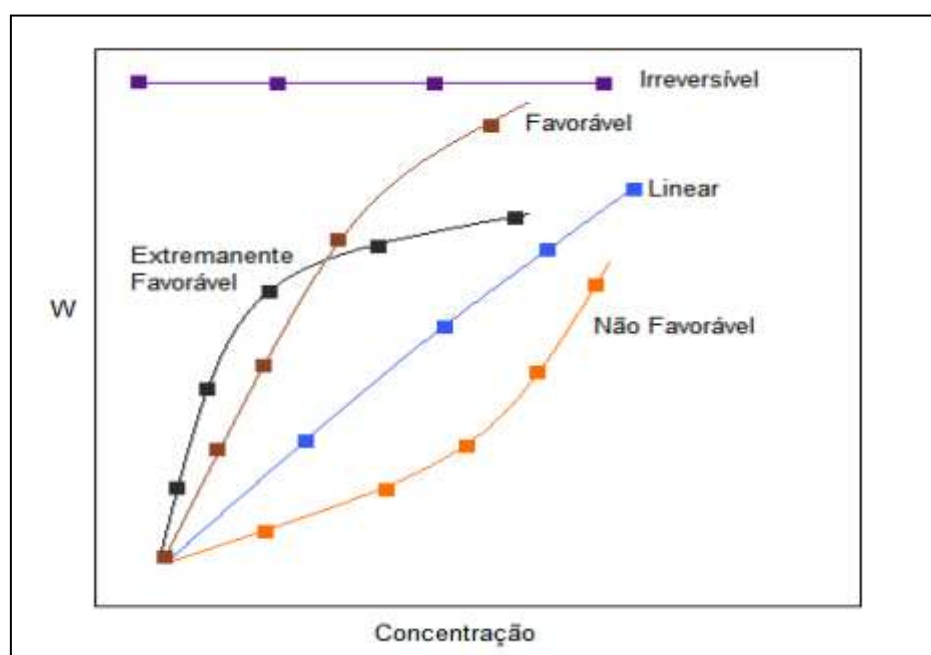
A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h (mg/g min), para $t \rightarrow 0$, como segue na Equação 3:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

3.12.2 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio [56]. As isotermas são requisitos básicos para descrever um sistema de adsorção, elas expressam a relação entre a quantidade de adsorvato (mg) removido por unidade de massa do adsorvente (g) em uma temperatura constante. Embora algumas tentativas tenham sido feitas, para estimar teoricamente os dados de equilíbrio de adsorção, a determinação experimental das isotermas é, ainda, um passo fundamental em qualquer estudo para um novo sistema adsorvato/adsorvente. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações com o adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a centrifugação pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (q_e em mg g^{-1}). Os gráficos q_e versus C_e assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, conforme figura 6, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção [57]

Figura 6 – Classificação das isotermas de adsorção



FONTE: [57].

A isoterma linear é uma característica de superfícies de adsorventes bastante homogêneas e normalmente ocorre em baixas concentrações da solução. A isoterma favorável ocorre frequentemente e a desfavorável é típica de superfícies heterogêneas. A isoterma irreversível, caracterizada por um aumento inicial muito abrupto, traduz uma elevada afinidade do adsorvente para o soluto [58]. Existem vários modelos publicados em literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Os modelos Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente usados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes [59].

3.12.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir assume adsorção em monocamada em uma superfície contendo um número finito de sítios de adsorção, utilizando estratégias uniformes de adsorção com nenhuma transmigração da adsorção no plano da superfície [60]. A forma mais comum da equação de Langmuir é dada pela Equação 4:

$$x/m = K_L \cdot C \cdot b_L / 1 + K_L \cdot C \quad (4)$$

Em que x/m é a massa de soluto por unidade de massa do adsorvente, K_L é a constante relacionada à energia de ligação soluto-superfície adsorvente, C é a concentração de equilíbrio do soluto e b_L é a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida, o que ocorre após a formação de uma camada monomolecular completa [61].

O ajuste dos resultados experimentais de adsorção à equação de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação além de constituir um procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos apenas são válidos para as condições nas quais o experimento foi desenvolvido [62]. Mesmo assim, ela tem sido utilizada por muitos pesquisadores para estimar a capacidade de adsorção de vários solutos, principalmente dos menos estudados, como o boro [63].

3.12.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever sistemas com superfícies heterogêneas. Em muitos casos fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir, sendo que o calor de adsorção depende da concentração na fase sólida. A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry

em concentrações próximas a e sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado [54].

A forma mais comum da equação de Freundlich é dada pela Equação 5:

$$x/m = K_F \cdot C_F^{b_F} \quad (5)$$

Em que K_F e b_F são constantes empíricas, e os outros termos são os mesmos da equação de Langmuir. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. 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 [61].

3.13 Técnicas utilizadas

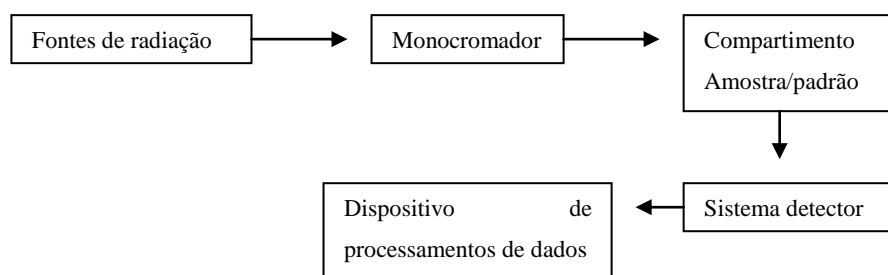
3.13.1 Espectrofotometria de absorção (UV/VIS)

A espectrofotometria de absorção na região do visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. É aplicada principalmente para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos e suas concentrações [64].

Espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, segundo o dado. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por ele [64].

A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer. Quando a região espectral usada é a ultravioleta/visível, são necessários componentes óticos de quartzo e detectores altamente sensíveis capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que atua o instrumento. Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções, detectores e indicadores de sinal. A figura 7 mostra um esquema dos componentes principais de um espectrofotômetro [65].

Figura 7 – Componentes principais de um espectrofotômetro.



FONTE: [65]

3.13.2 Espectroscopia de fluorescência de raio-X (FRX)

Pelo menos três razões justificam a aplicabilidade da espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX): I) Trata-se de uma técnica elementar, que permite a identificação dos materiais componentes de um objeto, como também o estudo de sua proveniência e tecnologias de fabricação; II) Não é destrutiva, prestando-se à análise de objetos únicos e de grande relevância artística; III) Adequa-se à instrumentação portátil, o que possibilita seu emprego no interior de museus e de laboratórios de restauro para análise de obras de difícil locomoção, por serem frágeis ou de grandes proporções [66].

Os princípios físicos da fluorescência X são simples e bem conhecidos: é possível induzir transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada (raios X e raios gama). Essas transições podem resultar na emissão de radiações X de energia característica que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua abundância. Mais especificamente, neste processo a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada mediante uma prévia calibragem [67].

3.13.3 Espectrometria de absorção atômica por chama (EAA)

A espectrometria de absorção atômica é uma das mais utilizadas na determinação de elementos que estão presentes numa variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas, em suspensão, e até mesmo gasosas, podendo estar associada a

sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação. O método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução qualquer (embora possam ser usadas amostras sólidas), usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons. Os elétrons ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma fonte de energia, que pode ser a chama de um gás e um comburente, como o acetileno a 3.000 °C, no caso da espectrometria de absorção atômica de chama, devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem. [68].

3.13.4 Difração de raio-X (DRX)

Difração de raios X é um fenômeno no qual os átomos de um cristal, em virtude de seu espaçamento uniforme, causam um padrão de interferência das ondas presentes em um feixe incidente de raio X. É uma técnica usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, na qual os átomos cristalinos fazem com que um feixe de raios X incidentes difrate em muitas direções específicas. Medindo os ângulos e as intensidades dos feixes difratados, um cristalógrafo pode produzir uma imagem tridimensional da densidade de elétrons dentro do cristal. A partir desta densidade de elétrons, as posições médias dos átomos no cristal podem ser determinadas, bem como suas ligações químicas, sua desordem e várias outras informações. O espalhamento e a consequente difração de raio-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raio-X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia (é o chamado Efeito Compton). A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo) [69].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

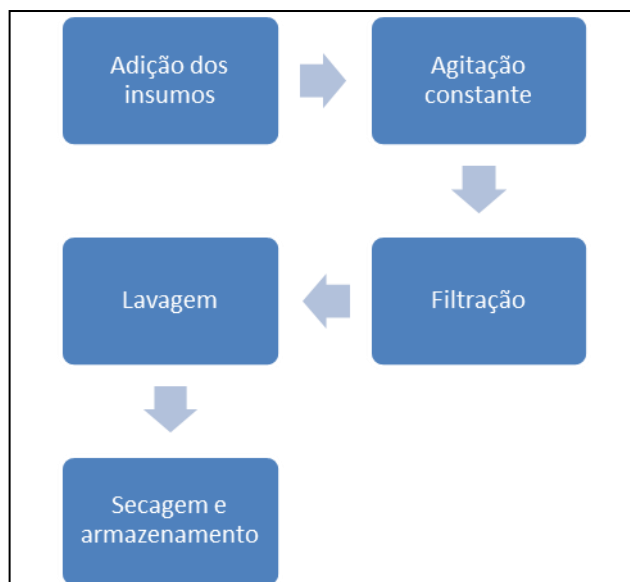
4.1 Parte Experimental

A parte experimental do presente trabalho foi realizada no laboratório de química orgânica do Centro Universitário Una e no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

4.2 Síntese da argila organofílica

Para a etapa de organofilização, utilizou-se bentonita sódica natural ($O_2Al_3SiO_2H_2O$) com 98% de pureza, de cor creme clara, fornecida em pó, pela Bentonisa do Nordeste, localizada no município de Boa Vista/PB e brometo de cetiltrimetilamônio (Cetremide) – $CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$ – teor de 98%, da marca Neon utilizando a metodologia adaptada de LEITE *et. al.*, 2008 [70].

Inicialmente foram aquecidos 1600 mL de água destilada a, aproximadamente, 80 ± 5 °C, em um aquecedor Biomixer 7811W-1. Em seguida, 32 g de argila e 9,8 g de sal quaternário de amônio (Cetremide) foram adicionados à água em um Jar Test ethik 218-LDB com uma rotação do agitador constante de 200 RPM, sendo esta mantida por 90 minutos após a adição dos insumos. Após o processo o sistema permaneceu em repouso por 48 horas à temperatura ambiente, sendo, então, filtrado em Funil de Buchner e lavado com, aproximadamente, 2000 mL de água destilada, de modo a remover todo o excesso de sal. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa, inicialmente a uma temperatura de 50 ± 5 °C e, após 48 horas, a uma temperatura de 70 ± 5 °C, por mais 6 horas. Finalmente, a argila foi desagregada em almofariz e passada em peneira ABNT 270, de diâmetro equivalente a 0,053 mm. Por fim, a argila foi armazenada em local sem a presença de umidade. A figura 8 mostra de forma simplificada o processo de organofilização da bentonita.

Figura 8: Esquema do processo de organofilização da bentonita

4.3 Caracterização da argila

Foi realizada a análise química das amostras através do método de espectrometria de fluorescência de raio X (FRX) em um espectrômetro de raio X Panalytical Axios Max, com tubo de ródio. A amostra foi preparada através do processo de fusão de uma pérola com tetraborato de lítio para que posteriormente fosse realizada a leitura no equipamento. As amostras de argila foram preparadas utilizando tetraborato de lítio, nas diluições 1:4, 1:6 e 1:8 (g de amostra: g de fundente). Para realização do processo foi utilizada máquina de fusão automática modelo Eagon 2 da Panalytical em temperatura de trabalho de 1050 °C. Foram detectadas através de um espectrômetro de absorção atômica por chama (Thermo Scientific, ICE 3000) possíveis contaminações por Pb, Cd, Zn, Cr e As, com a preparação das amostras seguindo o padrão normal do procedimento de abertura de argilominerais [71]. Foi analisada também a composição mineralógica, utilizando a difração de raio X (DRX) em difratômetro Shimadzu, XRD-6000 através de radiação $\text{CuK}\alpha$, com 2θ variando de 3° a 80° nas seguintes condições: potencial de 25,0 kV, corrente de 25,0 mA, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e passo de leitura de $0,02^\circ$.

4.4 Preparação da solução padrão

A solução padrão de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 1000 mg.L^{-1} , foi preparada pela dissolução de 2,8290 g de $K_2Cr_2O_7$ em água deionizada utilizando um balão volumétrico de 1000 mL. Foram preparados 4 L da solução padrão. A escolha do dicromato de potássio para o preparo da solução padrão se deu devido ao fato da presença de cromo VI na composição do mesmo. A solução com concentração de 5 mg.L^{-1} de dicromato de potássio foi preparada por diluição.

4.5 Aplicação da argila organofílica

Os estudos de adsorção utilizando a argila organofílica como adsorvente para a remoção do cromo foram realizados utilizando o processo de adsorção em batelada. Água destilada foi utilizada durante todo o processo.

Após a diluição da solução padrão, foi obtida uma solução de dicromato de potássio de concentração de 5 mg.L^{-1} . A escolha do valor da concentração da solução padrão se deu devido ao fato da análise ser realizado em um espectrofotômetro (UV/VIS), e assim o equipamento conseguir realizar as leituras sem problemas. Foram separados 4 alíquotas de 1 L cada dessa solução, que foram adicionadas cada uma em um determinado vaso do Jar Test.

Foi fixada uma massa de argila organofílica de 0,5 mg para ser utilizada como adsorvente em cada um dos vasos do Jar Test. A escolha do valor da massa da argila se deu devido a testes anteriores envolvendo diferentes valores de massas, onde a massa de 0,5 mg resultou na maior remoção de cromo [72]. Após a adição da argila nos vasos contendo a solução de dicromato de potássio, o Jar Tes foi iniciado com uma rotação do agitador constante de 200 RPM, agitação essa que obteve melhor resultado de adsorção em testes anteriores com diferentes gradientes de rotação.

Para os testes da influência do pH, soluções de hidróxido de sódio (NaOH 0,1M) e ácido clorídrico (HCl 0,1 M) e um pHmetro Lutron modelo PH-221 previamente calibrado foram utilizados para os ajustes do pH. Os ajustes do pH foram realizados já nos vasos do Jar Test. Foram determinadas 4 valores de pH, de forma a abranger a faixa ácida e alcalina: 2, 4, 6, 8 e 10.

A agitação no Jar Test foi mantida durante 1,5 horas. Testes anteriores com diferentes tempos de agitação mostraram que tempos de agitação superiores a 1,5 horas

não alteravam no % remoção e cromo [73]. Após esse procedimento os vasos foram mantidos em repouso por 12 horas para que houvesse a decantação da argila.

Foram retiradas alíquotas de 100 mL de cada um dos vasos do Jar Test. As soluções foram filtradas em Funil de Buchner e acondicionadas para que posteriormente fossem analisadas pelo espectrofotômetro de absorção (UV/VIS).

As amostras foram analisadas para teor de cromo através de espectrofotometria de absorção (UV/VIS), em um espectrofotômetro (UV/VIS) da marca Biospectro, modelo SP-220, em um comprimento de onda de 357,9 nm, em operação no laboratório de química orgânica do Centro Universitário Una. Para determinação da concentração de cromo, utilizaram-se análises de absorbância. A calibração foi realizada com 7 padrões com diferentes concentrações da solução padrão (incluindo o branco). Posteriormente, foram realizadas, em duplicata, as leituras das amostras. Para isso, coletaram-se 5 ml das amostras tratadas em diferentes faixas de pH e realizou-se, então, a leitura de absorbância em cubetas de quartzo. A partir da curva de calibração, foi possível determinar a concentração de óleo nas amostras. A remoção (R) de cromo foi calculada através da Equação 6:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_f} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde C_i representa a concentração inicial de cromo na solução e C_f representa a concentração final.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise da remoção de cromo

Os resultados da análise de remoção de cromo realizados através do espectrofotômetro UV/VIS mostraram que a aplicação da argila organofílica foi capaz de remover cromo (VI) da solução. A tabela 6 mostra os resultados obtidos para cada valor de pH. É importante ressaltar que cada ponto representa a média da duplicata de ensaios onde o erro foi menor que 5% e o desvio padrão de 0,50.

Tabela 6: Efeito do pH na remoção de cromo

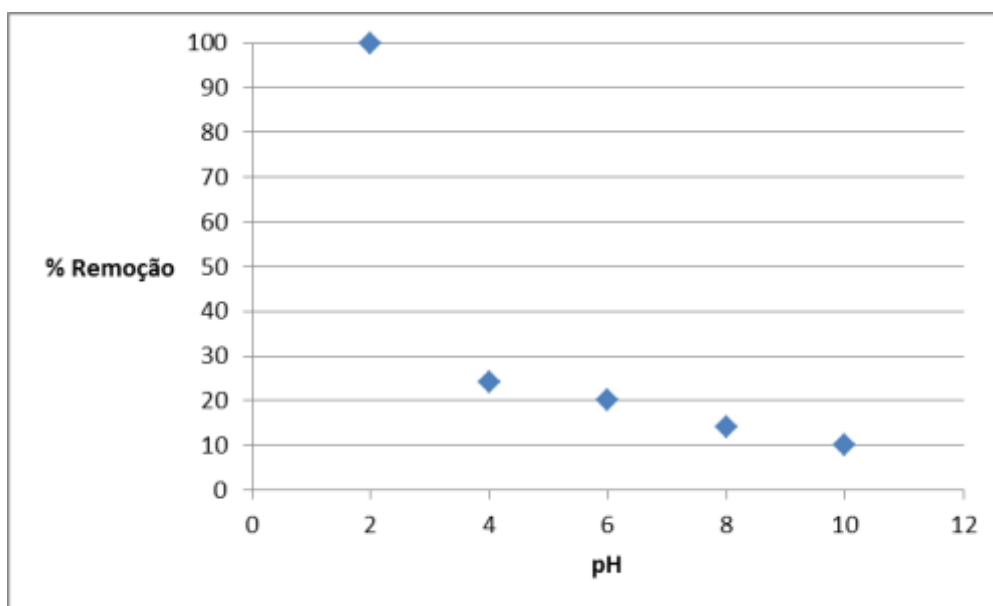
pH	Concentração final (mg.L ⁻¹) (n=2)	%Remoção
2	0,00	100
4	3,80	24
6	4,00	20
8	4,30	14

Concentração inicial: 5 mg.L⁻¹. Limite de detecção=0,19 mg/L

A tabela 6 mostra a diminuição da remoção de cromo com o aumento do pH do sistema. É visto ainda que quando o pH=2 a remoção foi de máxima. Isso aconteceu em virtude da presença de ânions que favorecem a adsorção na superfície da argila organofílica. Segundo (JUNG *et. al*, 2013) esse acontecimento é atribuído devido ao fato da superfície do adsorvente ser carregada positivamente, assim, atraindo ânions e repelindo cátions ou outras partículas catiônicas presentes na solução. Para cromo hexavalente, cromato de hidrogênio (HCrO₄⁻) e dicromato (Cr₂O₇⁻²), são os íons predominantes em soluções ácidas, enquanto que cromato (CrO₄⁻²) prevalece sob condições alcalinas, dependendo do estado de oxidação e da concentração e do respectivo pH do sistema. Outra hipótese para que a remoção não tenha acontecido de forma eficiente quando o pH foi alcalino é a presença de SiO₂ na estrutura da argila. Quando em pH alcalino, há mudança na estrutura do Si, ficando amorfa, o que interfere no processo de adsorção.

A figura 9 apresenta um gráfico onde é possível visualizar a variação da remoção de acordo com o pH, de acordo com os dados contidos na tabela 6.

Figura 9: Remoção de cromo em função do pH na aplicação da argila organofílica.



Os dados mostram a diminuição da eficiência de remoção e aumento da concentração residual de cromo da solução aquosa com a elevação do pH. É possível verificar que a adsorção em meio ácido é mais eficaz quando em meio alcalino, visto que o % de remoção é diminuído quando o pH aumenta.

Como o pH do rejeito das curtidoras de couro possuem um caráter alcalino, seria necessário realizar um ajuste de pH, o tornando ácido, o que deve ser testado visando confirmar a estabilidade do efluente após tal ajuste. É de grande importância também ressaltar a competitividade entre os elementos quando são adsorvidos. Visto que a composição do rejeito dos curtumes possui outros elementos, mesmo que em quantidade muito inferiores ao cromo, a presença desses elementos pode interferir na eficiência da remoção apresentada neste trabalho [47].

É importante ressaltar que anteriormente testes apontaram para o melhor tempo de agitação e melhor massa de argila a ser utilizada. A tabela 7 apresenta os resultados obtidos através do espectrofotômetro UV/VIS. Diferentes massas de argila organofílica foram utilizadas, a uma temperatura constante de 70°C. As análises foram realizadas em triplicata, o erro foi menor que 5% e o desvio padrão foi de 0,61 mg.L⁻¹.

Tabela 7 – Concentração de cromo (VI) após aplicação de diferentes massas de argila organofílica (n=3)

Massa de argila (mg)	Concentração de cromo (VI) (mg.L⁻¹)
0,2	4,51
0,3	4,02
0,4	3,78
0,5	3,50
0,6	3,65

Concentração inicial: 5 mg/L [72]

Através desses resultados foi possível observar a maior remoção de cromo (VI) quando a massa de argila organofílica foi de 0,5 mg, justificando assim a sua escolha para aplicação neste trabalho. Quando a massa foi de 0,6 mg, a remoção apresentou um decréscimo, o que mostra que, possivelmente, para a concentração utilizada de dicromato de potássio, essa massa apresentou um estado de saturação do processo de adsorção do contaminante. Outros testes, com massas superiores a 5 mg devem ser feitos para confirmar essa informação.

Foram também realizados testes a fim de encontrar um melhor tempo de agitação no JarTest. Foram submetidas 4 amostras a agitação em diferentes tempos no JarTest: 60 minutos, 90 minutos, 120 minutos e 150 minutos. A massa de argila utilizada foi fixada em 0,5 mg. A tabela 8 mostra os resultados apresentados. As análises foram realizadas por um espectrômetro UV/VIS, em triplicata, com erro menor a 5% e desvio padrão de 0,45 mg.L⁻¹.

Tabela 8 – Aplicação de argila organofílica em diferentes tempos de agitação no JarTest (n=3)

Tempo de agitação (min)	Concentração de cromo (VI) (mg.L)
60	3,85
90	3,05
120	3,14
150	3,20

Concentração inicial: 5 mg.L⁻¹. [73]

A partir dos resultados apresentados, é visto que tempos superiores a 90 minutos de agitação não trouxeram resultados significativos para a remoção de Cr (VI), sendo por esse motivo escolhido para este trabalho o tempo de agitação de 90 minutos.

5.2 Análise química

O resultado da análise química da bentonita sódica e da argila organofílica, realizada através do método de fluorescência de raios X (FRX), pode ser observado na tabela 9. O desvio padrão é de 0,60 (% em massa) e o erro é menor que 5%.

Tabela 9: Análise química (% em massa) da bentonita sódica e argila organofílica através do método de fluorescência de raios X (FRX).

Óxido	% encontrada na bentonita sódica	% encontrada na bentonita organofilizada
Perda ao rubro	18,03	29,77
MgO	3,40	3,20
Al₂O₃	19,04	16,60
Fe₂O₃	4,90	3,20
K₂O₃	0,40	0,45
Na₂O	2,50	-
Br	-	1,06
SiO₂	50,70	43,40

n=3. Limite de Detecção=0,58 (% em massa)

A perda ao rubro configura a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos. Para as amostras em estudo, os teores de perda ao rubro apresentam valores de 18,03% para a argila bentonítica sódica e de 29,77 para a argila organofilizada com Cetremide.

A maior perda ao rubro exibida pelas argilas organofilizadas aponta uma evidência indireta que o sal quaternário de amônio foi agregado na estrutura das argilas e, portanto, que as argilas organofílicas foram obtidas. O maior valor foi da argila organofilizada, o que mostra que esta argila possui maior umidade e maior quantidade de componentes voláteis, como hidroxilas, matéria orgânica ou mesmo carbonatos.

Através da tabela 9, pode-se comprovar a presença de elementos específicos de argila esmectítica, como sílica (SiO₂), que apresentou 50,70% da composição antes da organofilização e 43,40 após, e alumina (Al₂O₃), que apresentou 19,04 da composição antes da organofilização e 16,60% após, que com a adição dos sais orgânicos na

superfície da argila apresentou teores diferenciados. Para a argila organofilizada com Cetremide, verifica-se a ausência do sódio (Na_2O) presente na argila bentonítica sódica (2,50%) e a presença do bromo (1,06%), evidenciando a troca catiônica. Porém, pode-se atribuir à quantidade ainda encontrada de Bromo na argila organofilizada com cetremide a um processo não efetivo de lavagem da argila. Foi possível observar ainda a presença de elementos característicos de argila do grupo da esmectita, representados, por óxidos de ferro (Fe_2O_3) compondo 4,90% antes da organofilização e 3,20% após e potássio (K_2O), compondo 0,40% antes da organofilização e 0,45% após.

5.3 VERIFICAÇÃO DE POSSÍVEIS CONTAMINAÇÕES

As análises por espectrometria de absorção atômica não identificaram contaminação por Cd, Zn, Cr, Pb e As em nenhuma das amostras, conforme tabela 10. As análises foram realizadas em triplicata, com desvio padrão de 0,2 mg/kg. O erro é menor que 5%.

Tabela 10 – Possíveis contaminações da argila bentonita sódica determinadas pelo método de espectrometria de absorção atômica

Elemento	Concentração (mg/kg)
Cd	< Limite de detecção
Zn	< Limite de detecção
Cr	< Limite de detecção
Pb	< Limite de detecção
As	< Limite de detecção

L.D.=0,4 mg/kg

5.4 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

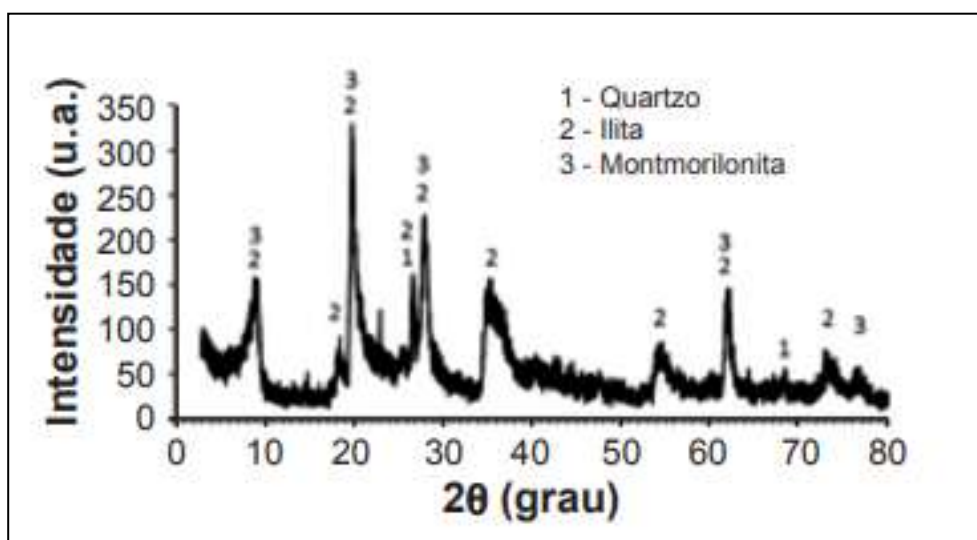
O difratograma de raio X para a amostra de bentonita sódica encontra-se na figura 9. Foi detectado que a bentonita é constituída por montmorilonita (JCPDS 13-0135), illita (JCPDS 29-1496) e quartzo (JCPDS 46-1045). Esse resultado já era o esperado, visto que as argilas bentonitas consistem principalmente de montmorillonita (60 a 80%) podendo conter outras argilas em maior ou menor

proporção, como por exemplo, a illita, quartzo e caulinita. O espaçamento basal, calculado através da Equação 7, foi de 9,73 Å.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Lei de Bragg)} \quad (7)$$

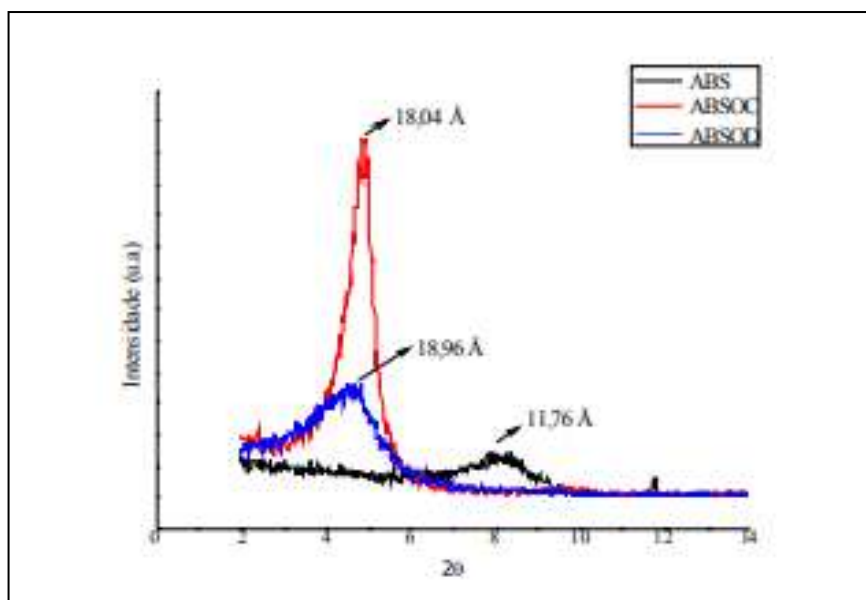
Onde, n é um número natural, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência.

Figura 10: Difratoograma de raios X para a bentonita sódica.



A figura 11 apresenta os difratogramas de raios X da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD), obtidos através de [54]. As análises com DRX na argila organofílica utilizada neste trabalho não foi possível devido a indisponibilidade do equipamento.

Figura 11: Difratomogramas de raio X da argila bentonítica sódica (ABS) e da argila organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide (ABSOC) e Dodigen (ABSOD).



FONTE: [54]

A partir da análise da figura 11, e feita a comparação com a reflexão da montmorilonita obtida no difratograma de raio X para a bentonita sódica mostrada na figura 10, vemos que com a organofilização da bentonita sódica com o Cetremide, que é o caso deste trabalho, há um deslocamento dos picos para ângulos menores, o que mostra que houve uma expansão da distância interplanar basal. Essa asserção pode ser evidenciada através dos difratogramas relativos às argilas organofílicas, como observado na figura 11, onde é visto que para a argila organofilizada através do sal Cetremide ocorre um aumento na distância basal para 18,04 Å. Como apresentado anteriormente, neste trabalho, o difratograma mostrou uma distância basal de 9,73 Å para a bentonita sódica utilizada para a organofilização. Esses resultados, juntamente com a comparação realizada, mostra a efetiva intercalação das moléculas do sal orgânico entre as camadas de argila. Outros trabalhos também obtiveram resultados semelhantes, como é o caso de [46] e [47].

6 CONCLUSÕES

Os dados obtidos no presente estudo permitiram evidenciar que o pH é determinante para avaliar a capacidade da argila organofílica em adsorver o Cr (VI) em soluções aquosas. Para as condições testadas de tempo de agitação de 90 minutos, concentração inicial de 5 mg.L^{-1} de Cr (VI) e massa de argila organofílica de 0,5 mg, o melhor resultado foi obtido em $\text{pH}=2$, onde a remoção obteve seu valor máximo de eficiência. Conclui-se que esta técnica é interessante para aplicação em tratamento de efluentes de galvanoplastias, pois os efluentes gerados neste tipo de processo são ácidos, sendo assim não necessitaria de grandes gastos com produtos químicos para o ajuste de pH. No caso dos efluentes de curtidoras de couro, onde o pH do rejeito está na faixa alcalina, o processo também se mostra interessante, visto que os gastos para a correção do pH não seriam grandes.

Economicamente falando, a técnica apresentada possui um custo menor de operação do que outras técnicas utilizadas, como precipitação química, eletrodeposição e trocas iônicas. Com a finalidade de diminuir o passivo ambiental gerado por indústrias geradoras de efluentes contaminados com cromo, a adsorção surge como alternativa promissora aos processos convencionalmente aplicados ao tratamento de efluentes. Esta nova alternativa traz como vantagem menor tempo de residência ao processo, menor custo operacional e maior facilidade de operação, aliados índices de remoção de cromo satisfatórios [44].

Por meio da técnica de difração de raios-x (DRX), caso fosse também realizada na argila após adição do sal quaternário de amônio, seria possível confirmar a obtenção do material organofílico, uma vez que a argila bentonítica sódica inicialmente apresentou distância interlamelar de $9,73 \text{ \AA}$, e quando colocada em contato com o Cetremide essa distância expandiu para $18,04 \text{ \AA}$, de acordo com a comparação realizada com os resultados de [54], indicando dessa forma a efetiva intercalação do cátion orgânico.

Os ensaios realizados para verificar a composição química e mineralógica da argila bentonita sódica foram importantes para uma maior compreensão do mineral escolhido e utilizado como adsorvente no processo. A evidência da incorporação dos sais quaternários de amônio na estrutura da argila foi verificada por análise química.

7 TRABALHOS FUTUROS

Variações em outros fatores que influenciam no processo de adsorção e também a análise da argila após sua organofilização são sugestões a serem realizadas em futuros trabalhos, assim como a aplicação da argila com o objetivo de remover diferentes contaminantes.

O aprimoramento da metodologia e outras alterações na estrutura química da argila também podem ser estudadas a fim de deixar o processo mais eficiente.

É interessante também um estudo mais complexo da cinética de adsorção, construindo um modelo de adsorção que melhor se adeque ao processo.

A especiação do cromo adsorvido também é algo que pode ser desenvolvido em trabalhos futuros, para assim confirmar a remoção do contaminante de interesse, que nesse caso seria o Cr (VI).

Testes envolvendo uma solução sintética com a composição química compatível com a do rejeito, caso não seja possível realizar os testes no próprio rejeito, também seria uma forma interessante de mostrar que outros elementos podem interferir na eficiência do processo de adsorção, visto que há uma competição entre esses elementos quando estão sendo adsorvidos.

8 REFERÊNCIAS

- [1] JORDÃO, C. P.; DA SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W.; **Nova Química**. 22, 47. 1999.
- [2] AQUIM, P. M. de; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. C. **Análise dos efluentes gerados no processo de ribeira e curtimento da indústria do couro**. In: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2004. Disponível em: <<http://www.ppgeq.ufrgs.br/projetos/curtumes/Arqs/Analiseefluentes.pdf>>. Acesso em: 01/10/2018.
- [3] MARTINES, A.M. et al. **Ammonia volatilization in soil treated with tannery sludge**. Bioresource Technology. Universidade de São Paulo, 2010.
- [4] CÂMARA, R. P. de B.; GONÇALVES FILHO, E. V. **Análise dos custos ambientais da indústria de couro sob a ótica da eco eficiência**. Custos e @gronegocio on-line, n.1, p. 87-100, Jan./Jun.2007. Disponível em: <<http://www.custoseagronegocioonline.com.br/numero1v3/custos%20ambientais.pdf>>. Acesso em: 01/10/2018.
- [5] MAEDA, E. E. **Diagnóstico da Gestão de Resíduos Sólidos nos municípios do Estado de São Paulo, a partir dos Planos Municipais de Gestão Integrada**. Universidade de São Paulo, 2013.
- [6] **Norma Brasileira Associação Brasileira de Normas Técnicas 10004/2004**. Disponível em: <http://www.ccs.ufrj.br/images/biosseguranca/CLASSIFICACAO_DE_RESIDUOS_SOLIDOS_NBR_10004_ABNT.pdf>. Acesso em: 01/10/2018.
- [7] CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M.G.F. **Síntese, caracterização estrutural e aplicação de argila organofílica na remoção de óleo lubrificante e óleo diesel no processo de adsorção em sistema de banho finito**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. São Paulo: Guarujá, 27 a 30 de abril de 2014.
- [8] JONES, T. G. J.; HUGHES, T. L. **Suspensions: fundamentals and applications in the petroleum industry**. American Chemical Society. Washington, 1996.
- [9] SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgar. Blucher, 3v. 1989-1992, 1089p.
- [10] BRANCO, P. M.. **Dicionário de Mineralogia e Gemologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 608 p. il.
- [11] WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution**. Journal of Sanitary Engineering Division ASCE. v. 89, n. 2, p. 31-60, mar./abr. 1963. Disponível em: . Acesso em: 2 set. 2018.

- [12] ABER, S.; SALARI D.; PARSA, M. R. **Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment.** Chemical Engineering Journal 162 (2010) 127–134.
- [13] GUERRA, D. L.; SANTOS, M. R. M. C. and AIROLDI, C. **Mercury adsorption on natural and organofunctionalized smectites - thermodynamics of cation removal.** Journal of Brazilian Chemical Society, v.20, n.4, p.594-603, 2009.
- [14] NETO, E. T.; NETO, A. A. T. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** Revista Química Nova, vol.32, no. 3. São Paulo, 2009.
- [15] LUNA, F. J; SCHUCHARDT, U. **Argilas Pilarizadas – Uma introdução.** Instituto de Química da Universidade de Campinas, 1997.
- [16] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2ª edição, Vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Brasil (1989) 215.
- [17] HARVEY, C. C., LAGALY, G. Conventional applications. In: Bergaya, F., Theng, B. K.G., Lagaly, G. (editors). **Handbook of clay science. Developments in clay science.** Amsterdam: Elsevier; 2006.
- [18] BRINDLEY, G. W. 198. **Order-Disorder in Clay Mineral Structures**, Chapter2. In:Brindley G.W. and Brown, G. Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society, p.125 - 195. London, 1994.
- [19] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas.** Vol1, 2ed. São Paulo:Editora Edgard Bücher Ltda. 408p. 1984.
- [20] SANTOS, P. S.; Santos, H. S. 1989-1992. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2. ed., rev. e ampl. São Paulo: E. Blucher, 3v. 1089p.
- [21] SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas: aplicada as argilas brasileiras - fundamentos.** Sao Paulo: Edgard Blucher/Ed. USP. 1975.
- [22] MELLO, F. de A. *et. al.* **Fertilidade do solo.** São Paulo: Nobel, 1983. 400 p.
- [23] SILVA, T. H. C. **Bentonita.** Sumário Mineral 2013 – DNPM.
- [24] GAINES, R.V., H.C.W. SKINNER, E.E. FOORD, B. MASON, A. ROSENZWEIG, V.T. KING AND E. DOWTY. **Dana's New Mineralogy**, Eighth Edition, New York, John Wiley & Sons, 1819 pp. 1997.
- [25] Deer, W. A; Howie, R. A; Zussman, J. **Minerais constituintes das rochas: uma introdução.** 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 727 p. 2000.
- [26] BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, Elsevier: Amsterdam. 2006.

- [27] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** Revista Cerâmica, vol. 54, p.213-226. 2008.
- [28] VALENZUELA, D. F. R. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas** - 256p. Tese de Doutorado, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP. 1994.
- [29] COSTA, J. M. - **Desenvolvimento de nanoestruturas adsorvente de argilas para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos do tipo betx** – Faculdade Tecnológica SENAI CIMATEC – Salvador 2012.
- [30] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** Cerâmica vol.54 no.330 São Paulo Apr./June 2008.
- [31] SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R.; RODRIGUES, M. G. F.; WIEBECK, H. VALENZUELA, D. F. R. **Uso de Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes Oleosos.** 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.
- [32] FOSTES, M. D. **Studies of Clay Minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite.** Amer. Miner 38, pg. 994, 1953
- [33] SILVA, A. A. **Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, Novembro de 2005.
- [34] SELL, J. L. Preface In: NRC. **The role of chromium in animal nutrition.** 1 ed. Washin, DC: Academic Press, p. v-vi, 1997.
- [35] RUTLAND, F. H. **Enviromental Compatibility of Chromium – Containing Tannery and other Leather Product Waster at Land Disposal Sites.** *Journal of the American Leather Chemists Association*, v. 86, n. 10, p. 364-375, 1991.
- [36] **Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução 357/2005.** Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 01/10/2018.
- [37] AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554p.
- [38] **Centro das indústrias de curtume do Brasil.** Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/cicb>>. Acesso em: 02/10/2018.
- [39] LIGER, I. **Moda em 360°: design, matéria-prima e produção para o mercado global.** São Paulo: SENAC, 2012.

- [40] FERREIRA, E. L. **Pele, Couro, Moda: a matança de animais e o cromo**. In: *Etnobotânica*, 2011. Disponível em: <<http://www.etnobotanica.com/2011/02/pelescouro-moda-matanca-de-animais-e-o.html>>. Acesso em: 03/10/2018.
- [41] FIGUEIREDO, S.; REGINA, S. 2010. **Gestão de negócio: agroindústria de curtume e efluentes**. 2010. Disponível em: <http://www.fae.edu/publicacoes/pdf/IIseminario/.../sistemas_08.pdf> Acesso em: 05/02/2019.
- [42] HOINACKI, E.; MARINA V.; CARLOS, G. – **Manual Básico do Processamento do Couro**. Senai, Porto Alegre, 1994.
- [43] JONES, B. H. **Chromium Recovery Through Incineration of Liquid and Solid Tannery Wastes –“The Ultimate Solution”**. *Journal of American Leather Chemists Association (JALCA)*, Easton, Pa, v. 74, n. 11, p. 395 – 403, Nov. 1979.
- [44] MILACIC, R.; STUPAR, J.; KOZUH, N.; KOROSIN, J.; GLAZER, I. **Fractionation of Crand Determination of Cr (VI) in Blue Shavings**. *Journal of American Leather Chemists Association (JALCA)*, Easton, Pa, v. 87 p. 221 – 232, 1992.
- [45] HEIDEMANN, E. **Depósito e Reciclagem de Materiais Curtidos ao Cromo**. *Revista do Couro, Estância Velha*, v. 18, n. 86, p. 48-50, jun./julh. 1992.
- [46] JAIN, A. K.; GUPTA, V. K.; BHATNAGAR, A.; SUHAS. **Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes**, *J. Hazard. Mater. B101*, p. 31-42. 2003.
- [47] MYER, A. L.; **Thermodynamics of Adsorption; Chemical Thermodynamics for Industry** - Ed. T.M. Letcher, 2004.
- [48] RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons. New York, 1984.
- [49] WAN NGAH, W. S.; TEONG L.C.; HANAFIAH, M. A. K. M., **Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review** *Carbohydrate Polymers*. 1446–1456. 2011.
- [50] AYDIN, Y. A.; AKSOY, N. D., **Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics**. *Chemical Engineering Journal*, 151. 188–194. 2009.
- [51] FUTALAN, C. M.; KAN, C. C.; DALIDA, M. L.; HSIEN, K. J.; PASCUA, C.; **Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite**, *Carbohydrate Polymers* 83. 528–536. 2010.
- [52] KHRAISHEH, M. A. M. *et. al.* **Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on active carbon**. *Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 41*, p. 1651-1657. 1996.
- [53] LAGERGREN, S.; **Handlingar**, 24, 1. 1898.

- [54] HO, Y. S.; MCKAY, G.; **Chem. Eng.** 76, 822. 1998.
- [55] Ho, Y. S. *et. al.* **Environ. Technol.** 17, 71. 1996.
- [56] FALONE, S. Z. ; VIEIRA, E. M. **Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo.** Química Nova, vol. 27, nº 6, 2004. Pág. 849 - 854. Disponível em <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2004/vol27n6/01-AR03093.pdf>>, acesso em 30/01/19.
- [57] RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** John Wiley & Sons, New York. 1984.
- [58] WANKAT, P. C. **Rate-Controlled Separations.** Blackie Academic & Professional, London. 1994.
- [59] PERRICH, J. R. **Activated Carbon Adsorption for Waste Water Treatment.** CRC Press: Boca Raton. 1981.
- [60] LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plan e surfaces of glass, mica and platinum.** Journal of the American Chemical Society, 40, p.1361-1402. 1918.
- [61] BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry.** New York: John Wiley, 329p. 1970.
- [62] SPOSITO, G. **On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation.** Soil Science Society of America Journal, v.46, p.1144-1152, 1982.
- [63] GOLDBERG, S.; GLAUBIG, R. A. **Boron adsorption on California soils.** Soil Science Society of America Journal, v.50, p.1173-1176, 1986.
- [64] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos** 5^a ed., LTC.
- [65] VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C, **Métodos espectroscópicos de análise quantitativa**, editora UFSM.
- [66] HALL, E. T.; SCHWEIZER F.; TOLLER, P.A. **X-ray fluorescence analysis of museum objects: a new instrument.** Archaeometry, [v.] 15, p. 53-78, 1973.
- [67] JENKINS, R.; GOULD; R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry.** 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.
- [68] WELZ, B.; SPERLING, M.; **Atomic Absorption Spectrometry**, 3rd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- [69] SU, Z.; COPPENS, P. **Fatores de Espalhamento Atômico Relativísticos: Relativistic X-ray Elastic Scattering Factors for Neutral Atoms Z = 1-54 from Multiconfiguration Dirac-Fock Wavefunctions in the 0-12Å⁻¹ sinθ/λ Range, and Six-Gaussian Analytical Expressions in the 0-6Å⁻¹ Range.** . Acta Cryst. A53, 749-762. 1997.

[70] LEITE, I. F. *et. al.* **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas.** Revista Cerâmica, vol.54, no. 331. São Paulo, julho/setembro de 2008.

[71] RODRIGUES *et. al.* **Colloids Surf. B: Biointerf.** 103. 2013.

[72] NETO, E. G. D; HEEREN, A.; APARECIDA, M. **Síntese e aplicação de argila organofílica para adsorção de cromo.** Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais. 2018.

[73] NETO, E. G. D; HEEREN, A.; APARECIDA, M. **Síntese e aplicação de argila organofílica em diferentes tempos de agitação para adsorção de cromo.** Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais. 2018.

[74] JUNG *et. al.*. **Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes.** Separation and Purification, v. 106, p. 63-71, 2013.