

Rafael dos Santos Macedo

Influência dos Diferentes Cátions Metálicos
(Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) na Formação do Hidrogel
Bentonita – Poli (vinil álcool)

São José do Rio Preto

2012

RAFAEL DOS SANTOS MACEDO

Influência dos Diferentes Cátions Metálicos (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) na Formação do Hidrogel Bentonita – Poli (vinil álcool)

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química junto ao programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Iêda Aparecida Pastre Fertoni
Professor Assistente Doutor
UNESP - São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. José Paschoal Batistuti.
Professor Doutor
UNESP - Araraquara

Prof^a. Dr^a. Vera Aparecida de Oliveira Tiera.
Professor Assistente Doutor
UNESP - São José do Rio Preto

São José do Rio Preto, 20 de junho de 2012

Macedo, Rafael dos Santos

Influência dos Diferentes Cátions Metálicos (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) na Formação do Hidrogel Bentonita – Poli (vinil álcool). /Rafael dos Santos Macedo – São José do Rio Preto : [s.n.], 2012.

84 f. : 63 il. ; 30 cm.

Orientador: Iêda Aparecida Pastre

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Físico-química. 2. Química de superfície. 3. Adsorção. 4. Hidrogel. 5. Isotermas. I. Pastre, Iêda Aparecida. II. Macedo, Rafael dos Santos. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 544.723.2

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

Dedico este trabalho, primeiramente a minha família, pois sem seu apoio e compreensão nada seria possível. A minha orientadora Iêda A. Pastre Fertonani, pelas horas de dedicação e compreensão.

“A História tem demonstrado que os mais notáveis vencedores normalmente encontraram obstáculos dolorosos antes de triunfarem. Eles venceram porque se recusaram a se tornarem desencorajados por suas derrotas.”

B. C. Forbes

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, por ter me estabelecido a força de vontade necessária para nunca desistir dos meus sonhos, não importando quantos e quais obstáculos estejam em meu caminho.

A minha namorada, Daiane Bernardoni Salles, por ser meu alicerce em momentos difíceis, minha inspiração em todas as situações e um exemplo de perseverança, este trabalho não seria possível sem ela.

A minha família pela compreensão, apoio, momentos de alegria e conselhos valiosos aos quais sem eles não seria a pessoa que sou hoje.

A minha orientadora Prof. Dr^a. Iêda A. Pastre Ferttonani, pelo apoio e compreensão, estabelecendo horas de dedicação para que esta pesquisa fosse desenvolvida. Um agradecimento também especial ao Prof.^o Dr^o Fernando Luis Ferttonani devido aos seus ensinamentos e conhecimentos partilhados.

A Prof.^a Dr^a Lidia Maria de Almeida Plicas, por ser responsável por minha iniciação no mundo acadêmico.

Ao Instituto de química da UNESP Araraquara e ao Prof. Marcelo Kobelnik pelas análises térmicas realizadas. Ao Rafael Frascino Cassaro pelas análises de infravermelho realizadas e por ser um amigo fiel.

A família do laboratório de fotoquímica (Airton, Filipe, Bruno, Leticia, Paulo, Lucas (Joventino), Lucas (presuntinho), Mariana, Vagner, Rafael Nunes e galera da Amazônia) por aturar minhas brincadeiras e proporcionar o melhor ambiente de trabalho possível, com base na união do grupo.

Aos técnicos do laboratório didático de química, Daniele, Claudinei e Liliane pelo socorro em horas inesperadas e sua dedicação ao instituto.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro concedido.

Resumo

No presente trabalho, estudou-se a interação de cátions metálicos (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) com sistemas constituídos por argila, bem como sua interação com PVA para verificar as influências destes cátions na formação de hidrogel. Nos experimentos foi utilizada uma variedade de argila denominada bentonita, composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, previamente fracionada e purificada, e então saturada com cátion sódio. A argila foi caracterizada por métodos de Kjeldahl, análise térmica e infravermelho. Verificou-se a adsorção dos cátions metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) em sistema de fração leve de bentonita a pH 7,0 utilizando-se de modelos matemáticos de isothermas de adsorção (Langmuir, Freundlich e DRK), obtendo correlação satisfatória para os modelos de Freundlich e DRK. Foi realizado estudo cinético do sistema pela variação do tempo de sonicação, obtendo correlação apenas com a equação de pseudo-segunda ordem. Submetendo-se a dispersão da bentonita leve e purificada previamente substituída com os cátions metálicos (2% (m/v)), a interação com a solução de poli (vinil álcool) (2% (m/v)) foi determinada a proporção e influência dos cátions metálicos na formação do hidrogel. Os cátions metálicos Pb^{2+} e Cd^{2+} dificultam a intercalação/esfoliação do PVA nas lamelas da argila, enquanto Ni^{2+} e Cu^{2+} promovem a interação e intercalação do polímero PVA na estrutura da argila contribuindo assim para formação do hidrogel.

Palavras chave: Adsorção, Hidrogel, Isothermas

Abstract

The present work was studied interaction of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) on clay, as well its interaction with PVA to understand the influence of these cations in the formation of hydrogel. In this study was used bentonite clay, that have a predominantly montmorillonite clay mineral. This clay was previously fractioned and purified, and then saturated with sodium cation. The clay was characterized using Kjeldahl method, thermal analysis and infrared analysis. In aqueous solution was submitted adsorption of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) on light fraction of bentonite at pH 7.0, using mathematical models of adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich and DRK), good correlation was observed for the models of Freundlich and DRK. Kinetic study was conducted by varying the system sonication time, obtaining a correlation significant only to pseudo-second order equation. Was subjected dispersion of metal ions previously adsorbed on light bentonite (2% (w / w)) to interact with the polyvinyl alcohol solution (2% (w / w)) and determined which influences metal cations on formation of the hydrogel. The adsorption sites in clay mineral what are adsorved the metallic cation and particle size have great influence in hydrogel formation.

Key-words: Adsorption, Hydrogel, Isotherms

Lista de Figuras	Pg.
Figura 1: Estruturas das esmectitas 2:1	19
Figura 2: Adsorção hidroxi-complexos de cátions metálicos em argila	21
Figura 3: Cosméticos, desumidificador e ração de gato	22
Figura 4: Interação argila (2:1) com PVA	23
Figura 5: Adsorção do polímero em superfície de montmorilonita	24
Figura 6: Possíveis estruturas de argila dispersa em matriz polimérica	24
Figura 7: Aparelhagem de laboratório	35
Figura 8: Fração pesada e leve	40
Figura 9: Análise térmica das frações de bentonita(leve (cinza), média (roxo), pesada (vermelho)) e bentonita não fracionada(verde). Atmosfera dinâmica de N ₂ , fluxo 100 mL min ⁻¹ , β=20°C min ⁻¹ . *picos exotérmicos para cima.	41
Figura 10: Análise térmica da bentonita leve e purificada. Atmosfera dinâmica de N ₂ , fluxo 100 mL min ⁻¹ , β=20°C min ⁻¹ . *picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).	41
Figura 11: Análise térmica Bentonita fracionada/Cd ²⁺ . Atmosfera dinâmica de O ₂ , 100 mL min ⁻¹ , β= 20° C mim ⁻¹ . * Picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).	42
Figura 12: Análise térmica Bentonita fracionada/Cu ²⁺ . Atmosfera dinâmica de O ₂ , 100 mL min ⁻¹ , β= 20° C mim ⁻¹ . * Picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).	43
Figura 13: Análise térmica Bentonita fracionada/Ni ²⁺ . Atmosfera dinâmica de O ₂ , 100 mL min ⁻¹ , β= 20° C mim ⁻¹ . * Picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).	43
Figura 14: Análise térmica Bentonita fracionada/Pb ²⁺ . Atmosfera dinâmica de O ₂ , 100 mL min ⁻¹ , β= 20° C mim ⁻¹ . * Picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).	44
Figura 15: TG (Verde), DTG (Azul) e DTA (Vermelho), amostra de PVA 40-52. Atmosfera dinâmica de O ₂ , 100 mL min ⁻¹ , β= 20° C mim ⁻¹ , * Picos exotérmicos para cima.	45
Figura 16: TG das amostras: bentonita não fracionada/Cu ²⁺ /PVA(-) e bentonita leve purificada/Cu ²⁺ /PVA(---). Atmosfera dinâmica de O ₂ , 100 mL min ⁻¹ , β= 20° C mim ⁻¹ . * Picos exotérmicos para cima.	46
Figura 17: DTG das amostras: bentonita não fracionada/Cu ²⁺ /PVA(-) e bentonita leve purificada/Cu ²⁺ /PVA(---). Atmosfera dinâmica de O ₂ , 100 mL min ⁻¹ , β= 20° C mim ⁻¹ . * Picos exotérmicos para cima.	46

Figura 18: TG das amostras: bentonita não fracionada/Cu ²⁺ /PVA(-) e bentonita leve purificada/Cu ²⁺ /PVA(- - -). Atmosfera dinâmica de O ₂ , 100 mL min ⁻¹ , β= 20° C mim ⁻¹ . * Picos exotérmicos para cima.	48
Figura 19: Análises de Infravermelho: Bentonita não fracionada (Vermelho) e bentonita leve e purificada (Preto).	49
Figura 20: Isoterma de adsorção do cátion metálico Pb ²⁺ em bentonita leve purificada. Concentração: 0 a 82 mg L ⁻¹ . T= 24±1 °C, 1 atm	50
Figura 21: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , Concentração: 0 a 80 mg L ⁻¹ , isoterma de Langmuir T= 24±1 °C, 1 atm	52
Figura 22: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , Concentração: 0 a 80 mg L ⁻¹ , isoterma de Freundlich T= 24±1 °C, 1 atm	52
Figura 23: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , Concentração: 0 a 80 mg L ⁻¹ , isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm	52
Figura 24: Isoterma se adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , concentração: 0 a 20 mg L ⁻¹ isoterma de Langmuir T= 24±1 °C, 1 atm.	52
Figura 25: Isoterma se adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , concentração: 0 a 20 mg L ⁻¹ isoterma de Freundlich, T= 24±1 °C, 1 atm.	52
Figura 26: Isoterma se adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , concentração: 0 a 20 mg L ⁻¹ isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm.	53
Figura 27: Isoterma se adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , concentração: 20 a 80 mg L ⁻¹ isoterma de Langmuir, T= 24±1 °C, 1 atm.	54
Figura 28: Isoterma se adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , concentração: 20 a 80 mg L ⁻¹ isoterma de Freundlich, T= 24±1 °C, 1 atm.	54
Figura 29: Isoterma se adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , concentração: 20 a 80 mg L ⁻¹ isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm.	54
Figura 30: Isoterma de adsorção do cátion metálico Cd ²⁺ em bentonita leve purificada. Concentração: 0 a 15,5 mg L ⁻¹ . T= 24±1 °C, 1 atm.	56
Figura 31: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cd ²⁺ , Concentração: 0 a 1,2 mg L ⁻¹ , isoterma de Langmuir T= 24±1 °C, 1 atm	56
Figura 32: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cd ²⁺ , Concentração: 1,2 mg L ⁻¹ , isoterma de Freundlich, T= 24±1 °C, 1 atm	56
Figura 33: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cd ²⁺ , Concentração 1,2 mg L ⁻¹ , isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm	56
Figura 34: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cd ²⁺ , Concentração: 1,2 a 15,5 mg L ⁻¹ , isoterma de Langmuir T= 24±1 °C, 1 atm	57
Figura 35: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cd ²⁺ ,	57

Concentração: 1,2 a 15,5 mg L ⁻¹ , isoterma de Freundlich, T= 24±1 °C, 1 atm	
Figura 36: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cd ²⁺ , Concentração: 1,2 a 15,5 mg L ⁻¹ , isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm	57
Figura 37: Isoterma de adsorção do cátion metálico Cu ²⁺ em bentonita leve purificada. Concentração: 0 a 25,10 mg L ⁻¹ .T= 24±1 °C, 1 atm.	60
Figura 38: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cu ²⁺ , Concentração: 0 a 5,75 mg L ⁻¹ , isoterma de Langmuir, T= 24±1 °C, 1 atm	60
Figura 39: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cu ²⁺ , Concentração: 0 a 5,75 mg L ⁻¹ , isoterma de Freundlich, T= 24±1 °C, 1 atm	60
Figura 40: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cu ²⁺ , Concentração: 0 a 5,75 mg L ⁻¹ , isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm	60
Figura 41: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cu ²⁺ , Concentração: 5,75 a 25,1 mg L ⁻¹ , isoterma de Langmuir, T= 24±1 °C, 1 atm	61
Figura 42: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cu ²⁺ , Concentração: 5,75 a 25,1 mg L ⁻¹ , isoterma de Freundlich, T= 24±1 °C, 1 atm	61
Figura 43: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Cu ²⁺ , Concentração: 5,75 a 25,1 mg L ⁻¹ , isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm	61
Figura 44: Isoterma de adsorção do cátion metálico Ni ²⁺ em bentonita leve purificada. Concentração: 0 a 9,71 mg L ⁻¹ .T= 24±1 °C, 1 atm.	63
Figura 45: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , Concentração: 0 a 9,71 mg L ⁻¹ , isoterma de Langmuir T= 24±1 °C, 1 atm	64
Figura 46: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , Concentração: 0 a 9,71 mg L ⁻¹ , isoterma de Freundlich, T= 24±1 °C, 1 atm	64
Figura 47: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Pb ²⁺ , Concentração: 0 a 9,71 mg L ⁻¹ isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm	64
Figura 48: Isotermas de adsorção dos cátions metálicos (Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺) em bentonita leve e purificada, T= 24±1 °C, 1 atm.	65
Figura 49: Cinética de adsorção do cátion metálico Pb ²⁺ em bentonita leve e purificada, T= 24±1 °C, 1 atm.	67
Figura 50: Cinética de adsorção do cátion metálico Ni ²⁺ em bentonita leve e purificada, T= 24±1 °C, 1 atm.	68
Figura 51: Cinética de adsorção do cátion metálico Cu ²⁺ em bentonita leve e purificada, T= 24±1 °C, 1 atm.	68
Figura 52: Cinética de adsorção do cátion metálico Cd ²⁺ em bentonita leve e purificada, T= 24±1 °C, 1 atm.	69
Figura 53: Estudo da formação hidrogel para bentonita leve e purificada proporções argila/ PVA (BF1 (8:2) (BF2 (6:4) (BF3 (4:6))	71

(BF4 (2:8))	
Figura 54: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada, proporções argila/ PVA (B1 (8:2) (B2 (6:4) (B3 (4:6) (B4 (2:8))	71
Figura 55: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada e fracionada com Pb^{2+} , proporções argila/ PVA (B1 (9:1) (B2 (8:2); (BF1 (9:1)) (BF2 (8:2))	73
Figura 56: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada com Cd^{2+} , proporções argila/ PVA (B1 (9:1) (B2 (8:2); (B3 (7:3)) (B4 (6:4))	73
Figura 57: Estudo da formação hidrogel para bentonita leve purificada com Cd^{2+} , proporções argila/ PVA (BF1 (9:1) (BF2 (8:2); (BF3 (7:3)) (BF4 (6:4))	74
Figura 58: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada com Ni^{2+} , proporções argila/ PVA (B1 (9:1) (B2 (8:2); (B3 (7:3)) (B4 (6:4))	74
Figura 59: Estudo da formação hidrogel para bentonita leve purificada com Ni^{2+} , proporções argila/ PVA (BF1 (9:1) (BF2 (8:2); (BF3 (7:3)) (BF4 (6:4))	75
Figura 60: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada com Cu^{2+} , proporções argila/ PVA (B1 (9:1) (B2 (8:2); (B3 (7:3)) (B4 (6:4))	75
Figura 61: Estudo da formação hidrogel para bentonita leve purificada com Cu^{2+} , proporções argila/ PVA (BF1 (9:1) (BF2 (8:2); (BF3 (7:3)) (BF4 (6:4))	76
Figura 62: Modelo proposto, para a adsorção de PVA em bentonita fração leve e purificada, modificada com cátions metálicos Ni (II) e Cu (II).	76
Figura 63: Modelo proposto, para a adsorção de PVA em bentonita fração leve e purificada, modificada com cátions metálicos Pb (II) e Cd (II).	77

Lista de Tabelas

	Pg.
Tabela 1: Classificação filosilicatos hidratados e planares	18
Tabela 2: Distribuição de carga nas camadas de esmectita	19
Tabela 3: Lista de Reagentes	32
Tabela 4: Concentrações adicionadas, em equilíbrio e adsorvidas do cátion metálico Pb^{2+} em bentonita leve purificada	50
Tabela 5: Parâmetros obtidos das linearidades das isotermas de Freundlich e DRK para Pb^{2+}	53
Tabela 6: Concentrações adicionadas, em equilíbrio e adsorvidas do cátion metálico Cd^{2+} em bentonita leve purificada	55
Tabela 7: Parâmetros obtidos das linearidades das isotermas de Freundlich e DRK para adsorção do Cd^{2+}	58
Tabela 8: Concentrações adicionadas, em equilíbrio e adsorvidas do cátion metálico Cu^{2+} em bentonita leve purificada	59
Tabela 9: Parâmetros obtidos das linearidades das isotermas de Freundlich e DRK para adsorção do Cu^{2+}	62
Tabela 10: Concentrações adicionadas, em equilíbrio e adsorvidas do cátion metálico Ni^{2+} em bentonita leve purificada	63
Tabela 11: Parâmetros obtidos das linearidades das isotermas de Freundlich e DRK para adsorção do Ni^{2+}	64
Tabela 12: Parâmetros das isotermas correlatas para os modelos de Freundlich e DRK para a adsorção dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) em bentonita leve fracionada	66
Tabela 13: Parâmetros do modelo de pseudo segunda ordem para a adsorção dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) em bentonita leve purificada	69

Lista de Abreviaturas

CTC	Capacidade de Troca Catiônica
PVA	Poli (vinil álcool)
C_{ads}	Concentração adsorvida
C_{eq}	Concentração em equilíbrio
C_{adc}	Concentração adicionada
k_f	Constante de Freundlich
n	Grau de Dependência da Concentração no Equilíbrio
C_m	Capacidade máxima de adsorção
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DRK	Dubinin-Radushkevitch-Kaganer
EAA	Espectrômetro de Absorção Atômica

Sumário

	Pg.
1.INTRODUÇÃO	17
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1.Argila	17
2.1.1.Conceitos gerais	17
2.1.2.Propriedades físicas e químicas de esmectitas	18
2.1.3.Argila no controle de cátions metálicos	20
2.1.4.Aplicações da Bentonita	21
2.1.5.Remoção de cátions metálicos por argilas naturais e modificadas	22
2.2.Poli (vinil álcool) (PVA)	22
2.3.Interação Bentonita / Polivinilálcool (PVA)	23
2.4.Conceito de Adsorção	25
2.4.1.Modelos Matemáticos de Adsorção	26
2.4.1.1.Modelo de Langmuir	26
2.4.1.2Modelo de Freundlich	27
2.4.1.3.Isoterma de Adsorção de Dubinin-Radushkevitch-Kaganer	28
2.5.Análise Térmica	29
2.5.1.Termogravimetria (TG) e Termogravimetria diferencial (DTG)	29
2.5.2.Análise Térmica Diferencial (DTA)	29
2.5.3.Análise Térmica em Argilo-minerais	29
2.6.Cinética de adsorção	30
2.6.1.Cinética pseudo-primeira ordem	30
2.6.2.Cinética pseudo-segunda ordem	31
3.OBJETIVO GERAL	32
4.OBJETIVO ESPECÍFICO	32

5.MATERIAIS E MÉTODOS	32
5.1.Materiais	32
5.2.Fracionamento da argila Bentonita	33
5.3.Método CBD, Purificação de argila	33
5.3.1.Remoção carbonato	34
5.3.2.Remoção de óxido de ferro	34
5.5.Determinação da CTC Bentonita	35
5.5.Análise térmica das frações de Bentonita	36
5.6.As Soluções Padrões estoque dos cátions metálicos	36
5.7.Análise de Infravermelho bentonita leve purificada e comercial	36
5.8.Adsorção dos cátions em Bentonita	37
5.9.Método para Cinética de Adsorção	37
5.10.Formação do Hidrogel Bentonita-PVA	38
6.RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6.1.Fracionamento da argila Bentonita	40
6.2.Análise Térmica	40
6.2.1.Análise térmica frações de argila bentonita	40
6.2.2.Análise térmica bentonita fracionada leve / cátions metálicos (Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺)	42
6.2.3Análise térmica interação bentonita/PVA/cátion metálico	44
6.3.Determinação de CTC	47
6.4.Infravermelho das amostras bentonita fração leve e não fracionada	48
6.5.Adsorção de cátions metálicos em bentonita fração leve e purificada	49
6.5.1.Adsorção do cátion metálico Pb ²⁺ em bentonita leve purificada	49
6.5.2.Adsorção do cátion metálico Cd ²⁺ em bentonita leve purificada	55
6.5.3.Adsorção do cátion metálico Cu ²⁺ em bentonita leve purificada	58

6.5.4.Adsorção do cátion metálico Ni ²⁺ em bentonita leve purificada	62
6.5.5.Adsorção de todos os cátions metálicos	65
6.6.Cinética de Adsorção Cátions Metálicos (Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺)	66
6.7.Formação do Hidrogel argila / Cátions Metálicos	70
6.7.1.Diferença entre argila fração leve e não fracionada na formação hidrogel	70
6.7.2.Formação Hidrogel -bentonita/Cátions Metálicos (Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺)	72
7.CONCLUSÃO	78
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. INTRODUÇÃO

Os principais problemas de contaminação das águas (subterrânea ou superficial), solo e ar estão ligados a emissão de metais tóxicos e compostos recalcitrantes, advinda da poluição industrial e agrícola. Nos últimos anos, a incidência de metais tóxicos, fármacos e muitos resíduos industriais nos corpos aquáticos tem sido uma das principais preocupações de cientistas do mundo todo.

Na tentativa de viabilizar processos, que possuam vantagem econômica, e também maior eficiência em relação aos tratamentos convencionais, diferentes tratamentos são estudados. Destacam-se pesquisas que utilizam argilas modificadas de compostos químicos, pelo seu baixo custo e eficiência alta frente a outros tratamentos para retenção destes compostos por meio da sua adsorção.

As argilas são altamente eficientes na remoção de muitos compostos, por este fato tem sido objeto de estudo no campo da química de colóides e superfície. Estudos relacionados à interação desta com polímeros, íons metálicos e surfactantes prevêm um aumento na eficiência de remoção de poluentes tanto orgânicos (fenol, hidrocarbonetos, etc) como inorgânicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , etc) produzindo excelentes resultados. Além de apresentar alta eficiência na remoção de cátions, sistemas argila-polímero e argila-surfactante, são largamente utilizados em indústrias de alimentos, tintas, fármacos e etc.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argila

2.1.1. Conceitos gerais

Atualmente, o uso da argila vem sendo amplamente estendido em uma série de processos, como aplicação em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, agentes descolorantes, elastômetros entre outras. Esta grande quantidade de processos associadas às partículas de argila, tem fundamento devido a interessantes propriedades da argila como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade entre outras. (DIAZ, F. R.V.; MORALES, A.R.; PAIVA, L.B., 2008)

Argilas são formadas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais constituídos em grande parte de argilominerais. (SANTOS, P. S, 1975)

Argilas são constituídas de minerais de silicatos de alumínio e/ou ferro hidratados, com uma significativa quantidade de metais alcalinos e alcalinos terrosos em sua composição. Uma argila pode ser composta por partículas de um argilomineral ou de diversos argilominerais. (SANTOS, P. S, 1975)

2.1.2. Propriedades físicas e químicas de esmectitas

Segundo Bergaya e Lagaly (2006) argilomineral é definido por uma classe de filosilicatos hidratados advindo de uma fina fração de material rochoso, sedimentos e solo.

Os representantes do grupo dos filosilicatos hidratados e planares estão apresentados na **Tabela 1:**

Tabela 1: Classificação filosilicatos hidratados e planares

Material na região interlamelar ($X^- \approx$)	Grupos	Caráter Octaédrico	Espécies
Argilo minerais 1:1			
Nenhum ou H ₂ O	Serpentina caulinita	Tri	lizardita, Amesita, etc.
		Di	Kaolinita, halosita
		Di-Tri	Odinita
Argilo minerais 2:1			
Nenhum	Talco-Pirofilita	Tri	Kerolita , talc
		Di	Ferropirolita
Cátions trocáveis $\epsilon - 0,2-0,6$	esmectita	Tri	Hectorita, saponita
		Di	Montmorilonita
Cátions trocáveis $\epsilon - 0,6-0,9$	Vermiculita	Tri	Vermiculita tri-octaédrica
		Di	Vermiculita Di-Octaédrica
Não hidratados, cátions monovalentes $\epsilon - 0,6-1,0$	Mica verdadeira	Tri	Biotita, lepiolita
		Di	Mucosita, paragonita

Fonte: BERGAYA, F.; LAGALY G., 2006 (modificado)

Na **Tabela 1**, verifica-se o grupo das esmectitas constituídas de região interlamelar ($X^- \approx$) hidratada, onde estão presentes cátions trocáveis e uma região classificada por dois grupos di ou tri octaédricos.

Podemos exemplificar o grupo das esmectitas di-octaédricas como montmorilonita sódica, montmorilonita de cálcio, saponita (montmorilonita de magnésio). Os minerais do grupo das esmectita são constituídos de duas camadas de sílica tetraédrica e uma camada central octaédrica e são conhecidas como argilas 2:1 (**Figura 1**). (MURRAY, H., 2007)

A distribuição de cargas na estrutura das esmectitas pode ser compreendida pela **Tabela 2**. A formula teórica desta estrutura sem considerar os cátions trocáveis na região interlamelar ($X^- \approx$) é $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}$, a composição desta estrutura é 66,7% SiO_2 , 28,3 % de Al_2O_3 e 5,00 % de H_2O . (MURRAY, H., 2007)

Há uma considerável substituição na folha octaédrica de cátions como alumínio por ferro ou magnésio e alguma substituição na região tetraédrica de átomos de silício por alumínio ou ferro, estas garantem a argilas do grupo das esmectita uma determinada carga negativa, aproximadamente -0,66 por unidade de célula. Estas cargas são compensadas por cátions adsorvidos na região interlamelar ($X^- \approx$) da sua estrutura (MURRAY, H., 2007).

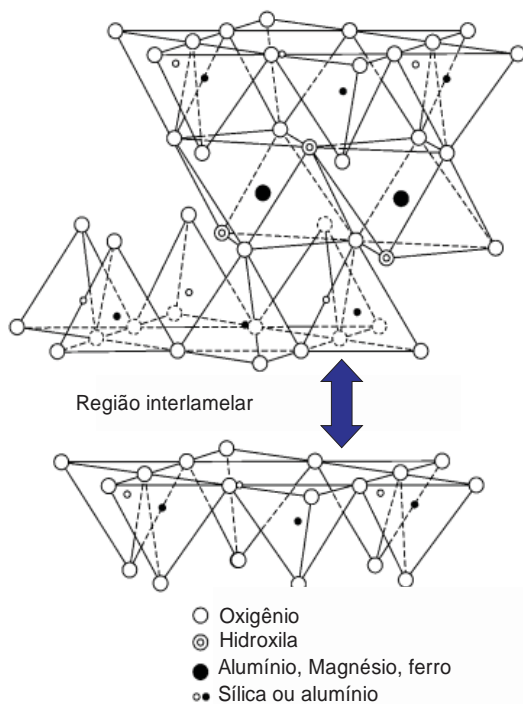


Figura 1: Estruturas das esmectitas 2:1
Fonte: MURRAY, Haydn. 2007, modificado.

Tabela 2: Distribuição de carga nas camadas de esmectita

Moléculas	Carga
$6O_2^-$	-12
$4Si_4^+$	+16
$4O_2^- + 2(OH)^-$	-10
$4Al^{3+}$	+12
$4O_2^- + 2(OH)^-$	-10
$4Si_4^+$	+16
$6O_2^-$	-12

Fonte: MURRAY, Haydn. 2007.
 modificado

O termo “Bentonita” é definido por geólogos como uma rocha composta por uma argila de aspecto coloidal e de alta plasticidade, formada principalmente do argilomineral montmorilonita. Esta é geralmente encontrada na cor oliva, cinza, marrom e raramente branca. (SANTOS, P. S, 1975)

A capacidade destes minerais de trocas de cátions interlamelares (X^{\approx}) é grande, com base na sua agregação há um espaçamento entre as lamelas de esmectita de aproximadamente 12,3Å, no caso da montmorilonita sódica. Esta também apresenta uma série de características a serem consideradas como: uma alta capacidade de troca de cátions variando entre 60-130 $m_{eq}/100g$ de argila, alta área superficial variando 150-200 m^2/g , estas características conferem a montmorilonita sódica alta sorção, grande viscosidade em líquidos de baixa concentração de sólidos e também alta capacidade de inchaço em soluções aquosas na ordem de 10-15 vezes superior do que em soluções não aquosas. (MURRAY, H., 2007)

A tixotropia é a capacidade de se tornar gel quando em repouso e quando agitado se tornar fluido novamente, esta é uma característica que também pode ser salientada pela montmorilonita sódica, a propriedade evidencia que, a bentonita é um ótimo agente de suspensão (BERGAYA, F.; LAGALY G., 2006).

2.1.3. Argila no controle de cátions metálicos

A retenção dos cátions metálicos tóxicos pela argila não depende apenas da capacidade de troca de cátions (CTC), pois não se dá apenas pelo processo de troca iônica, mas também envolve formação de complexos, devido a forte tendência destes formarem ligações covalentes. A adsorção de cátions metálicos envolve processos de complexação na superfície de argila podendo ocorrer de forma direta ou indireta, simples troca de cátions ou de superfície de precipitação (PRAKASH, J. B. S., 2004).

A superfície de complexação refere-se a aquela que contém sítios de alta energia (adsorção específica) estes envolvem a formação de ligações diretas entre o cátion metálico e os grupos OH e O dos sítios laterais na argila((Si-OH; Si-O) – M^{+2}), sendo a energia de ligação, intermediária a energia de uma ligação iônica e de uma ligação covalente. A adsorção do cátion metálico pode acontecer em diferentes sítios da estrutura do alumino silicato (**Figura 2**). Segundo Undabeytia (1998) é possível que cátions metálicos como cádmio e o cobre adsorvam em ambos os sítios laterais e planares, podendo adsorver na forma de Cd^{2+}/Cu^{2+} também na forma de $CdCl^+ / CuCl^+$, além disso o cobre tem uma propriedade interessante,

quando dessorvido mostra histereses o que sugere que temos adsorção tanto no sítio lateral (Si-OH) (irreversível) e sítio planar (reversível).

Em sistemas de águas naturais poluídas podemos encontrar grande concentração de cátions metálicos, sendo que a água está normalmente a um pH neutro ou levemente alcalino. O processo de retirada deste cátions metálicos em fase aquosa se dá basicamente pelo processo de adsorção dos hidroxí-complexos, formados pela suspensão de argila ou ainda pelo processo de precipitação. (MURRAY, H., 2007)

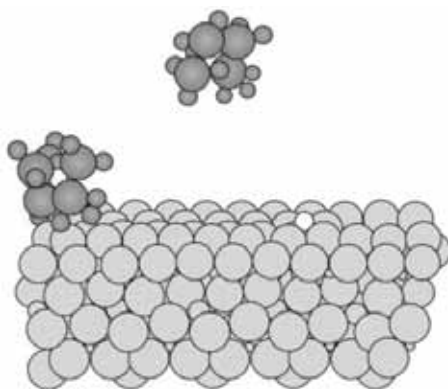


Figura 2: Adsorção hidroxí-complexos de cátions metálicos em argila

Fonte: GIESE, R. F.; VAN OSS C. J., 2002

2.1.4. Aplicações da Bentonita

O uso da Bentonita tem se intensificado, inúmeras aplicações podem ser destacadas (**Figura 3**), como o uso em cosméticos, tintas, aditivo nos alimentos e como absorvente de óleo industrial. (MURRAY, H., 2007)

A bentonita saturada com cálcio, por exemplo, devido a sua grande área superficial e de troca é tida como um ótimo adsorvente, estas adsorvem aproximadamente 100% de seu peso em água e 80% em óleo. Outro exemplo pertinente é o emprego da Bentonita combinada com adesivos como lignina, amido, asfalto e látex. Estes adesivos modificados com bentonita possuem uma taxa de adesão mais rápida e forças de ligação maiores quando comparados aos adesivos sem modificação. (MURRAY, H., 2007)



Figura 3: Cosméticos, desumidificador e ração de gato

2.1.5. Remoção de cátions metálicos por argilas naturais e modificadas

Naturalmente, grandes depósitos de resíduos industriais como cátions metálicos quando dispostos no solo se adsorvem nos sítios das argilas devido a sua alta capacidade em reter os cátions metálicos em sua estrutura e assim como sua baixa capacidade hidráulica.

Para que se possa controlar a adsorção destes metais em argila, é necessário que se controle uma série de propriedades relacionadas a esta adsorção como- área superficial, superfície de troca, pH, força iônica entre outras.

A capacidade de troca de cátions pode ser intensificada aplicando um tratamento físico ou químico na argila, que modificam sua estrutura, textura ou propriedades ácida desta. A modificação da argila pode ser realizada com base em uma grande quantidade de métodos como: intercalação de um substancia orgânica ou inorgânica; intercalação de hidrox-complexos; pilarização de argilas; intercalação de ligantes e ativação alcalina e ácida. (VOLZONE, C., 2004).

2.2. Poli (vinil álcool) (PVA)

O poli (vinil álcool) (PVA) é uma resina sintética que é altamente dependente de seu grau de hidrólise e do grau de polimerização, possui ainda propriedades de um polímero não iônico. PVA é um excelente adesivo, resistente a solventes, óleos e graxas (MARTEN *apud* ARANHA; LUCAS, 2001).

Este polímero é utilizado como estabilizante de emulsão, no processamento de papeis e fibras, como protetor de coloides, na obtenção de membranas anfifílicas para imobilização de enzimas (MARTEN *apud* ARANHA; LUCAS, 2001).

No PVA completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas em sua estrutura, leva a formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, impedindo sua solubilização na água, explicando assim sua insolubilidade de água sem fornecimento de calor. O efeito da temperatura na solubilidade está intimamente relacionado ao rompimento das ligações hidrogênio intra e intermolecular, aumentando assim sua solubilidade (MARTEN *apud* ARANHA; LUCAS, 2001).

2.3. Interação Bentonita / Polivinilálcool (PVA)

A interação de polímeros e argila vem sendo objeto de estudos de diversos pesquisadores pelo mundo. Com base em Theng (1979) é possível afirmar que polímeros não iônicos tendem a adotar uma conformação aleatória em solução, estes competem com a água por sítios ativos presentes na argila em suspensão e a floculação da argila-polímero aumenta com o aumento da massa molecular do polímero.

A interação entre as lamelas da bentonita e o PVA ocorre pela interação de ligação hidrogênio entre o oxigênio basal da bentonita e o grupo hidroxila presente no PVA (**Figura 4**).

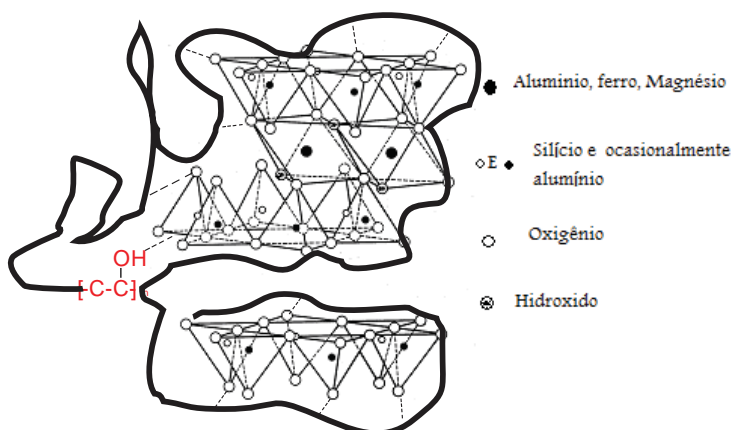


Figura 4: Interação argila (2:1) com PVA

Segundo Emerson e Raupach (1964), a adsorção argila/polímero depende fortemente da razão de ambos na suspensão e também do íon a ser trocado nas lamelas da argila. No caso da montmorilonita sódica, esta tem prioridade quanto a adsorção do polímero em sua superfície em relação à mesma com cálcio e céσιο (**Figura 5**)

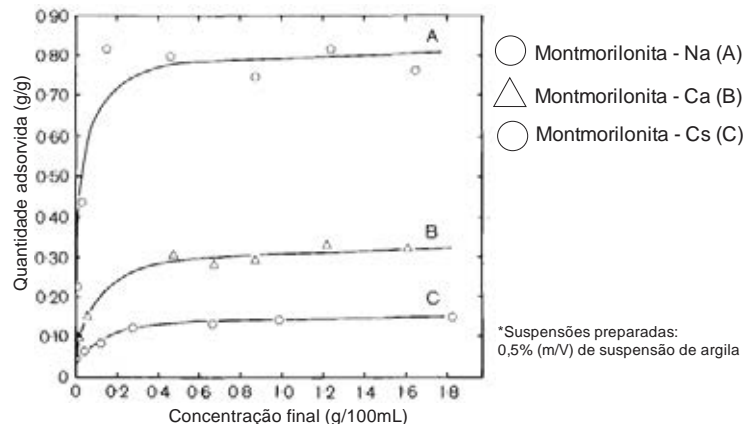


Figura 5: Adsorção do polímero em superfície de montmorilonita
Fonte: THENG, B. K. G., 1982

Diferentes tipos de estrutura podem ser obtidos quando uma argila é dispersa em matriz polimérica, dentre eles se destacam três principais tipos (**Figura 6**):

Convencional → Estruturas de argila e polímero não são intercaladas, mantendo a estrutura original da argila.

Estrutura intercalada → O polímero expande as galerias de camadas de silicato, entretanto preserva assim sua forma, apresentando ao compósito propriedades superiores a do composto original.

Estrutura esfoliada → A argila é completamente dispersa na matriz polimérica. Este sistema maximiza as interações argila polímero e leva a grandes melhorias nas propriedades físicas e mecânicas do composto.

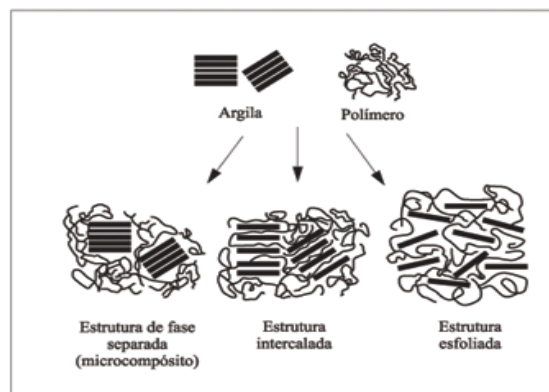


Figura 6: Possíveis estruturas de argila dispersa em matriz polimérica
Fonte: PAIVA, L. B. ; MORALES, A.R., 2006

Quando as partículas dos argilominerais não estão completamente saturadas de PVA o sistema se rearranja fisicamente e adquire uma propriedade similar a de um gel (hidrogel). (LIU J.; HOFFMANN H., 2004)

Estes hidrogéis combinam a elasticidade e a permeabilidade de um gel com as propriedades de reforço da argila, onde as ligações hidrogênio e o grupo silanol superficial na montmorilonita contribuem definitivamente para estabilidade do hidrogel. (PARANHOS, C. M., et al, 2007)

2.4. Conceito de Adsorção

A interação de compostos com uma superfície é chamada adsorção. A substância a ser adsorvida é denominada adsorvato, e o material que adsorve é o adsorvente. (ATKINS ,2008).

Grande número de processos físicos, químicos e biológicos ocorre na região limiar de duas fases. O processo de adsorção, de um substrato em uma superfície, ocorre conforme alguns tipos de ligações específicas entre estas estruturas, podendo formar ligações fracas, ou seja, ligações de Van derWaals e mecanismos eletrostáticos. Este tipo de adsorção é chamado de *adsorção não específica*, ou também, ligações de alta estabilidade, relacionada a formação de complexos e ligações altamente energéticas denominada *adsorção específica (adsorção química)*. (SOARES, M. R., 2004)

Há pelo menos dois tipos de abordagem para modelagem de adsorção, o modelo empírico, para o qual os dados experimentais são dispostos de uma forma mais simplificada, e o modelo semi-empírico, no qual procura-se entender e descrever melhor os mecanismos básicos de adsorção utilizando-se de modelos matemáticos, com a finalidade de atender a reações de equilíbrio ligadas ao balanço de massa e de carga. (SOARES, M. R., 2004)

Processos isotérmicos são aqueles que ocorrem quando $\Delta T \approx 0$, para aproximar a condições isotérmicas de muitos processos são realizados em termostatos (MOORE, W. J., 1976). Isotermas de adsorção correspondem a fenômenos ligados a adsorção de compostos que ocorre a mínima variação de temperatura. Com base nas isotermas de adsorção podemos relacionar energias e capacidade de adsorção entre o adsorvente e o adsorbato.

Pode-se relacionar a energia livre de adsorção (ΔG°) utilizando o K_d (constante de distribuição) que relaciona a quantidade adsorvida pela quantidade em equilíbrio, utilizando as seguintes equações (ARAUJO A. L. P. et al, 2009):

$$K_d = \frac{C_{ads} \left(\frac{mg}{g} \right)}{C_{eq} \left(\frac{mg}{L} \right)} \quad \text{eq.1}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_d) \quad \text{eq.2}$$

2.4.1. Modelos Matemáticos de Adsorção

2.4.1.1. Modelo de Langmuir

A equação de Langmuir inicialmente foi estabelecida visando descrever a adsorção de gases por sólidos. Baseando-se em três principais suposições-

1. A superfície de adsorção é homogênea, ou seja, todos os sítios do adsorvente são iguais.
2. A adsorção ocorre em sítios específicos e não há interação com as moléculas do soluto.
3. A adsorção máxima ocorre quando uma camada monomolecular, cobre toda a superfície do adsorvente. (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998)

As equações linearizadas e não linearizadas de Langmuir estão apresentadas a seguir-

$$C_{ads} = \frac{QK C_{eq}}{1 + C_{eq}} \quad \text{- não linearizada} \quad \text{eq.3}$$

$$\frac{C_{eq}}{C_{ads}} = \frac{C_{eq}}{Q} + \frac{1}{QK} \quad \text{- linearizada} \quad \text{eq.4}$$

Sendo-

C_{ads} = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente ($mg\ g^{-1}$)

C_{eq} = concentração de equilíbrio da solução ($mg\ L^{-1}$)

Q = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), é relacionada à área do adsorvente

K=constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}) relacionada à energia de adsorção (ΔG_{ads}) (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998)

2.4.1.2. Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich se caracteriza pela disposição exponencial dos calores de adsorção (FERREIRA *et al*,2007). Esta isoterma pode ser obtida a partir da equação de Langmuir para infinitos sítios.

A formulação que melhor representa superfícies heterogêneas é dada por:

$$C_{\text{ads}} = \frac{KWC_{\text{eq}}^{\beta+1}}{1 + WC_{\text{eq}}^{\beta+1}} \quad \text{eq. 5}$$

Quando $\beta = 0$, tem-se esta equação seguindo a isoterma proposta por Langmuir, explicada no item anterior.

Porém quando nesta equação tem-se $C_{\text{eq}}^{\beta+1} \ll 1$, esta equação recebe o nome de equação de Freundlich:

$$C_{\text{ads}} = KWC_{\text{eq}}^{\beta+1} \quad \text{eq. 6}$$

Podendo ser reescrita:

$$C_{\text{ads}} = k_f C_{\text{eq}}^n \quad \text{eq. 7}$$

Onde K_f é a constante de Freundlich, que é responsável por fornecer uma medida quantitativa da adsorção do soluto (adsorvato), e n a constante de intensidade da adsorção ou grau de linearidade, que evidencia o grau de dependência da concentração da substância (adsorvato) no equilíbrio com o adsorvente.

Os valores de K_f e n , podem ser determinados, experimentalmente, a partir da isoterma de Freundlich linearizada:

$$\log(C_{\text{ads}}) = \log(k_f) + n C_{\text{eq}} \quad \text{eq. 8}$$

2.4.1.3. Isoterma de Adsorção de Dubinin-Radushkevitch-Kaganer

Do ponto de vista termodinâmico, a variação de entalpia é causada pela interação do adsorbato com a argila e está correlacionada a forças de expansão responsáveis pela adsorção interlamelar ($X^{\sim} \approx$) do sistema e variação de energia livre de adsorção do sistema. A mudança da energia livre, por sua vez, está correlacionada aos sítios ativos na superfície da argila, que podem ser diferenciados, principalmente, em sítios polares (Ácidos e Bases de Lewis) e sítios de interação apolar (representadas pelas interações de Van der Waals). A energia livre também está relacionada às variações de entropia, pela mudança da esfera de hidratação dos cátions trocáveis.

A equação Dubinin-Radushkevitch (DR) revela a característica da superfície para baixas e médias pressões na forma de isoterma, esta equação não considera a hipótese de interação lateral (Si-OH) adsorbato-adsorbato, esta é baseada na teoria de Polanyi's de adsorção (PRAKASH, J. B. S., 2004)-

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{1}{C_{eq}}\right) \quad \text{eq. 9}$$

$\varepsilon \rightarrow$ Corresponde ao potencial de Polanyi's $R \rightarrow$ constante dos gases; $T \rightarrow$ temperatura em Kelvin; $C_{eq} \rightarrow$ concentração em equilíbrio.

A teoria de Polanyi's evidencia que o potencial de uma superfície diminui ao longo da concentração das moléculas do adsorbato, portanto o potencial representa o trabalho realizado pelos sítios do adsorvente quando o adsorbato está a uma determinada distância do adsorvente (ADAMSON, A.W.; GAST, A.G., 1997). Kaganer em 1959 modifica o modelo proposto por Dubinin-Radushkevitch, para caracterizar superfícies microporosas, introduzindo o conceito de cobertura de superfície e área de superfície. A nova equação é chamada de equação DRK (Dubinin-Radushkevitch-Kaganer):

$$\ln(C_{ads}) = \ln C_m - \beta \varepsilon^2 \quad \text{eq. 10}$$

Onde- $C_{ads} \rightarrow$ concentração adsorvida (mol g^{-1}); $C_m \rightarrow$ valor da capacidade máxima de adsorção; $\beta \rightarrow$ relacionado a energia de adsorção (PRAKASH, J. B. S., 2004).

Utilizando o valor relacionado à energia de adsorção (β) podemos relacionar este à energia de adsorção do sistema.

$$\varepsilon^0 = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{eq.11}$$

ε^0 (J mol⁻¹) → Corresponde ao potencial de Polanyi's, este é intimamente ligado a ΔG^0 .

2.5. Análise Térmica

Análise térmica é definida pela *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) como “Um grupo de técnicas as quais as propriedades da amostra são monitoradas em relação ao tempo ou temperatura, enquanto há um programa controlado de temperatura, em uma atmosfera específica” (VAN EKEREN, P. J.; 1998)

2.5.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria diferencial (DTG)

Técnica ao qual uma mudança de massa da amostra é analisada, quando submetida a um programa de temperatura controlado. (VAN EKEREN, P. J.; 1998)

Pelas curvas de variação de massa em função da temperatura, é possível tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição, estabilidade dos compostos intermediários e composição de resíduos. (IONASHIRO, M. 2004)

2.5.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica onde submete-se uma amostra a um programa controlado de temperatura, medindo a variação de temperatura entre a amostra a ser analisada e uma amostra de referência. (VAN EKEREN, P. J.; 1998)

Através da DTA, é possível evidenciar alterações associados com mudanças físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase ou reações de desidratação, de dissociação, decomposição, óxido-redução, etc., capazes de causar variações de calor. (IONASHIRO, M. 2004)

2.5.3. Análise Térmica em Argilo-minerais

As transições de fase aplicada com aquecimento controlado em uma amostra mineral é uma “assinatura” principalmente no caso de argilominerais. Em correlação, com técnicas

térmicas como DTA e TG, é possível identificar fenômenos e transformações nos determinados argilominerais.

Pode-se perceber inúmeras publicações que utilizam métodos térmicos de análise para caracterizar o sistema ao qual é constituído de um argilomineral. Xie et al(2001), evidencia a caracterização térmica da montmorilonita orgânica, Sarikaya et al (2000), utiliza-se de técnicas termogravimétricas para verificar a alteração das propriedades físicas e químicas da Bentonita após tratamento térmico, Bayram et al (2010) utiliza-se de métodos térmicos de análise para caracterizar a bentonita branca.

2.6. Cinética de adsorção

Para que seja possível compreender uma interação é necessário examinar os aspectos termodinâmicos da reação e também os aspectos cinéticos, pois é possível que uma reação seja favorável termicamente e desfavorável do ponto de vista cinético, o contrário acontece. (WRIGH, M. R.2004)

O estudo cinético de adsorção dos cátions metálicos em solução aquosa evidencia a velocidade associada à remoção destes cátions metálicos por adsorção. Não podemos utilizar modelos básicos de cinética de reação, para representar a adsorção em sítios pouco homogêneos. Inúmeras publicações utilizam os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para compreender a adsorção de cátions metálicos em argila. (UNUABONAH E.I.; ADEBOWALE K.O.; OLU-OWOLABI, B.I., 2006) (CHEN H.; WANG A., 2007)(PETRONI, S. L. G., 2004)

2.6.1. Cinética pseudo-primeira ordem

A primeira equação utilizada para adsorção de líquido em sólidos foi a de Lagergren, baseando-se na capacidade do sólido. É uma das equações de velocidades mais aplicadas para esta finalidade e pode ser representada:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \rightarrow \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = kdt \quad \text{eq.12}$$

Integrando a equação para limites, $t = 0$ a $t = t$, $q_t = 0$ e $q_t = q_t$, temos:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad \text{eq.13}$$

Podemos ainda representar sua forma linearizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad \text{eq.14}$$

Onde k é a constante de velocidade em (min^{-1}), q_e é a concentração do cátion metálico no equilíbrio (mg L^{-1}), q_t concentração dos cátions metálicos em equilíbrio no tempo t (mg g^{-1}).

Pela equação linearizada é possível calcular a constante de velocidade da adsorção, com base no coeficiente angular da reta, do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ vs t .

É possível diferenciar em dois aspectos principais reações de pseudo-primeira ordem e reações de primeira ordem. O parâmetro $k(q_e - q_t)$ não representa os números de sítios disponíveis na superfície do adsorvente e o termo $\ln(q_e)$ é um termo ajustável, não condizendo com o valor obtido na reta linearizada. (PETRONI, S. L. G., 2004)

2.6.2. Cinética pseudo-segunda ordem

A expressão de velocidade para reações de pseudo-segunda ordem podem ser representadas:

$$\frac{dq_t}{dt} = k[q_e - q_t]^2 \rightarrow \frac{dq_t}{[q_e - q_t]^2} = kdt \quad \text{eq. 15 e 16}$$

Integrando a equação, $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ temos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad \text{eq. 17}$$

A equação anterior pode ser expressa em função de q_t :

$$q_t = \frac{t}{1/kq_e^2 + t/q_e} \quad \text{eq. 18}$$

Linearizando a **eq (18)** tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad \text{eq. 19}$$

Os valores de q_t , q_e e t tem o mesmo significado aos apresentados anteriormente.

Por meio do coeficiente linear obtido na curva obtida de t/q_t vs t , é possível obter a constante de velocidade (k). (PETRONI, S. L. G., 2004)

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a interação de bentonita leve e purificada funcionalizada com cátions metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) com solução aquosa do polímero PVA, quanto à formação de hidrogel.

4. OBJETIVO ESPECÍFICO

- Avaliar o fracionamento da argila
- Caracterizar a argila pelo conjunto de técnicas: Infravermelho; Análise térmica e Método de Kjeldahl
- Compreender a adsorção dos cátions metálicos em bentonita fracionada, por meio de modelos matemáticos de isotermas de adsorção (Langmuir; Freundlich e DRK) e modelos cinéticos de adsorção (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem)
- Avaliar a influência dos cátions metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) e tamanho de partícula na formação de hidrogel

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Tabela 3: Lista de Reagentes

Reagentes	Marca
PVA	Evanol 50-42
Soluções 1000 mg L ⁻¹ , cátions metálicos	SPECSOL
Bentonita	Sigma

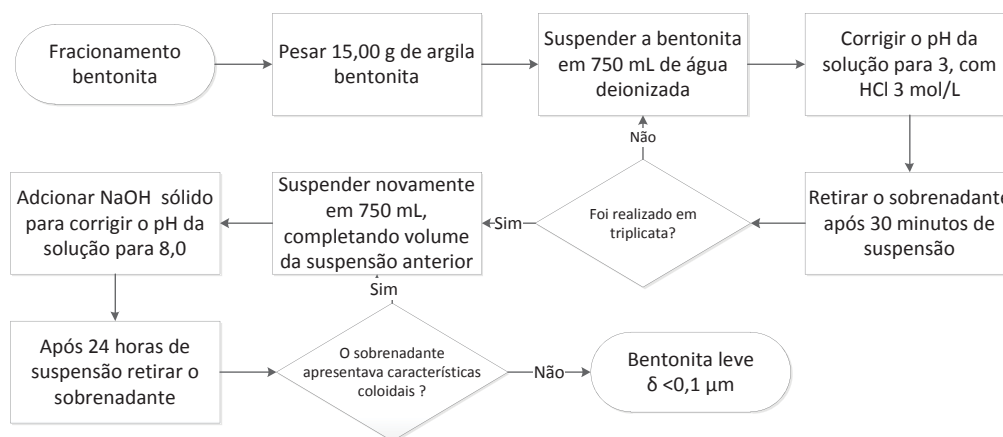
5.2. Fracionamento da argila Bentonita

O fracionamento da argila bentonita foi realizado segundo procedimento Santos (1975) modificado. Primeiramente dispersou-se 15,00 g de argila em 750 mL de água destilada em uma proveta de 2 litros, ajustando-se o pH da solução para 8,0 com NaOH.

A dispersão foi mantida em repouso por 30 minutos. Em seguida, separou-se sobrenadante do material sólido depositado no fundo proveta (**fração pesada**). O sobrenadante foi reservado e repetiu-se o processo de re-suspensão em 750 mL de água acidificando a solução a pH 3,0 com HCl. Manteve-se a suspensão em repouso por um período de 24 horas, separando-se a fase em suspensão. O processo foi repetido até não se observar material coloidal na fase aquosa.

O material sólido depositado, na segunda proveta foi seco e denominado **fração média**. Retirou-se a água do material em suspensão por processo de rota-evaporação, e posterior secagem em estufa a 80°C. Ao material em suspensão, posteriormente seco, denominou-se **fração leve (Fluxograma 1)**.

Fluxograma 1: Fracionamento da argila bentonita

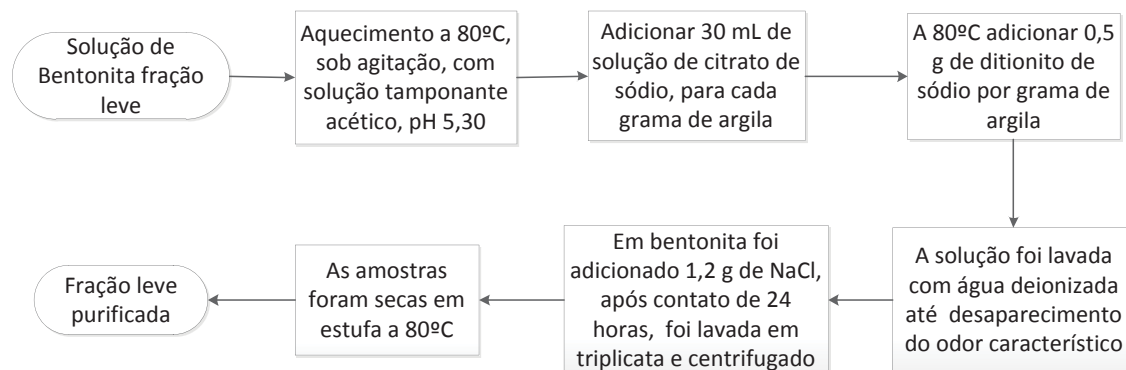


5.3. Método CBD, Purificação de argila

A fração leve foi tratada pelo método CBD (citrato, bicarbonato e ditonito), para remoção de óxidos de ferro livre em solução. Após a purificação, as amostras foram devidamente lavadas com água deionizada e secas em estufa a 80°C, pesadas em balança analítica e armazenados para estudos futuros (GUERRA, S. R., 2006).

O procedimento pode ser melhor esclarecido observando o **Fluxograma 2**:

Fluxograma 2: Método de purificação da argila bentonita fração leve, remoção de carbonato e óxidos de ferro livre.



5.3.1. Remoção carbonato

A fração leve da argila foi suspensa em aproximadamente 800 mL de solução tamponante acética pH 5,0 em béquer de 2 L. A suspensão foi aquecida a 80°C para efetiva remoção de carbonato na forma de CO₂.

5.3.2. Remoção de óxido de ferro

Após remoção do carbonato adicionou-se à suspensão 30 mL de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹ para cada grama de argila, conseguinte foi acrescido 1 mol L⁻¹ de bicarbonato de sódio, sob agitação e aquecimento a 80°C.

Para redução total do Fe³⁺ adicionou-se 0,5 g de ditionito de sódio cada grama de argila. Após adição, a suspensão foi agitada vigorosamente, deixada em repouso por 15 minutos e centrifugada. O sólido obtido foi submetido mais duas vezes ao tratamento com ditionito e foi lavado até o completo desaparecimento do odor característico do ditionito.

A bentonita foi novamente lavada com solução de cloreto de sódio (NaCl) com a finalidade de saturar os sítios interlamelares (X⁻ ≈) de argila apenas com o sódio, após retirou-se o excesso de cloreto por sucessivas lavagem com água deionizada até que o teste de bancada utilizando AgNO₃ desse negativo para cloreto.

As amostras foram secas em estufa a 80°C ,durante um dia, e posteriormente pesadas.

5.4. Determinação da CTC Bentonita

O método de determinação da CTC (capacidade de troca de cátions) da Bentonita previamente fracionada foi realizado com aparelho de determinação de nitrogênio total pelo método de Kjeldahl construído no próprio laboratório (**Figura 7**):



Figura 7: Aparelhagem de laboratório; [1] Funil de separação; [2] Conector em forma de ‘Y’; [3] Balão de fundo redondo com boca esmerilhada; [4] Manta aquecedora; [5] Condensador com juntas esmerilhadas; [6] recipiente contendo gelo + água líquida; [7] tubo conector cotovelo com respiro junta esmerilhada; [8] Erlenmeyer 125 mL; [9] Agitador magnético com aquecimento.

O sistema construído foi previamente testado para verificar a eficiência de recuperação da amônia colocada no sistema e para garantir a confiabilidade dos resultados.

Realizados ensaios em triplicata com concentração conhecida de cloreto de amônio, que foram colocadas no balão volumétrico [3], garantindo que o sistema foi vedado corretamente; adicionou-se por meio de funil de separação [1] um solução de NaOH 1 mol L⁻¹, o sistema, então, foi submetido a um aquecimento com manta aquecedora [4] para que a reação ocorresse de forma rápida.

O gás de amônia e vapor de água liberados foi levado por meio de condensador ao frasco coletor [8] contendo a solução de ácido bórico de concentração conhecida. Após término da destilação, que ocorreu no período de uma hora, mediu-se o volume da solução de ácido bórico contido no frasco [8] e seu excesso foi titulado com solução padronizada de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Após verificação da eficiência da metodologia e aparelhagem utilizada na determinação de nitrogênio, passou-se a etapa de troca de íons Na⁺ em argila por íons amônia para posterior

determinação da CTC. As amostras de bentonita foram saturadas com cloreto de amônio com a finalidade de favorecer a troca dos íons Na^+ por NH_4^+ com agitação durante um período de 24 horas da suspensão. Após este período, a suspensão foi centrifugada e o sólido (Argila + NH_4^+) foi separado do sobrenadante e lavado três vezes com água deionizada. Argila modificada com amônio foi dispersa em solução aquosa e colocada no frasco lavador [3], para destilação e posterior quantificação.

5.5. Análise térmica das frações de Bentonita

As amostras de bentonita pura, fração pesada, intermediária e leve foram submetidas à análise térmica em atmosfera dinâmica de N_2 100 mL min^{-1} , $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Para amostras de bentonita/cátions metálicos e bentonita/cátions metálicos/PVA, foi utilizada atmosfera dinâmica de O_2 100 mL min^{-1} , $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$,

A análise térmica, anteriormente citada, foi realizada em um equipamento, TA Instruments SDT 2960 Simultaneous TGA – DTA, no IQ-UNESP-Araraquara.

5.6. As Soluções Padrões estoque dos cátions metálicos

No preparo das soluções, estoque de cátions metálicos foram preparadas utilizando sais de: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Todos os sais foram, previamente, secos em estufa por duas horas a uma temperatura de 60°C . Foram preparados 100 mL de soluções estoque com concentração $1,00 \cdot 10^{-3}$ e $3,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de cada sal de ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$). As soluções foram acidificadas com ácido nítrico 65% P.A. até pH 3,00.

As soluções estoque dos sais foram armazenadas em frascos de polipropileno.

5.7. Análise de Infravermelho bentonita leve purificada e comercial

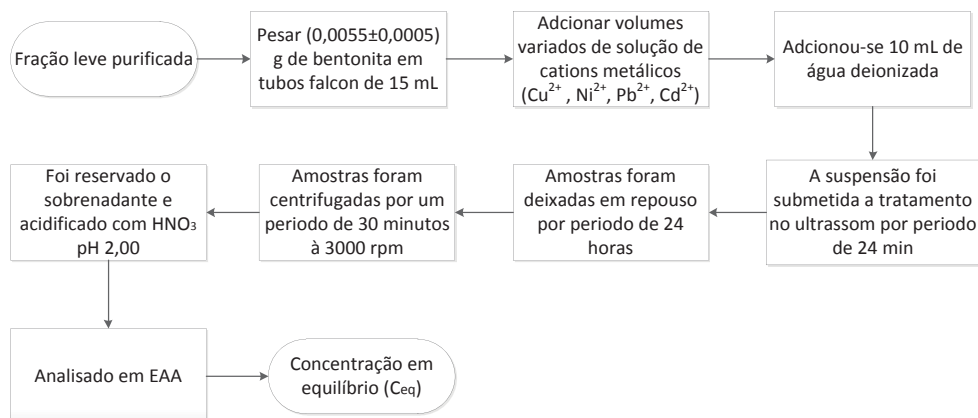
As análises de infravermelho foram realizadas em aparelho IR Prestige, Shimadzu com pastilha KBr para amostra em pó da argila bentonita não fracionada e fração leve, intervalo de 0 a 4000 nm , realizadas no IQ-USP- São Paulo.

5.8. Adsorção dos cátions em Bentonita

Para os ensaios de adsorção em argila leve e purificada foram utilizados os cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}). Pesou-se ($0,0055 \pm 0,0005$) g de argila diretamente em tubos falcon com capacidade de 15 mL, com auxílio de uma micropipeta de 100 μL adicionou-se volumes variados das soluções estoque dos cátions metálicos de concentrações $1,00 \cdot 10^{-3}$ a $3,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a uma temperatura de $(24 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Posteriormente, adicionou-se 10 mL de água deionizada, pH 7,00, estes frascos cônicos de polipropileno foram levados ao banho ultra-sônico por um período de 24 minutos onde obtiveram uma suspensão de argila estável. Após 24 horas, os tubos falcon foram centrifugados a 3000 rpm, por um período de 30 minutos, o sobrenadante foi retirado e reservado em frascos polietileno, e acidificado com uma gota de ácido nítrico 65% P.A pH 2,00, para análise. (**Fluxograma 3**).

Fluxograma 3: Ensaio de adsorção dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) em bentonita leve purificada



A determinação das concentrações dos cátions metálicos presentes na fase aquosa, concentração em equilíbrio, foram analisadas em espectrômetro de absorção atômica (EAA), onde se comparou com uma curva padrão previamente definida neste equipamento, utilizando os padrões certificados dos cátions metálicos em questão.

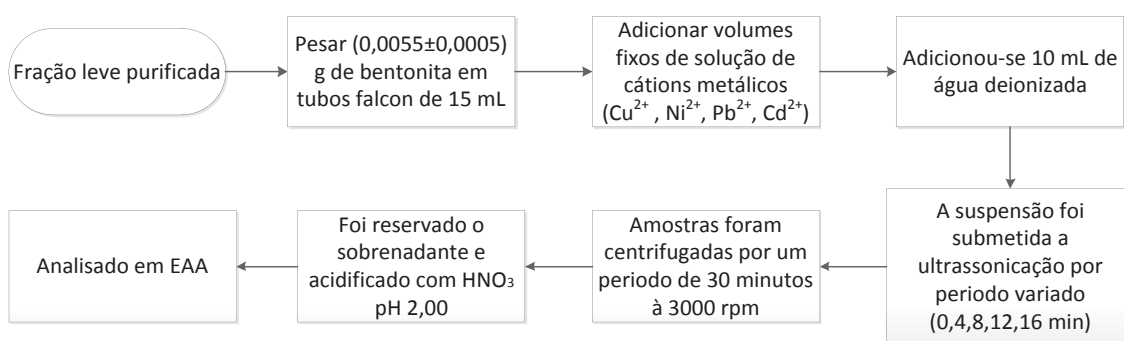
5.9. Método para Cinética de Adsorção

O ensaio cinético de adsorção foi realizado, segundo procedimento modificado de Molu e Yurdakoç (2010), onde pesou-se ($0,0055 \pm 0,0005$)g de fração leve de bentonita em tubos

falcon, adicionando com auxílio de uma micropipeta, um volume fixo do padrão estoque dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}). As concentrações adicionadas foram as concentrações de saturação para cada sistema: bentonita leve fracionada/ cátion metálico (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}), estudados anteriormente.

Os sistemas foram submetidos à variação no tempo de contato na ultrassonicação, em intervalos de 4 minutos. O **fluxograma 4** ilustra o processo:

Fluxograma 4: Cinética de adsorção dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) em bentonita leve purificada



Com base em C_{eq} , por meio de análise em espectrômetro de absorção atômica, foi possível obter a concentração adsorvida variando o tempo de contato entre os cátions metálicos e a fração leve da bentonita purificada.

5.10. Formação do Hidrogel Bentonita-PVA

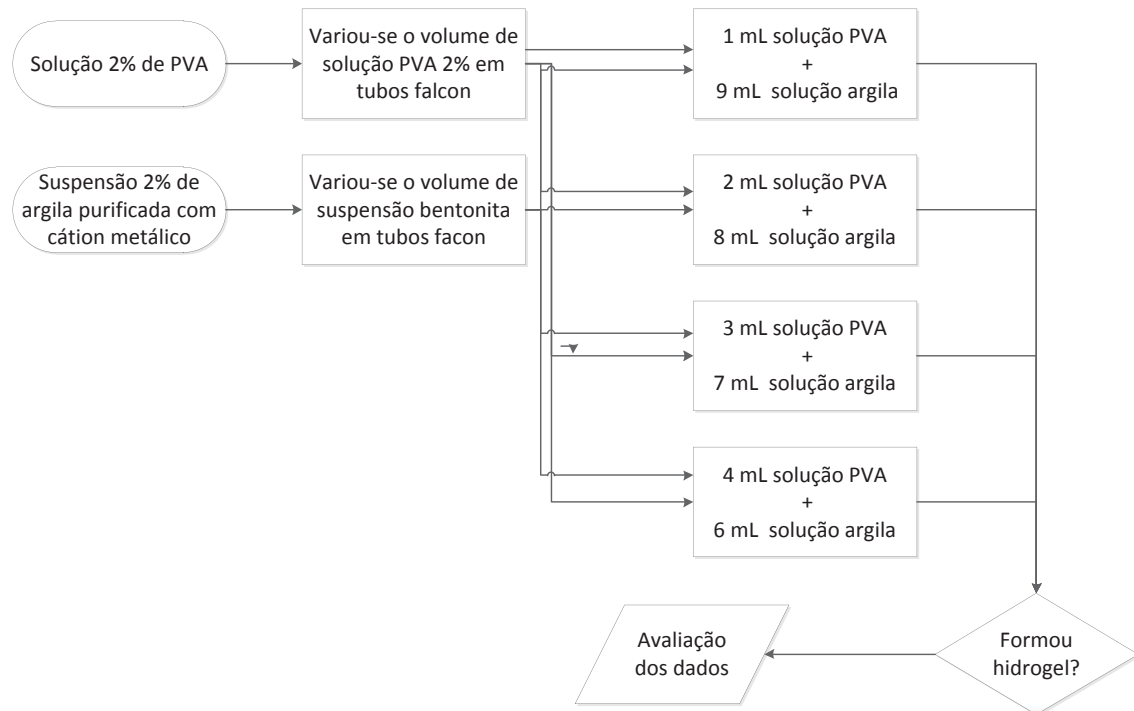
A solução estoque de PVA 2% (m/v), foi preparada pesando-se uma massa de 2,00g de PVA em um béquer. Em outro béquer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de água deionizada, e foi levado a aquecimento em agitador magnético 90°C. Após atingir a temperatura, a massa de PVA, anteriormente reservada, foi despejada ao poucos no béquer, onde sob aquecimento e agitação, permaneceu por um período de 1 hora até total desaparecimento dos cristais de PVA.

Para o preparo de suspensão de argila bentonita fracionada e purificada 2%, pesou-se em balança analítica 1,00g de argila, e dispersou esta solução em 50 mL de água deionizada, esta solução permaneceu sob agitação, por um período de 24 horas.

O estudo de preparo da solução gel foi realizada em tubos falcon de 15 mL, onde variou-se o volume de solução 2% de PVA em relação a suspensão de argila em quantidade adicionada em mililitros. Ex: 1 mL de solução PVA + 9 mL de suspensão argila.

Podendo ser melhor explicado, no **Fluxograma 5**:

Fluxograma 5: Formação dos hidrogéis variando proporção de solução cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) em bentonita e solução de PVA



6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Fracionamento da argila Bentonita

Pode-se observar na etapa inicial do processo, em que há dispersão de 15,00g de argila Bentonita em 750 mL de água, a formação de um anel escuro relacionado a fração pesada, onde possivelmente há maior quantidade de ferro **Figura 8**.



Figura 8: Fração pesada e leve

Segundo Menezes e colaboradores (2009) o teor de ferro em bentonitas naturais oriundas do estado da Paraíba da região de Cubati, varia em 5% a 12% da fração em massa de ferro. A Bentonita contém aproximadamente de 5% de ferro na região octaédrica de sua estrutura central.

O método de purificação utilizando ditionito para retirar ferro do sistema argila propicia a esta maior capacidade de adsorção de cátions metálicos em sua estrutura, pois o cátions Fe^{3+} é substituído por Mg^{2+} ou outros cátions de menos valência conferindo assim a estrutura da argila maior (CTC).

No processo perdeu-se aproximadamente 25% da argila inicial devido as propriedades elásticas da mesma e alta aderência desta nas vidrarias e a remoção de impurezas. O rendimento total das frações leve, média e pesada, foram 25%, 55% e 20% respectivamente.

6.2. Análise Térmica

6.2.1. Análise térmica frações de argila bentonita

A **Figura 9** representa as curvas termogravimétricas das frações: leve, intermediária pesada e não fracionada da argila bentonita.

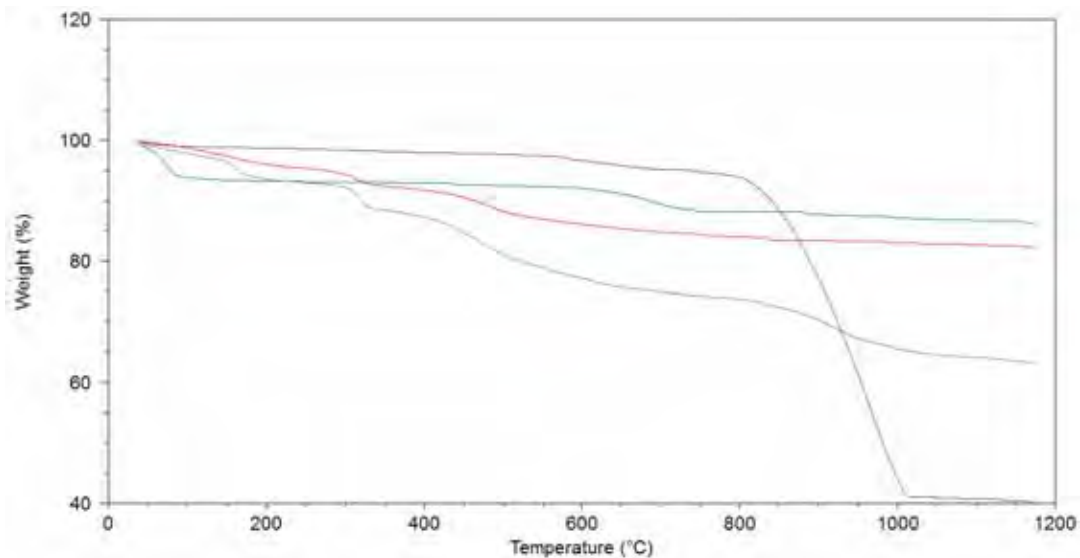


Figura 9: Análise térmica das frações de bentonita (leve (cinza), média (roxo), pesada (vermelho)) e bentonita não fracionada (verde). Atmosfera dinâmica de N₂, fluxo 100 mL min⁻¹, β=20°C min⁻¹. *picos exotérmicos para cima.

Observa-se a perda de massa ao longo do fracionamento da bentonita, segundo Speyer e Meyers (1976), a perda de massa se intensifica, conforme há um aumento do raio do cátion metálico ($K^+ > Na^+ > Li^+$) cátion trocável presente na estrutura da argila. Pode-se observar que em bentonita não fracionada há menor perda de água interlamelar, pois esta não foi saturada com íon sódio, processo este realizado com a adição de NaOH na fração pesada e saturação com NaCl após purificação da bentonita leve.

A TG, DTG e DTA para fração leve de bentonita estão apresentadas na **Figura 10**:

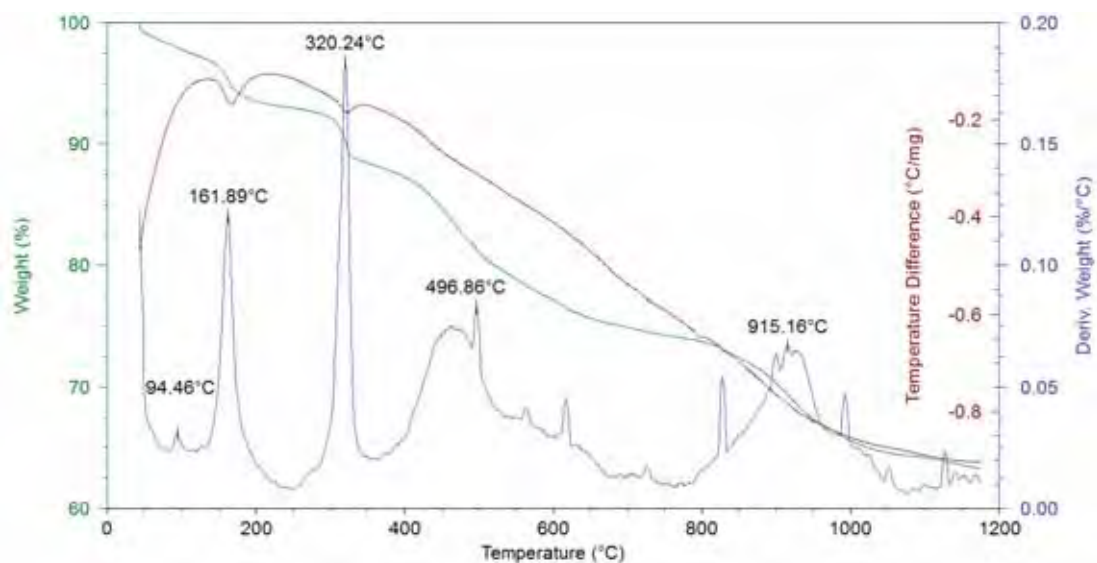


Figura 10: Análise térmica da bentonita leve e purificada. Atmosfera dinâmica de N₂, fluxo 100 mL min⁻¹, β=20°C min⁻¹. *picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).

Pode-se identificar a devida perda de massa pela DTG, corroborada pela DTA conforme os intervalos: **1-** associada a água adsorvida superficialmente, pico endotérmico $T_{\text{pico}}=94,48^{\circ}\text{C}$; **2-** Água adsorvida na região interlamelar (X^{-}), pico endotérmico, $T_{\text{pico}}=161,89^{\circ}\text{C}$; **3-** associado a águas de hidratação de Na^{+} , pico endotérmico de baixa intensidade $T_{\text{pico}}=320,24^{\circ}\text{C}$; **4-** associado a desidroxilação da esmectita, pico endotérmico de baixa intensidade, $T_{\text{pico}}=496,86^{\circ}\text{C}$ (YARIV, S; LAPIDES, I; BORISOVER, M., 2012); **5-** associado a fusão do NaCl contaminante na amostra, pico endotérmico $T_{\text{pico}}=915,16^{\circ}\text{C}$.

6.2.2. Análise térmica bentonita fracionada leve / cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+})

As **Figuras 11, 12, 13 e 14** apresentam as curvas, TG, DTG e DTA obtidas para as amostra de bentonita leve purificada com cátions metálicos (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) respectivamente.

Com base na **Figura 11**, apresenta-se curva DTG, associada as curvas TG e DTA, da amostra de bentonita leve purificada com cátion metálico cádmio (II), observando-se a presença de três etapas de perda de massa atribuídas a- **1-** águas adsorvidas superficial, interlamelar e adsorvida ao cádmio (II), $T_{\text{pico}}= 76,90^{\circ}\text{C}$, processo endotérmico; **2-** Decomposição térmica de nitrato, $T_{\text{pico}}= 333,44^{\circ}\text{C}$, processo exotérmico de baixa intensidade; **3-** desidroxilação da estrutura da argila $T_{\text{pico}}= 687,36^{\circ}\text{C}$, com a formação de um pico endotérmico (perda de água de constituição) . Podemos observar ainda na análise de DTA um pico exotérmico em $T_{\text{pico}}= 967,8^{\circ}\text{C}$ característico a transição cristalina do material com ausência de cristalinidade.

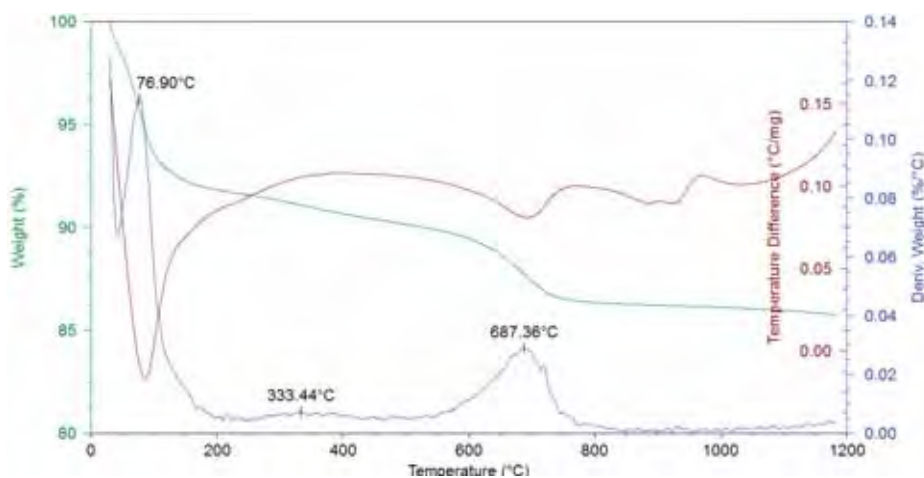


Figura 11: Análise térmica Bentonita fracionada/ Cd^{2+} . Atmosfera dinâmica de O_2 , 100 mL min^{-1} , $\beta = 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, * Picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).

Com base nas **Figuras 12, 13 e 14**, apresentam-se as curvas DTG, associadas a curvas TG e DTA, das amostras de bentonita leve purificada com cátions metálicos, cobre (II) níquel (II), chumbo (II), respectivamente, observando-se a o mesmo perfil térmico apresentado para **Figura 11**.

As temperaturas de pico das etapas de perda de massa das amostras de bentonita com cobre (II) (B_{Cu}), chumbo(II) (B_{Pb}) e níquel (II) (B_{Ni}), estão apresentadas respectivamente- **1-** (B_{Cu}) $T_{pico}= 75,24\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B_{Pb}) $T_{pico}= 70,47^{\circ}\text{C}$; (B_{Ni}) $T_{pico}= 76,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ processos endotérmicos; **2-** (B_{Cu}) $T_{pico}= 330,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B_{Pb}) $T_{pico}= 365,52\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B_{Ni}) $T_{pico}= 290,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; processos exotérmicos de baixa intensidade processos endotérmicos; **3-** (B_{Cu}) $T_{pico}= 698,7\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B_{Pb}) $T_{pico}= 686,02\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B_{Ni}) $T_{pico}= 702,30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

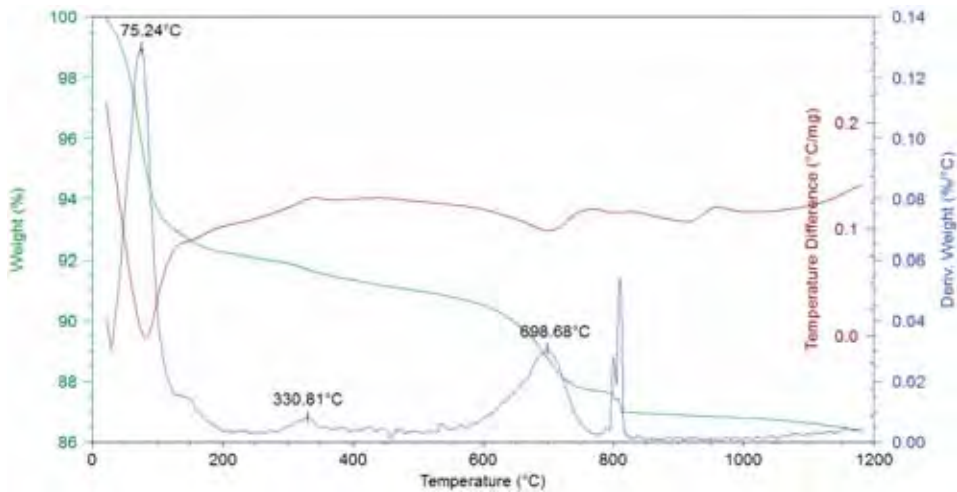


Figura 12: Análise térmica Bentonita fracionada/ Cu^{2+} . Atmosfera dinâmica de O_2 , 100 mL min^{-1} , $\beta= 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. * Picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).

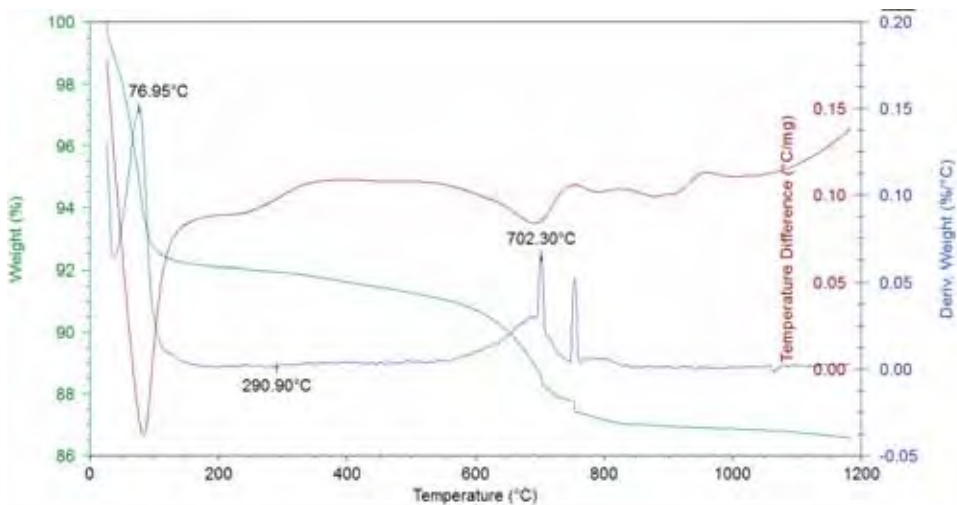


Figura 13: Análise térmica Bentonita fracionada/ Ni^{2+} . Atmosfera dinâmica de O_2 , 100 mL min^{-1} , $\beta= 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. * Picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).

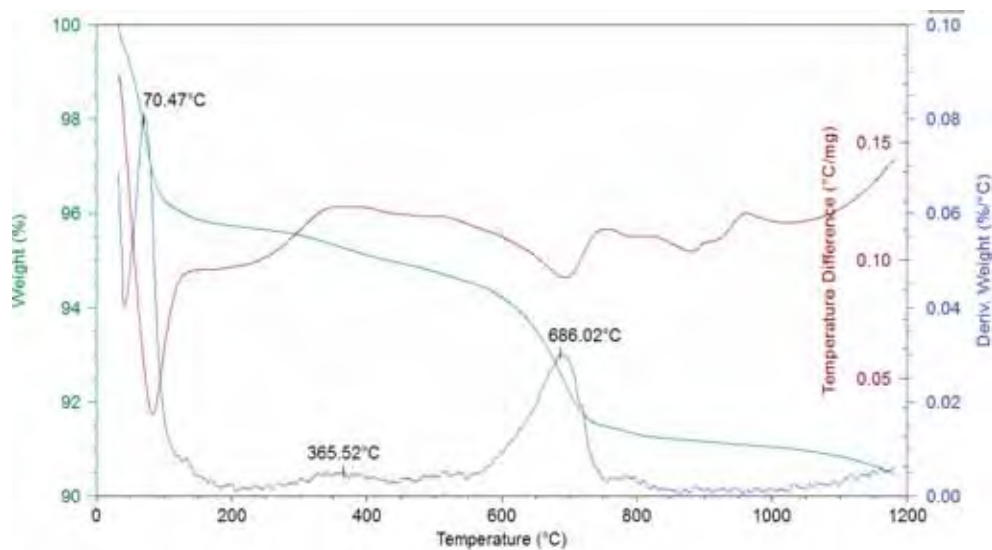


Figura 14: Análise térmica Bentonita fracionada/ Pb^{2+} . Atmosfera dinâmica de O_2 , 100 mL min^{-1} , $\beta = 20^\circ \text{ C min}^{-1}$. * Picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).

Estudos realizados por Eren e Afsin (2008), exibem as curvas TG e DTA para amostras de bentonita com íon cobre (II), a qual apresenta similaridade com o presente trabalho.

6.2.3. Análise térmica interação bentonita/PVA/cátion metálico

A **Figura 15** apresenta as curvas, TG, DTG e DTA obtidas para a amostra de PVA 40-52 comercial, grau de hidrólise 87.0-89.0 %. Apresenta pH 7,0 quando solubilizada em água.

A partir da curva DTG, associada às curvas TG e DTA, é possível observar-se a presença de quatro etapas de perda de massa atribuídas a: **1-** voláteis, $T_{\text{pico}} = 100^\circ \text{ C}$, processo endotérmico de baixa intensidade; **2-** resíduo de fabricação, $T_{\text{pico}} = 261,29^\circ \text{ C}$, processo exotérmico de baixa intensidade; **3-** decomposição térmica do PVA em $350,11^\circ \text{ C}$, com ausência de sinal endo ou exotérmico, associado a processos térmicos simultâneos, com a formação de um intermediário de degradação, resultante da remoção de água de constituição; **4-** degradação do intermediário formado na etapa **3-**, $T_{\text{pico}} = 429,19^\circ \text{ C}$, com a formação de um pico exotérmico agudo, representando a queima quase que instantânea do produto, o que pode ser constatado a partir da projeção do pico para temperaturas superiores a do forno, no intervalo de $(450 \leq T \leq 475)^\circ \text{ C}$.

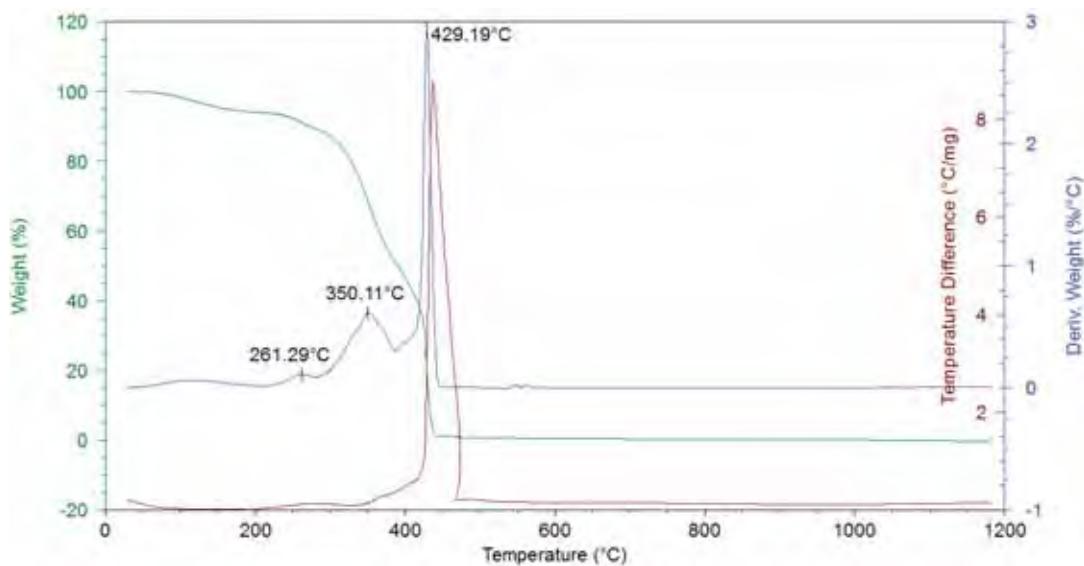


Figura 15: TG (Verde), DTG (Azul) e DTA (Vermelho), amostra de PVA 40-52. Atmosfera dinâmica de O₂, 100 mL min⁻¹, β= 20° C mim⁻¹, * Picos exotérmicos para cima.

As **Figuras 16, 17 e 18**, relacionam as curvas TG, DTG e DTA, respectivamente, dos compósitos bentonita não fracionada/Cu²⁺/PVA e bentonita leve purificada/Cu²⁺/PVA.

A partir da curva DTG (**Figura 17**), associada às curvas TG e DTA, foi observado em sistema bentonita não fracionada/Cu²⁺/PVA um processo de perda de massa ocorrendo em seis etapas: **1-** perda de água, T_{pico}= 66,7 °C, usada como solvente, processo endotérmico; **2-** decomposição do polímero associado à argila, contendo os íons cobre (II), T_{pico}= 256,7 °C, processo endotérmico, apresentando-se como uma endotérmica larga, atribuída a remoção de água de constituição do polímero e associada à remoção da água da etapa **1-**, com a formação de compostos intermediários; **3-** remoção de molécula de água T_{pico}= 327,6 °C, associado ao íon Cu (II), previamente adsorvido a superfície da argila, ocorrendo como um processo endotérmico de baixa intensidade. A remoção desta água, a temperatura superior a 250 °C, é considerável pelo fato dos íons Cu(II) estarem associados ao substrato de argila e atrelado ao fato de a decomposição inicial do polímero ser endotérmica, o que gera uma barreira de difusão ao calor; **4-** as etapas de **4-** a **6-**, T_{pico}= 436,8; 545,3 e 646,9 °C, respectivamente, estão associadas à decomposição de intermediários do polímero original formados a partir da etapa **2-**. Especificamente, na etapa **6-** estão presentes dois processos, sendo um exotérmico e outro endotérmico, associados a oxidação do último intermediário e a simultânea ocorrência da desidroxilação da argila (remoção de água de constituição da argila). Para temperaturas

superiores a 800 °C há ocorrência de processos de reestruturação das lamelas da argila devido à desestruturação da mesma.

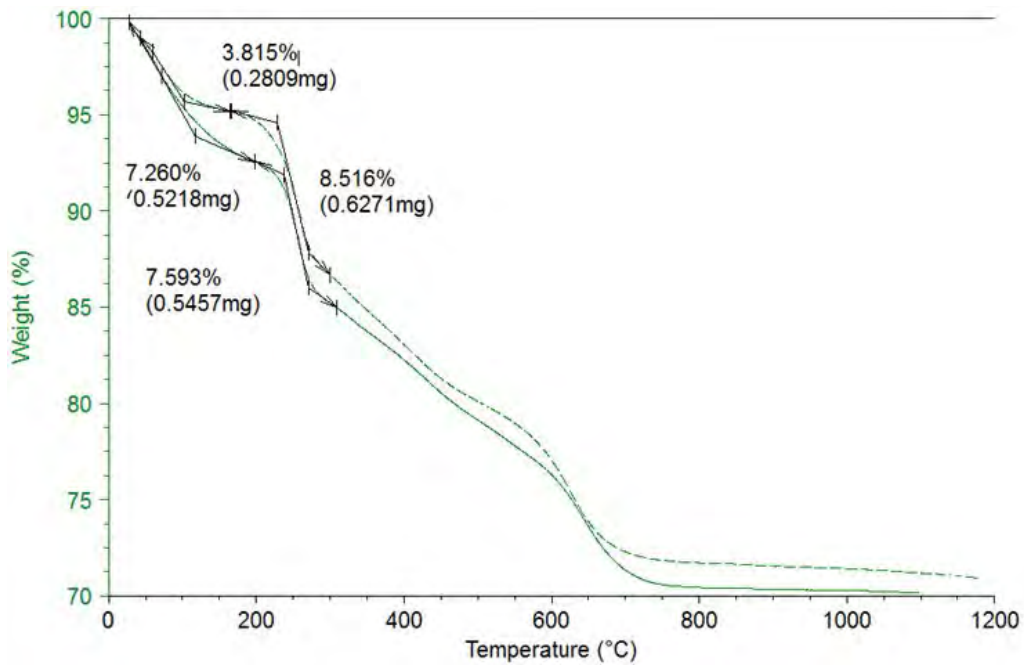


Figura 16: TG das amostras: bentonita não fracionada/ Cu^{2+} /PVA(-) e bentonita leve purificada/ Cu^{2+} /PVA(---). Atmosfera dinâmica de O_2 , 100 mL min^{-1} , $\beta = 20^\circ \text{ C min}^{-1}$. * Picos exotérmicos para cima.

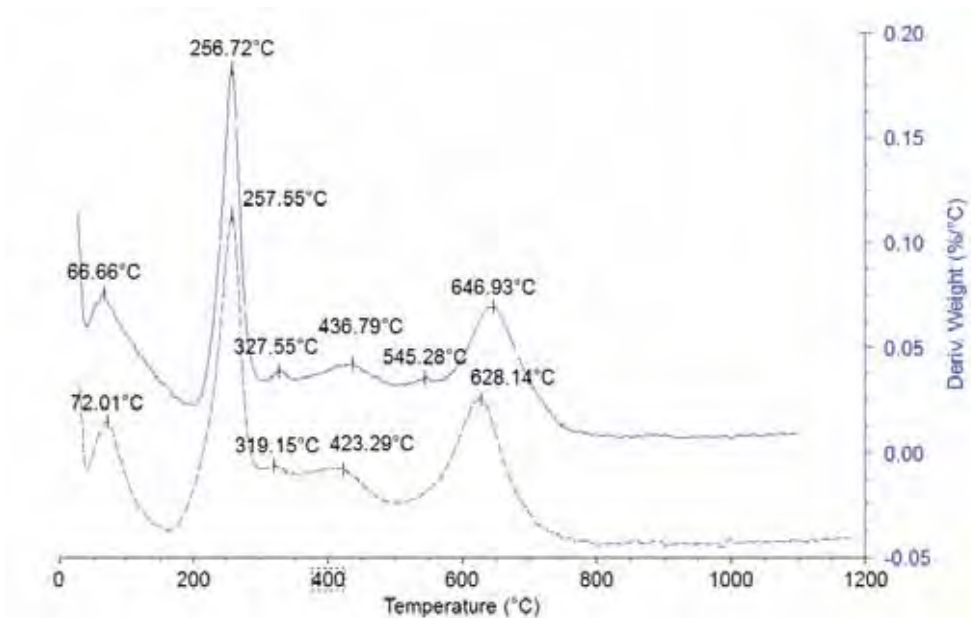


Figura 17: DTG das amostras: bentonita não fracionada/ Cu^{2+} /PVA(-) e bentonita leve purificada/ Cu^{2+} /PVA(---). Atmosfera dinâmica de O_2 , 100 mL min^{-1} , $\beta = 20^\circ \text{ C min}^{-1}$. * Picos exotérmicos para cima.

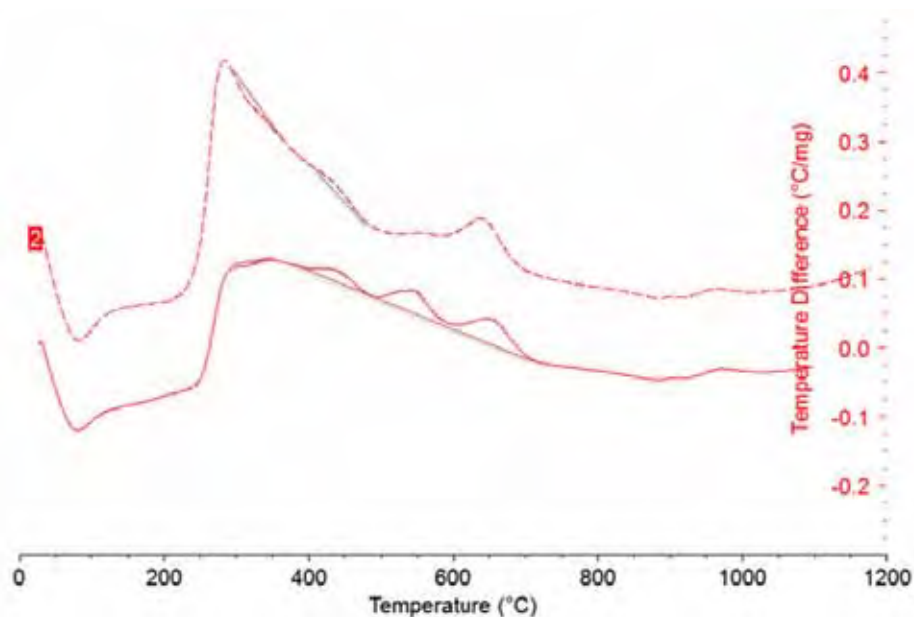


Figura 18: TG das amostras: bentonita não fracionada/ Cu^{2+} /PVA(-) e bentonita leve purificada/ Cu^{2+} /PVA(- - -). Atmosfera dinâmica de O_2 , 100 mL min^{-1} , $\beta = 20^\circ \text{C min}^{-1}$. * Picos exotérmicos para cima.

A partir da curva DTG (**Figura 17**), em associação com as curvas TG e DTA, observou-se para o sistema bentonita leve purificada/ Cu^{2+} /PVA, cinco etapas de perda de massa, semelhante ao sistema apresentado anteriormente. Foi possível verificar, com base na comparação das curvas TG (**Figuras 16**): **1-** para a primeira etapa de perda de massa uma diminuição no teor de água, presente na superfície do compósito, de 30,67 % (m/m), para o compósito preparado a partir da bentonita leve (purificada); **2-** para a segunda etapa observou-se um aumento do teor de polímero de 11,25 % (m/m). A diminuição do teor de água, concomitante ao aumento do teor de polímero, fornecidos pelos resultados das curvas TG, estão em concordância com a apropriação visual da suspensão aquosa do compósito que se apresentou na condição de um hidrogel.

6.3. Determinação de CTC

Os processos de determinação de CTC deram-se com base no Método de Kjeldahl em aparelho construído em laboratório, como descrito no **item 5.4**.

A quantidade de nitrogênio total determinada na calibração do equipamento mostrou que o mesmo apresenta uma eficiência média de $(97,5 \pm 3,1) \%$.

Os resultados obtidos para a CTC da argila por meio do método de Kjeldahl para a bentonita comercial não fracionada e para a fração leve da bentonita fracionada foram 50,6 $m_{eq}/100g$ e 126,8 $m_{eq}/100g$ de argila, respectivamente. Os dados são concordantes com aqueles apresentados na literatura para a CTC da argila bentonita que pode variar de 60-150 $m_{eq} / 100g$ de argila,. (SANTOS, P, 1975)

6.4. Infravermelho das amostras bentonita fração leve e não fracionada

As análises de espectroscopia de infravermelho da bentonita não fracionada e da fração leve purificada (**Figuras 19**) objetivaram-se devido à necessidade de identificar se após o fracionamento da amostra de bentonita houve a conservação da estrutura, bem como verificar a ausência de carbonato na fração leve purificada da argila.

Podemos observar nas **Figuras 19**, a similaridade dos espectros de infravermelho da argila bentonita leve purificada e não fracionada, sugerindo que não houve desestruturação do composto. Picos na região de 457 cm^{-1} observados estão correlacionados a vibrações assimétricas de O-Si-O; na região 680 cm^{-1} correspondem à vibração de estiramento assimétrico Si-O-Si. (MANOHAR, D. ; NOELINE B.; ANIRUDHAN T., 2005). Observa-se ainda pico de alta intensidade na região de 1000-1100 cm^{-1} relativo à banda Si-O; banda de absorção próxima a 3450-1641 cm^{-1} é relacionada à frequência de OH adsorvido em forma de água na superfície da argila; na região 3620-915 cm^{-1} é confirmada a presença de águas de constituição de esmectita dioctaédrica com [Al, Al-OH], bandas de alongamento e flexão. (AYALI, F.; SRASRA, E.; TRABELSI-AYADI, M., 2005)

Pode-se observar na **Figura 19**, que no espectro da fração leve há ausência da banda 1430 cm^{-1} referente ao carbonato de cálcio e magnésio. Entretanto, há a presença de um pico com intensidade relativa em 800 cm^{-1} de possível contaminante de quartzo na amostra leve e purificada. (AYALI, F.; SRASRA, E.; TRABELSI-AYADI, M., 2005)

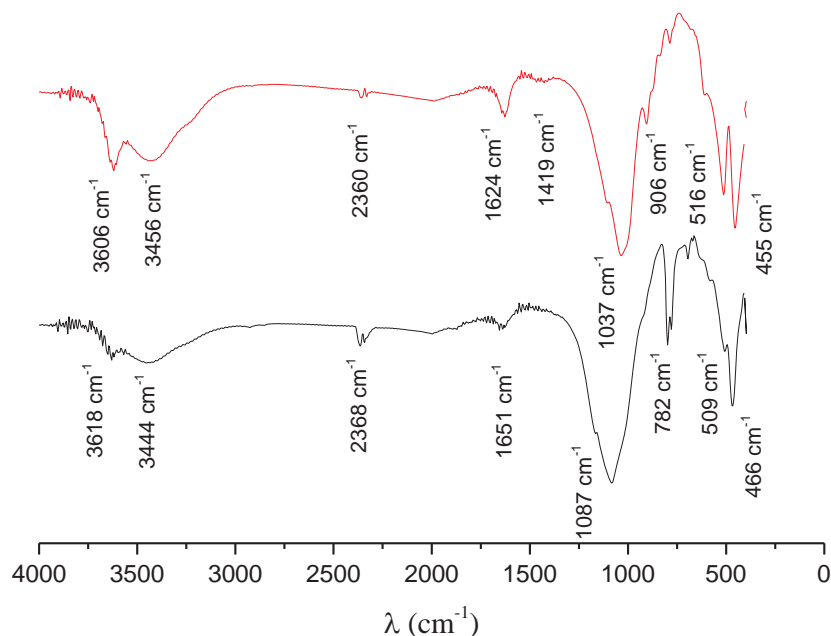


Figura 19: Análises de Infravermelho: Bentonita não fracionada (**Vermelho**) e bentonita leve e purificada (**Preto**).

6.5. Adsorção de cátions metálicos em bentonita fração leve e purificada

Utilizando o espectrômetro de absorção atômica (EAA) quantificou-se os cátions metálicos presentes na solução em equilíbrio (C_{eq}) expressa em $mg L^{-1}$. Pela diferença entre a concentração total adicionada e a concentração em equilíbrio, determinou-se a concentração adsorvida (C_{ads}) nos diferentes sistemas, sendo as unidades convertidas ($mg g^{-1}$)

6.5.1. Adsorção do cátion metálico Pb^{2+} em bentonita leve purificada

As concentrações de chumbo (II) em equilíbrio (C_{eq}) determinadas por EAA e concentrações adsorvidas (C_{ads}) calculadas pela diferença entre a concentração adicionada (C_{adc}) e concentração em equilíbrio (C_{eq}) estão apresentadas na **Tabela 4**:

Tabela 4: Concentrações adicionadas, em equilíbrio e adsorvidas do cátion metálico Pb^{2+} em bentonita leve purificada

$C_{adc} (mg L^{-1})$	$C_{eq}(mg L^{-1})$	$C_{ads}(mg g^{-1})$
0,00	0,00	0,00
4,21	0,01	1,68
5,27	0,04	2,09
6,86	0,15	2,68
8,98	0,29	3,47
14,00	11,11	5,78
17,00	14,02	5,96
20,00	16,75	6,51
23,00	20,02	5,96
31,51	22,89	17,24
39,91	32,33	15,15
48,16	39,56	17,21
57,22	46,22	22,00
64,73	47,33	34,79
73,38	54,00	38,76
81,95	60,67	42,57

A isoterma de adsorção para o Pb^{2+} em bentonita leve purificada está apresentada na **Figura 20:**

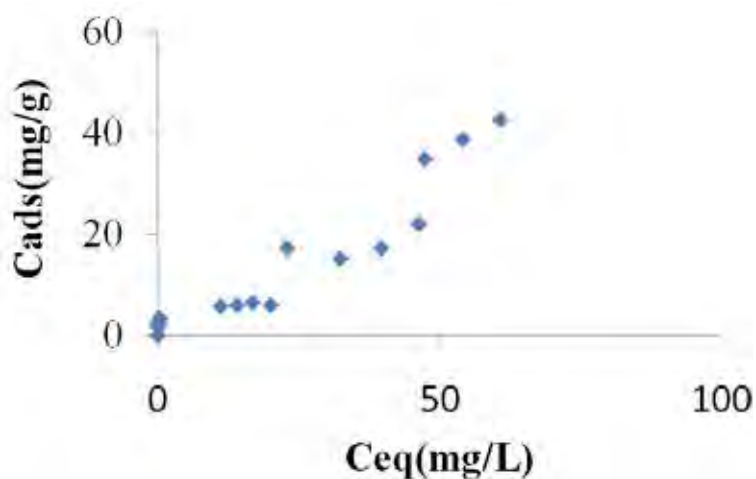


Figura 20: Isoterma de adsorção do cátion metálico Pb^{2+} em bentonita leve purificada. Concentração: 0 a 82 $mg L^{-1}$. $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm

É possível observar na **Figura 20** três regiões de saturação. Não é possível concluir que estas saturações estejam relacionadas apenas à adsorção lateral (Si-OH), basal da argila e interlamelar ($X^- \approx$) da argila, pois como o experimento foi realizado a pH 7,0 (90% Pb^{2+} e 10% $Pb(OH)^+$), segundo Baes e Mesmer (1976), há adsorções de diferentes espécies de chumbo o que representa que, a energia do hidróxi-complexo formado, tem uma energia de adsorção diferente à do Pb^{2+} . Então se pode concluir que a formação da estrutura em “degraus” apresentada na **Figura 20**, pode estar relacionada a diferentes tipos de adsorção no sistema.

O 1º patamar que representa 15% pode ser atribuído a adsorção do Pb^{2+} tanto na região interlamelar ($X^- \approx$) como na região lateral (Si-OH); 2º patamar que corresponde a 25% possivelmente corresponde a adsorção da espécie $Pb(OH)^+$, e 60% a adsorção de Pb^{2+} na região interlamelar ($X^- \approx$).

Xu e colaboradores (2008), evidenciam o fato apresentado anteriormente, da formação de complexos para explicar a adsorção do Pb^{2+} em diferentes faixas de pH em sistema de Bentonita MX-80, o grupo evidencia que abaixo de pH 6,0 há apenas formação de Pb^{2+} no sistema adsorativo, porém quando aumenta-se o pH forma-se chumbo hidrolisado na forma de $PbOH^+$, $PbOH_2$ ou $PbOH_3^-$. A pH 9,0 o sistema tem sua adsorção máxima pois temos espécies de Pb^{2+} livre e em forma de complexo $PbOH^+$, $PbOH_2$, entretanto com o aumento do pH o sistema começa a formar em sua maioria complexos aquosos de $PbOH_3^-$ que interagem com sítios de carga positiva e sítios ácidos de Lewis presentes na estrutura da argila.

Com base na isoterma apresentada na **Figura 20**, foram utilizados modelos matemáticos empíricos para caracterização deste sistema. Os modelos mais usuais são os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushevic-Kaganner, no caso de superfícies argilosas.

As **Figuras 21, 22 e 23** apresentam as linearidades dos tratamentos matemáticos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e DRK para o sistema Pb^{2+} - bentonita leve purificada em uma ampla faixa de concentração. Observa-se pelas **Figuras 21, 22 e 23**, baixa correlação linear entre as isotermas na faixa total de concentração verifica-se que o esperado grau de correlação entre os pontos não existe. Porém pode-se melhor caracterizar o sistema quando se avalia os intervalos de concentração até 20 mg L^{-1} e $> 20 \text{ mg L}^{-1}$. As **Figuras 24, 25 e 26** representam os tratamentos de Langmuir, Freundlich e DRK para baixas concentrações (BC) (até $23,00 \text{ mg L}^{-1}$).

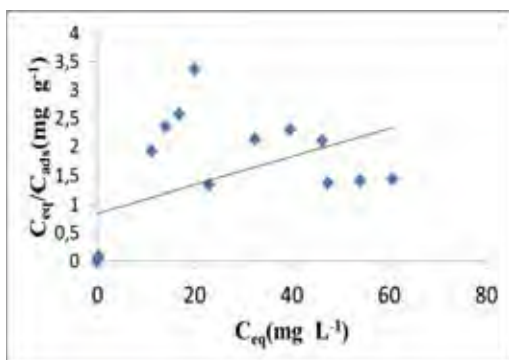


Figura 21: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , Concentração: 0 a 80 $mg L^{-1}$, isoterma de Langmuir $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm

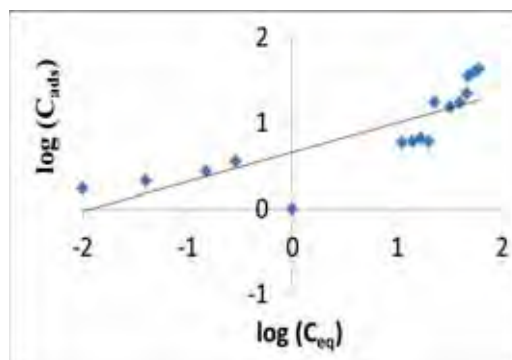


Figura 22: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , Concentração: 0 a 80 $mg L^{-1}$, isoterma de Freundlich $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm

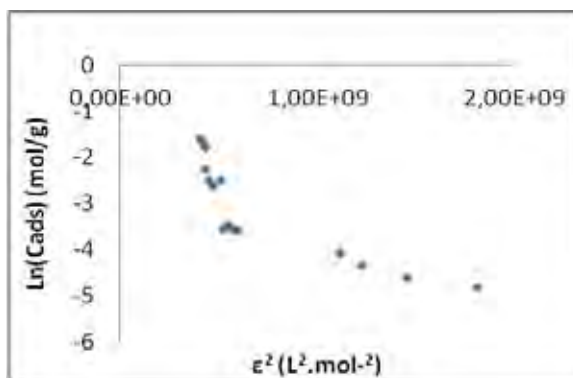


Figura 23: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , Concentração: 0 a 80 $mg L^{-1}$, isoterma de DRK, $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm

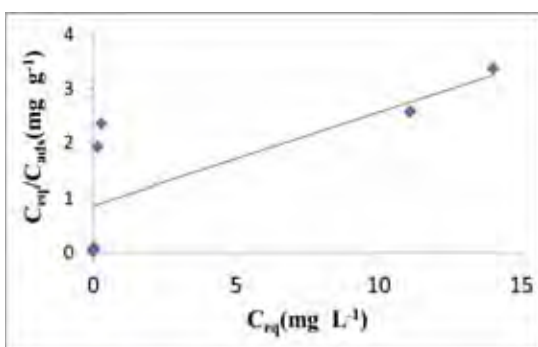


Figura 24: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , concentração: 0 a 20 $mg L^{-1}$ isoterma de Langmuir $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm.

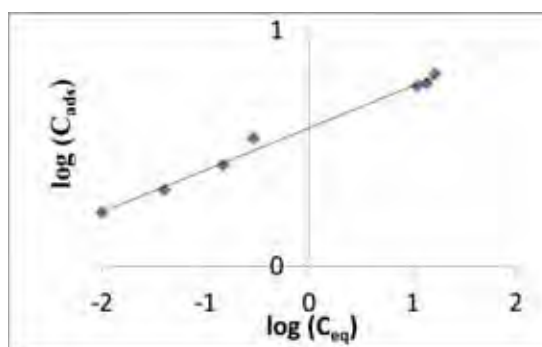


Figura 25: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , concentração: 0 a 20 $mg L^{-1}$ isoterma de Freundlich, $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm.

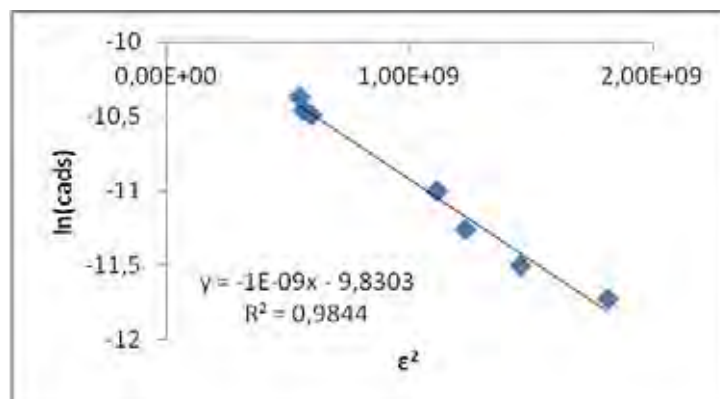


Figura 26: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/Pb²⁺, concentração: 0 a 20 mg L⁻¹ isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm.

Apenas isotermas com $R^2 > 0,900$ foram consideradas relevantes, ou seja, as isotermas de adsorção de Freundlich e DRK a baixas concentrações foram as que apresentaram grau de correlação satisfatório e os parâmetros obtidos estão apresentados na **Tabela 5**:

Tabela 5: Parâmetros obtidos das linearidades das isotermas de Freundlich e DRK para Pb²⁺

Parâmetros		
Freundlich	K _f	n
	3,88	0,1737
DRK	β (mol ² /J ²)	C _m (mol/g)
	1.10 ⁻⁹	5,36.10 ⁻⁵

A linearidade da isoterma de Freundlich a baixas concentrações nos revela um modelo de multicamadas, podem ser relacionadas à adsorção lateral (Si-OH), basal das lamelas de argila e interlamelar ($X^- \approx$). O alto valor de **K_f** representa alta capacidade de adsorção o chumbo e os sítios de adsorção Bentonita; **n** representa a dependência da concentração com a adsorção de chumbo e intensidade

Segundo Xu e colaboradores (2008), os valores de **K_f** e **n** encontrados para Bentonita MX-80 para adsorção de chumbo, são respectivamente, $6,18 \times 10^{-2}$ e 0.703. Comparação os dados da Bentonita MX-80 com a Bentonita fracionada observa-se que esta apresenta maior

capacidade e menor dependência da concentração de Pb^{2+} em solução. Sodré e colaboradores (2001), sugerem que o valor de n está associado à interação entre os sítios ativos da argila e a substância a ser adsorvida.

Podemos utilizar parâmetros obtidos C_m e β da equação de DRK, para determinar a capacidade de adsorção máxima do sistema, bem como a variação de energia de adsorção. C_m indica a capacidade de adsorção máxima obtida que foi de 5,36 meq/100g de argila bentonita fracionada sendo que a energia associada a este processo calculada com base no parâmetro β , é igual a de -22,360 KJ/mol.

Utilizando o ponto de saturação da curva de distribuição (eq.2) do primeiro patamar (Figura 20) obteve-se valor de ΔG° para a saturação dos sítios de adsorção, $\Delta G^\circ = -6,2$ KJ. O que evidencia a preponderância da adsorção física no sistema, ou seja, adsorção por troca iônica, porém apresenta valor bem menor ao obtido pela equação de DRK.

A análise das isotermas para altas concentrações de chumbo (AC) (31,00 até 81,00 mg L⁻¹) estão apresentada nas Figuras 27, 28 e 29:

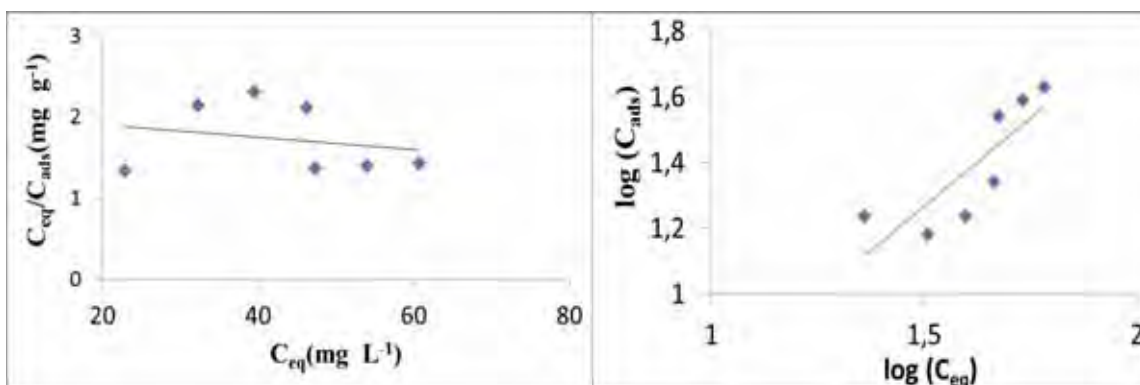


Figura 27: Isotherma se adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , concentração: 20 a 80 mg L⁻¹ isoterma de Langmuir, T= 24±1 °C, 1 atm.

Figura 28: Isotherma se adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , concentração: 20 a 80 mg L⁻¹ isoterma de Freundlich, T= 24±1 °C, 1 atm.

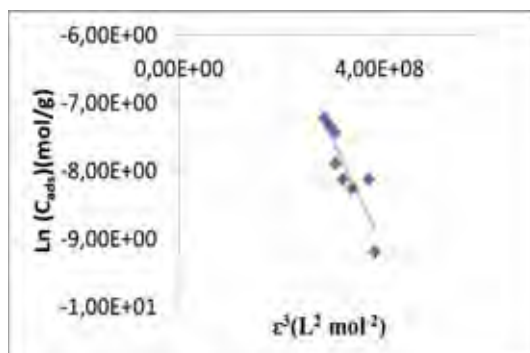


Figura 29: Isotherma se adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , concentração: 20 a 80 mg L⁻¹ isoterma de DRK, T= 24±1 °C, 1 atm.

Não houve grau de correlação satisfatório em nenhum modelo proposto, podemos destacar que em altas concentrações há maior formação de $\text{Pb}(\text{OH})^+$ portanto, há ,possivelmente, dois tipos de adsorção em competição, este pode ser umas das explicações para a baixa correlação apresentada. Mesmo assim, as melhores correlações são para os modelos de Freundlich e DRK.

6.5.2. Adsorção do cátion metálico Cd^{2+} em bentonita leve purificada

Os dados obtidos para a adsorção do Cd^{2+} na fração leve da argila estão apresentados na **Tabela 6:**

Tabela 6: Concentrações adicionadas, em equilíbrio e adsorvidas do cátion metálico Cd^{2+} em bentonita leve purificada

Cads (mg L⁻¹)	Ceq (mg L⁻¹)	Cads (mg g⁻¹)
0,00	0,00	0,00
0,39	0,06	0,66
0,45	0,10	0,70
0,51	0,25	0,52
0,56	0,27	0,59
0,62	0,30	0,65
0,68	0,29	0,78
0,79	0,43	0,73
0,97	0,34	1,24
1,20	0,72	0,96
1,42	0,68	1,48
3,10	0,73	4,74
6,20	0,72	10,96
9,29	2,07	14,44
12,4	4,29	16,21
15,49	7,59	15,80

A isoterma apresentada na **Figura 30** mostra uma adsorção facilitada pelo aumento da concentração do cátion metálico Cd^{2+} , atingindo um patamar de adsorção máximo em 16mg do cátion por g de argila.

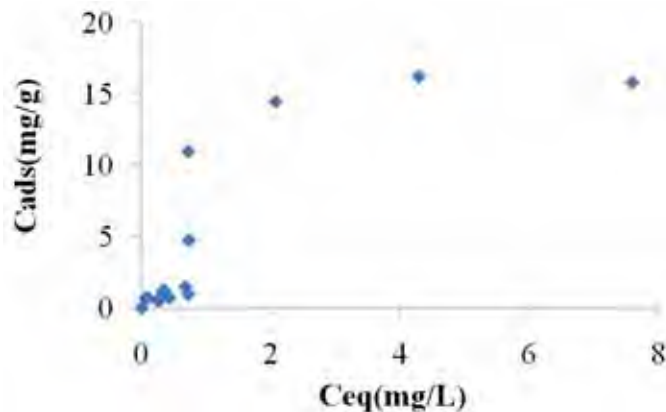


Figura 30: Isotherma de adsorção do cátion metálico Cd^{2+} em bentonita leve purificada. Concentração: 0 a $15,5 \text{ mg L}^{-1}$. $T=24\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm.

O tratamento matemático para a adsorção em concentrações menores que $1,20 \text{ mg/L}$, não apresentam grau de correlação satisfatório ($R^2 > 0,900$), as **Figuras 31, 32 e 33** evidenciam a baixa linearidade dos modelos de adsorção nessa faixa de concentração.

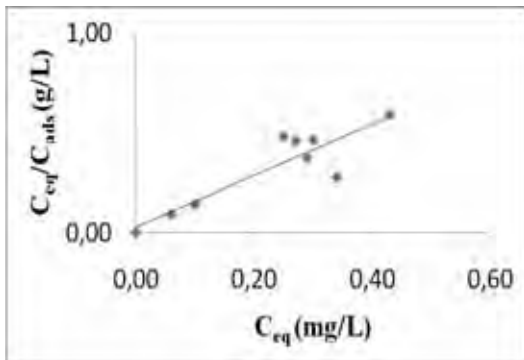


Figura 31: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Cd^{2+} , Concentração: 0 a $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, isoterma de Langmuir $T=24\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm

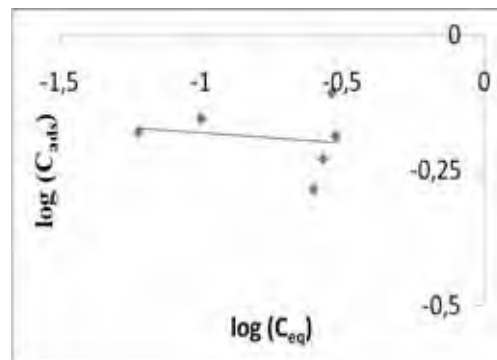


Figura 32: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Cd^{2+} , Concentração: $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, isoterma de Freundlich. $T=24\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm

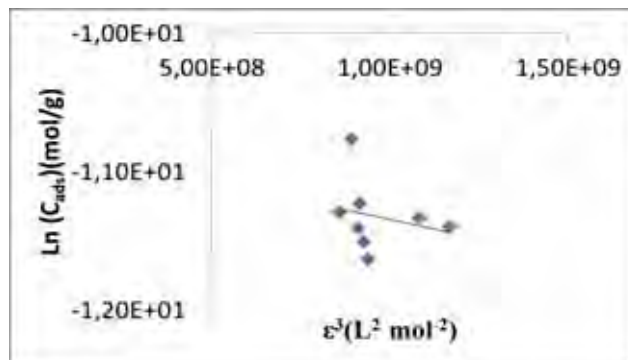


Figura 33: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Cd^{2+} , Concentração $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, isoterma de DRK, $T=24\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm

É possível observar uma região de saturação bem definida a altas concentrações (AC) de cádmio (**Figura 30**). Segundo Adebowale e colaboradores (2005), o sistema de Kaolinita-K revela que uma adsorção heterogênea representa melhor o sistema em altas concentrações. No caso da kaolinita-K, o modelo matemático, que apresenta melhor correlação, é o modelo de Freundlich.

As **Figuras 34, 35 e 36** representam a linearidade dos matemáticos de isotermas de adsorção para sistema em altas concentrações ($> 1,20 \text{ mg/L}$):

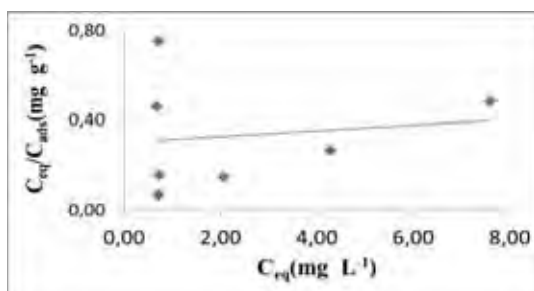


Figura 34: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/ Cd^{2+} , Concentração: 1,2 a $15,5 \text{ mg L}^{-1}$, isoterma de Langmuir $T = 24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm

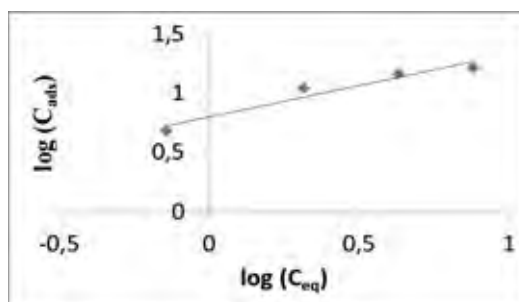


Figura 35: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/ Cd^{2+} , Concentração: 1,2 a $15,5 \text{ mg L}^{-1}$, isoterma de Freundlich, $T = 24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm

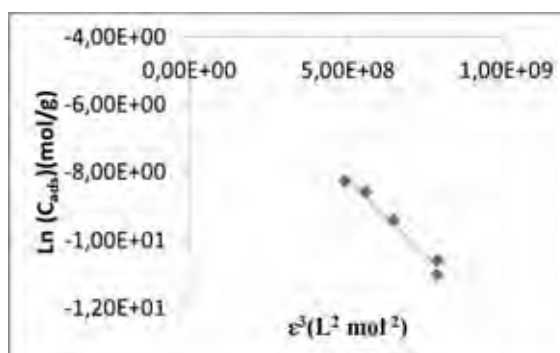


Figura 36: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/ Cd^{2+} , Concentração: 1,2 a $15,5 \text{ mg L}^{-1}$, isoterma de DRK, $T = 24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm

Com base nas isotermas apresentadas anteriormente, obteve-se os parâmetros descritos na **Tabela 7**:

Tabela 7: Parâmetros obtidos das linearidades das isotermas de Freundlich e DRK para adsorção do Cd^{2+}

Parâmetros		
Freundlich	K_f	n
	12,02	0,1763
DRK	β (mol^2/J^2)	C_m (mol/g)
	$1 \cdot 10^{-9}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$

A linearidade da isoterma de Freundlich nos revela um modelo de multicamadas, pois a adsorção esta relacionada à adsorção na região interlamelar ($X^- \approx$), basal e lateral das da argila. O alto valor de K_f revela alta capacidade de adsorção de cádmio em bentonita leve e purificada, n está associado à interação entre os sítios ativos da argila e a substância a ser adsorvida.

Segundo Fernandes-Nava e colaboradores (2011), o C_m parâmetro da isoterma de DRK, que representa a capacidade máxima de adsorção da interação cádmio/bentonita apresenta valores $1,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ($12,4 \text{ mg g}^{-1}$) em bentonita granular, valor inferior ao encontrado no presente estudo ($3,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ou $34,1 \text{ mg g}^{-1}$), fato que pode ser explicado pelas diferenças granulométricas entre as argilas utilizadas. A linearidade da isoterma de DRK mostra que a maior contribuição pode ser atribuída a adsorção nos sítios basal e interlamelar ($X^- \approx$), e por meio dela, pode-se calcular a variação da energia livre de adsorção $\Delta G^\circ = -22,36 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Podemos determinar a variação da energia de adsorção (ΔG°) utilizando o K_d (coeficiente de distribuição) (eq.2), o valor encontrado foi de $\Delta G^\circ = -4,7 \text{ KJ}$.

6.5.3. Adsorção do cátion metálico Cu^{2+} em bentonita leve purificada

Na **Tabela 8** estão apresentadas as concentrações utilizadas nos experimentos para a adsorção de cobre em bentonita leve purificada:

Tabela 8: Concentrações adicionadas, em equilíbrio e adsorvidas do cátion metálico Cu^{2+} em bentonita leve purificada

$C_{\text{adc}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$C_{\text{eq}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$C_{\text{ads}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$
0,00	0,00	0,00
0,48	0,15	0,13
0,64	0,17	0,19
0,81	0,18	0,25
0,97	0,21	0,30
1,13	0,23	0,36
1,29	0,28	0,41
1,62	0,38	0,49
2,10	0,62	0,59
2,75	1,09	0,67
3,40	1,75	0,66
4,00	2,81	2,38
5,75	4,06	3,38
7,00	4,90	4,19
8,25	5,62	5,26
9,25	6,13	6,25
9,65	6,41	6,48
12,23	8,12	8,23
14,75	9,66	10,18
17,53	11,78	11,50
19,83	13,24	13,18
22,48	15,43	14,09
25,10	17,34	15,52

O perfil da isoterma revela que a adsorção apresenta baixa intensidade inicialmente e se intensifica pelo aumento da concentração do cátion metálico. A **Figura 37** representa a isoterma de adsorção do cobre na argila bentonita:

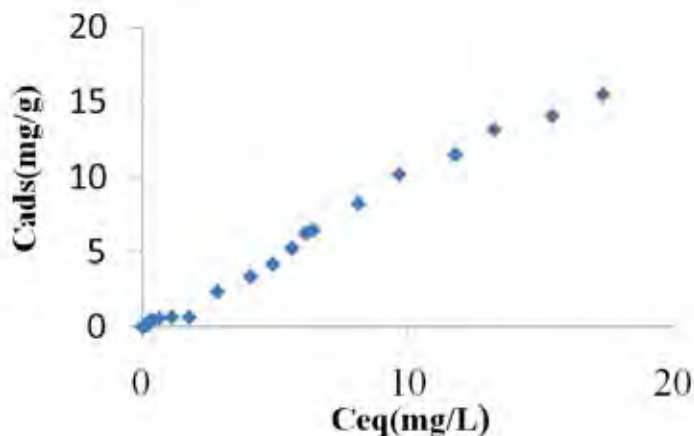


Figura 37: Isoterma de adsorção do cátion metálico Cu^{2+} em bentonita leve purificada. Concentração: 0 a 25,10 mg L^{-1} . $T=24\pm 1^\circ\text{C}$, 1 atm.

Para baixos valores de concentração ($< 5,75 \text{ mg L}^{-1}$), não foi obtido grau de correlação satisfatório ($R^2 > 0,9$) para modelos matemáticos aplicados. Nas **Figuras 38, 39 e 40**, observa-se a linearidade nas isotermas apresentadas.

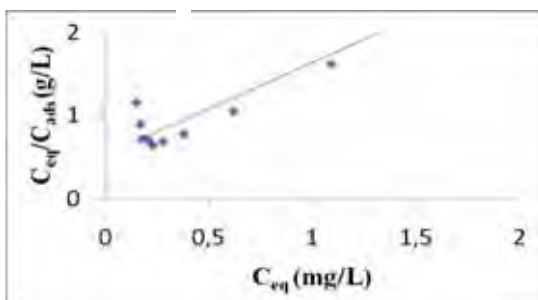


Figura 38: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/ Cu^{2+} , Concentração: 0 a 5,75 mg L^{-1} , isoterma de Langmuir, $T=24\pm 1^\circ\text{C}$, 1 atm

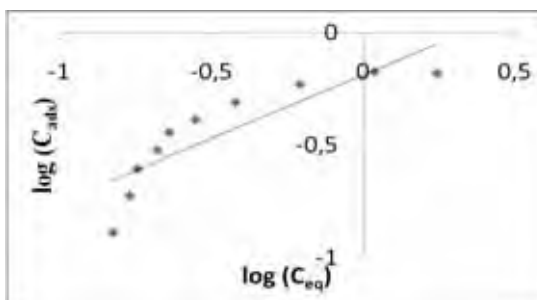


Figura 39: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/ Cu^{2+} , Concentração: 0 a 5,75 mg L^{-1} , isoterma de Freundlich, $T=24\pm 1^\circ\text{C}$, 1 atm

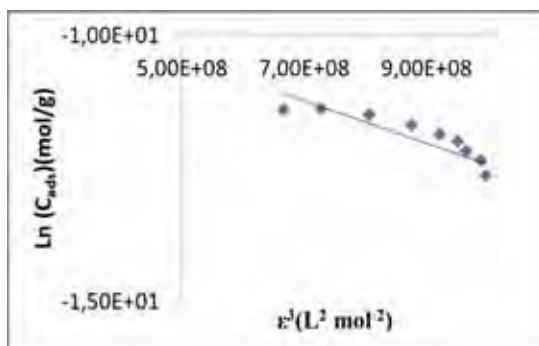


Figura 40: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/ Cu^{2+} , Concentração: 0 a 5,75 mg L^{-1} , isoterma de DRK, $T=24\pm 1^\circ\text{C}$, 1 atm

Standler e Schindler (1993) relacionam os sítios de adsorção tanto laterais como interlamelares (X^-) com o pH. Para $5,5 < \text{pH} < 10,0$ a adsorção prioritária é praticamente a adsorção interlamelar da espécie ($\approx X^- \text{Cu}^{2+}$) representado pelo mecanismo de troca iônica. Porém parte da adsorção do cobre no sistema ocorre nos sítios laterais (S-OH), a $\text{pH} > 5,5$ onde há uma interação muito forte entre os sítios laterais e o Cu^{2+} , predominando a espécie adsorvida ($-\text{SOCuOH}$) e como espécies intermediárias ($\approx \text{SOCu}^+$ e $\approx \text{SOHCu}^{2+}$).

O tratamento matemático das isotermas para adsorção de cobre em alta concentração ($> 5,75 \text{mg/L}$) estão apresentadas nas **Figuras 41, 42 e 43**.

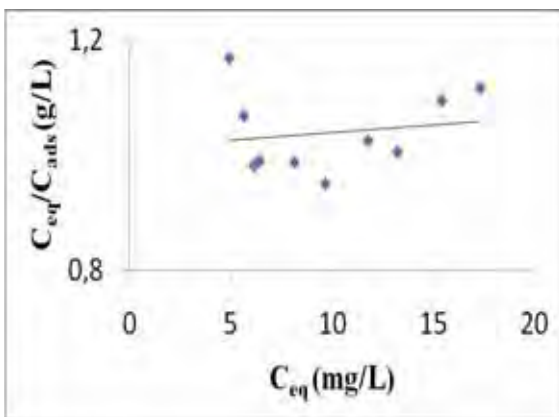


Figura 41: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Cu^{2+} , Concentração: 5,75 a 25,1 mg L^{-1} , isoterma de Langmuir, $T = 24 \pm 1$ °C, 1 atm

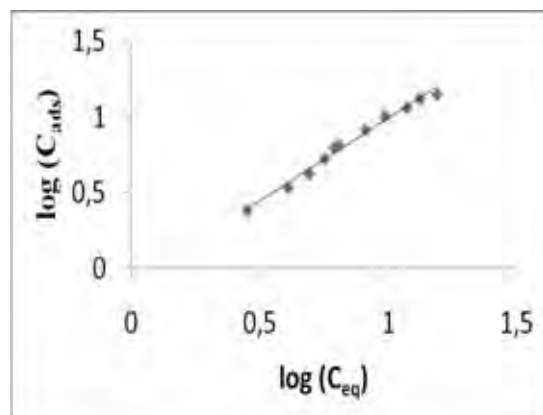


Figura 42: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Cu^{2+} , Concentração: 5,75 a 25,1 mg L^{-1} , isoterma de Freundlich, $T = 24 \pm 1$ °C, 1 atm

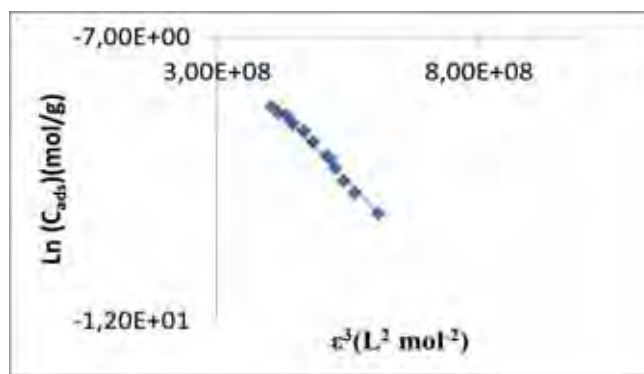


Figura 43: Isotherma de adsorção, bentonita fracionada/ Cu^{2+} , Concentração: 5,75 a 25,1 mg L^{-1} , isoterma de DRK, $T = 24 \pm 1$ °C, 1 atm

Podemos observar a linearidade para as isotermas de Freundlich e DRK, com valor de correlação acima de 0,98, para sistema de concentração alta com a **Tabela 9**:

Tabela 9: Parâmetros obtidos das linearidades das isotermas de Freundlich e DRK para adsorção do Cu^{2+}

Parâmetros		
Freundlich	K_f	n
	0,733	1,14
DRK	β (mol^2/J^2)	C_m (mol/g)
	1.10^{-8}	$13,55.10^{-3}$

A constante de Freundlich K_f indica a capacidade de adsorção do cobre em Bentonita. Segundo Linhares e colaboradores (2008) para valores onde $n \neq 1$ a uma heterogeneidade dos sítios do adsorvente.

Pode-se comparar os dados obtidos de adsorção na Bentonita purificada, aos dados referente ao estudo de Gök e colaboradores (2008), que evidenciam a adsorção em sistema Bentonita/Quitossana, cujo valor de K_f e n da a informação de um sistema funcionalizado muito eficiente na adsorção de cobre, sendo os valores respectivos iguais a 34,7 e 12,69.

Os valores de C_m e β obtidos pela isoterma de DRK, apresentaram valores superiores tanto para a saturação dos sítios quanto para intensidade de adsorção. Com base nos parâmetros, (C_m e β) foi possível obter os valores de recobrimento dos sítios ativos ($1355 m_{eq}/100g$) bem como a energia associada a este processo, $\Delta G^\circ = -7,7 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Segundo Araujo e colaboradores (2009), pode-se obter a variação da energia de adsorção utilizando o K_d (coeficiente de distribuição) (eq.2), o valor encontrado foi de $\Delta G^\circ = -1,2 \text{ KJ}$.

6.5.4. Adsorção do cátion metálico Ni^{2+} em bentonita leve purificada

A **Tabela 10** apresenta as concentrações utilizadas nos experimentos de adsorção de níquel (II), concentrações adsorvidas e não adsorvidas presentes no equilíbrio:

Tabela 10: Concentrações adicionadas, em equilíbrio e adsorvidas do cátion metálico Ni²⁺ em bentonita leve purificada

C _{adc} (mg L ⁻¹)	C _{eq} (mg L ⁻¹)	C _{ads} (mg g ⁻¹)
0,00	0,00	0,00
1,16	0,52	1,28
2,31	1,26	2,10
3,47	2,02	2,90
4,63	2,61	4,02
5,78	3,26	5,04
6,94	4,10	5,69
7,86	4,85	6,01
8,79	5,65	6,29
9,71	6,66	6,11

Pela isoterma (**Figura 44**) é possível observar a saturação dos sítios de bentonita bem definido no caso da adsorção do níquel em argila que ocorre em torno de 6 mg g⁻¹.

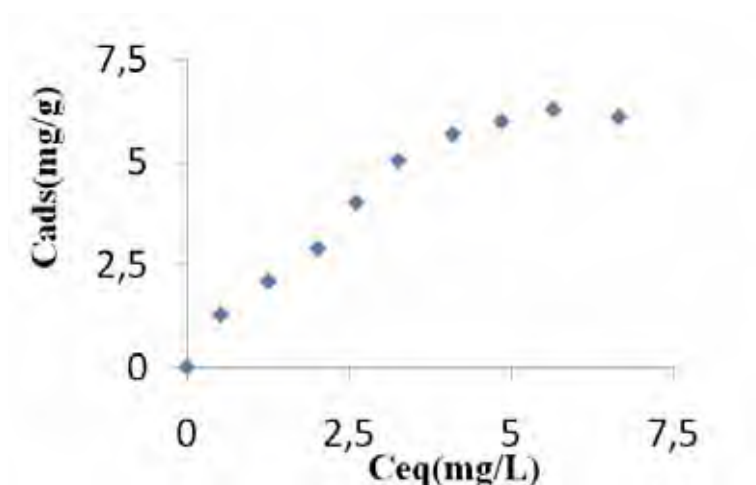


Figura 44: Isotherma de adsorção do cátion metálico Ni²⁺ em bentonita leve purificada. Concentração: 0 a 9,71 mg L⁻¹. T= 24±1 °C, 1 atm.

As adsorções para o caso do níquel estão representadas em apenas uma faixa de concentração, pois foi observado grau de correlação satisfatório, não havendo a necessidade de aumento da faixa de concentração em questão portanto os modelos matemático aplicados a isoterma de adsorção de níquel estão apresentados nas **Figuras 45, 46 e 47:**

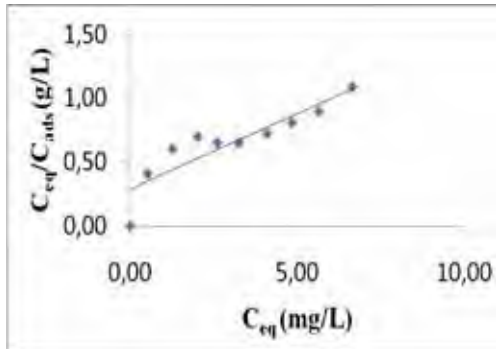


Figura 45: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , Concentração: 0 a 9,71 $mg L^{-1}$, isoterma de Langmuir $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm

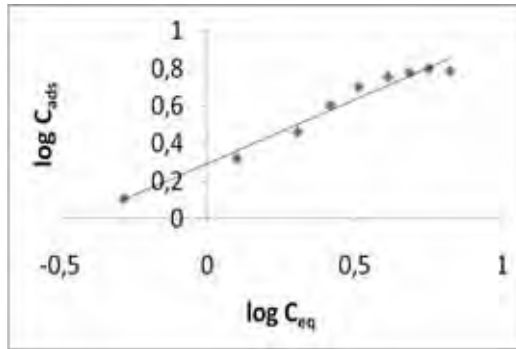


Figura 46: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , Concentração: 0 a 9,71 $mg L^{-1}$, isoterma de Freundlich, $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm

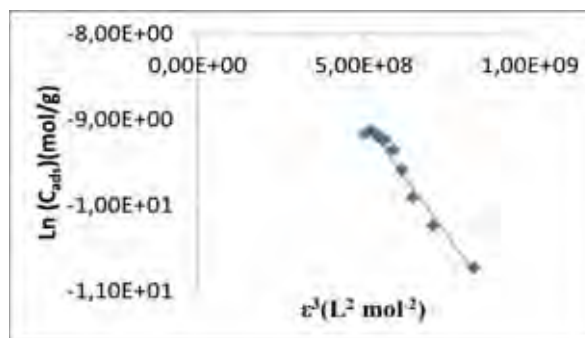


Figura 47: Isoterma de adsorção, bentonita fracionada/ Pb^{2+} , Concentração: 0 a 9,71 $mg L^{-1}$ isoterma de DRK, $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm

Pode-se observar a linearidade para as isotermas de Freundlich e DRK, com valor de correlação acima de 0,93 para toda faixa de concentração estudada. Com base nas isotermas correlatas obtiveram-se os parâmetros apresentados na **Tabela 11**:

Tabela 11: Parâmetros obtidos das linearidades das isotermas de Freundlich e DRK para adsorção do Ni^{2+}

Parâmetros		
Freundlich	Kf	n
	1.967	0,6812
DRK	β (mol^2/J^2)	Cm (mol/g)
	$7 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Podemos comparar os parâmetros de Freundlich e DRK a aqueles obtidos por Tahif e Rauf (2003) para a adsorção de níquel em Bentonita, cujos valores de K_f e n encontrados para isoterma de Freundlich são superiores ao encontrado no presente trabalho, sendo

respectivamente, 5,3 e 5,1. Cabe salientar que o estudo de Tahif e Rauf (2003) foi realizado em uma menor faixa de concentração que a estudada no presente trabalho. Para parâmetros estabelecidos pela isoterma de DRK as diferenças são maiores ainda, os valores apresentados por C_m e β , são amplamente superiores, sendo estes respectivamente, $0,15 \text{ g mg}^{-1}$ e $10,331$ o que acarreta em uma energia de adsorção infinitamente inferior a apresentada no trabalho em questão que apresentou a saturação dos sítios de adsorção como ($110 \text{ meq}/100\text{g}$) e energia associado ao processo $\Delta G^\circ = -8,4 \text{ KJ/mol}$.

6.5.5. Adsorção de todos os cátions metálicos

As isotermas de adsorção dos cátions metálicos (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+}) estão apresentadas na **Figura 48**, para uma análise comparativa.

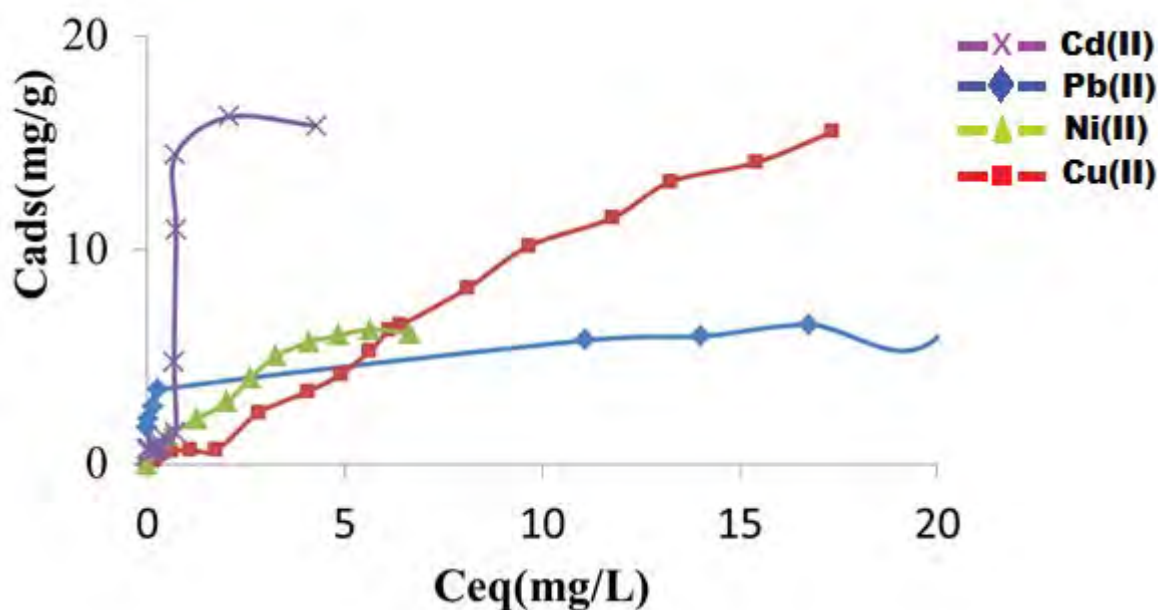


Figura 48: Isotermas de adsorção dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) em bentonita leve e purificada, $T = 24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm.

Segundo Donat e colaboradores (2005), a adsorção em sistema competitivo dos cátions metálicos em bentonita natural segue a ordem: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Ainda compararam as energias associadas ao processo de adsorção do níquel e chumbo em bentonita e segue a ordem $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Os dados obtidos no presente estudo são concordantes a aqueles obtidos por Donat e colaboradores (2004), tanto para C_m como para ΔG .

Para modelo de DRK, observamos apenas interação eletrostática entre os cátions metálicos e argila, o que sugere somente a adsorção pela interação basal e interlamelar portanto os valores de C_m sugerem a seguinte ordem: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$. Pela equação linear de DRK, pode-se calcular as energias ligadas ao processo seguindo a seguinte ordem para os processos: $Pb^{2+} = Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$, observando que o processo é termodinamicamente favorável.

Já a isoterma de Freundlich, não diferencia sítios de adsorção, portanto K_f é relacionado à capacidade de adsorção do sistema e apresenta a seguinte ordem para os cátions metálicos: $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$, sugerindo que a adsorção dos cátions nos sítios laterais são preferenciais no sistema. O valor de n fornece valores da dependência da concentração do sistema, é possível observar que a seguinte ordem $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ sugere a dependência destes com a concentração.

Tabela 12: Parâmetros das isotermas correlatas para os modelos de Freundlich e DRK para a adsorção dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) em bentonita leve, fracionada

	β (mol^2/J^2)	C_m (mol/g)	ΔG^o (KJ/mol)	K_f	n
Pb²⁺	1.10^{-9}	$5,36.10^{-5}$	-22,36	3,88	0,1737
Cd²⁺	1.10^{-9}	$3,41.10^{-4}$	-22,36	12,02	0,1763
Cu²⁺	1.10^{-8}	$14,1.10^{-3}$	-7,70	0,736	1,140
Ni²⁺	5.10^{-9}	$1,82.10^{-3}$	-8,40	1,967	0,6812

6.6. Cinética de Adsorção Cátions Metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+})

Podemos observar a seguir (**Figuras 49-52**) a adsorção dos cátions metálicos em relação ao tempo de utilização do ultrassom. No sistema adicionaram-se as concentrações de saturação dos cátions metálicos estudadas anteriormente, após agitação manual variou-se o tempo de sonicação (0,4,8,12,16) minutos. Por EAA foi determinada a concentração de equilíbrio do sistema (C_{eq}), então pela diferença entre concentração adicionada (C_{adc}) e em equilíbrio (C_{eq}) determinou-se a concentração adsorvida (C_{ads}).

Aplicando as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, foi avaliada a adsorção (eq. 14 e 19). A Tabela 13 apresenta os valores da constante de velocidade (k) e de concentração (experimental) adsorvida no equilíbrio (q_e) para a interação entre os cátions metálicos com a bentonita leve purificada.

Para interação dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) com bentonita leve purificada, evidenciou-se a correlação linear em relação ao modelo de cinética de pseudo-segunda ordem, $R^2 > 0,9$ (Tabela 13).

Jiang e colaboradores (2009) evidenciam que a cinética de adsorção do chumbo em kaolinita não modificada apresenta correlação $R^2 \geq 0,999$ com modelo de pseudo-segunda ordem.

Chen e Wang (2007) realizaram um estudo cinético da adsorção de chumbo em argila palygorskita e evidenciam a adequação apenas do modelo de pseudo-segunda ordem para esta adsorção, onde há dependência apenas da concentração de Pb^{2+} na solução e sugerem a adsorção prioritária dos sítios laterais (Si-OH ; Al-OH).

Os dados obtidos para adsorção do chumbo (II) em bentonita leve fracionada apresentam adsorção favorável do ponto de vista cinético e concordância a aqueles obtidos na literatura (JIANG, M, et al, 2009) (CHEN H., WANG A., 2007)

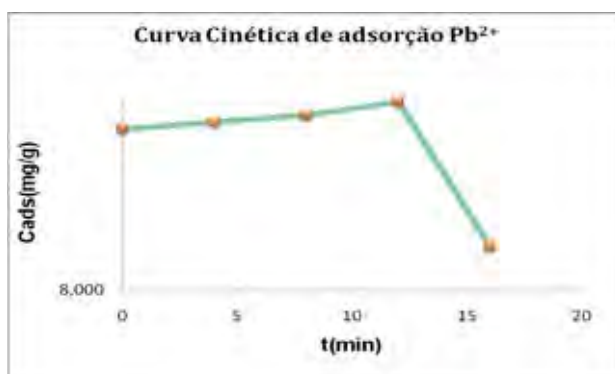


Figura 49: Cinética de adsorção do cátion metálico Pb^{2+} em bentonita leve e purificada, $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm.

Bhattacharyya e Gupta (2007) evidenciam o estudo cinético de adsorção de Ni^{2+} em kaolinita e montmorilonita, o qual apresenta correlação significativa $R^2 > 0,9$, tanto para equação de pseudo-primeira ordem como para equação de pseudo-segunda ordem.

Futalan e colaboradores (2011) estudaram a interação de Ni^{2+} em bentonita modificada com quitosana e obtiveram correlação $R^2 \gg 0,9$ para equação de pseudo-segunda ordem, o

que é concordante com os resultados obtidos para a adsorção de níquel (II) no presente trabalho

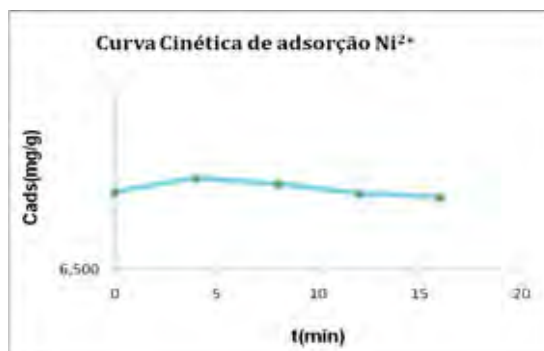


Figura 50: Cinética de adsorção do catione metálico Ni^{2+} em bentonita leve e purificada, $T=24\pm 1$ °C, 1 atm.

Também, Veli e Alyuz (2007) verificaram que a cinética de adsorção para o cobre (II) em bentonita (Cankiri) apresenta melhor correlação para modelo de pseudo-segunda. Futalan e colaboradores (2011), evidenciam que em seu estudo cinético para baixas concentrações (200 ppm) há correlação satisfatória apenas com o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem. Os dados do presente trabalho são concordantes aos apresentados na literatura.



Figura 51: Cinética de adsorção do catione metálico Cu^{2+} em bentonita leve e purificada, $T=24\pm 1$ °C, 1 atm.

Unuabonah e colaboradores (2008) realizaram o estudo cinético para a adsorção de Cd^{2+} em Kaolinita, evidenciando que o modelo cinético que melhor se adequa a esta adsorção é o modelo de pseudo-segunda ordem. Bentouami, e Ouali, evidenciam em seus estudos a alta correlação de equação de cinética de pseudo-segunda ordem entre a bentonita sódica e o catione Cd^{2+} . Os dados apresentados nos trabalhos citados anteriormente são correlatos aos apresentados neste trabalho.



Figura 52: Cinética de adsorção do cátion metálico Cd^{2+} em bentonita leve e purificada, $T= 24\pm 1$ °C, 1 atm.

Tabela 13: Parâmetros do modelo de pseudo segunda ordem para a adsorção dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) em bentonita leve purificada

Cátions metálicos em bentonita leve purificada	Parâmetros modelo de pseudo-segunda ordem		
	q_e (mg g^{-1})	k ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Chumbo (II)	8,72	0,260	0,9865
Níquel (II)	7,08	2,403	0,9999
Cobre (II)	29,85	0,467	0,9998
Cadmio (II)	13,37	0,888	0,9998

O parâmetro K_f da isoterma de Freundlich comprova a sugestão que a adsorção é preferencialmente lateral, pois esta isoterma não diferencia sítios de adsorção, tal parâmetro fornece a capacidade de adsorção do sistema onde é evidenciado que chumbo (II) e cádmio (II), possuem maior capacidade de adsorção, estes são ácidos moles e adsorvem preferencialmente nos sítios laterais da argila. Entretanto os íons níquel (II) e cobre (II) que são ácidos duros menos polarizáveis, adsorvem preferencialmente na região basal e interlamelar da argila, portanto tem menor capacidade de adsorção na bentonita leve purificada.

6.7. Formação do Hidrogel argila / Cátions Metálicos

6.7.1. Diferença entre argila fração leve e não fracionada na formação hidrogel

Nas **Figuras 53 e 54** observa-se a diferença visual entre a formação de hidrogel da bentonita fração leve purificada e a bentonita não fracionada. No sistema, variou-se o volume de soluções de PVA (2% (m/v)) e suspensões bentonita leve purificada (BF) / não fracionada (B) (2%(m/v)) na seguinte proporção (PVA-ARGILA: 1-4 ; 2-3 ; 3;2 ; 4;1). Observa-se o esmaecimento de cor entre as amostras, devido ao teor de argila bentonita empregado em cada solução.

Comparando as amostras de bentonita leve purificada e não fracionada, foi observado apenas formação de hidrogel em bentonita leve na proporção de uma parte de PVA para quatro partes de argila (BF1). As amostras de bentonita não fracionada na mesma proporção apresentaram aumento da viscosidade do compósito, observado por comprovação visual, entretanto não houve aparecimento da propriedade gel. O tamanho de partícula é um fator determinante para formação do hidrogel, já que com aumento da área superficial, há maior intercalação das moléculas de PVA e formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas no compósito.

O aumento da concentração de PVA na amostra promove o impedimento de intercalação do polímero nas estruturas de argila, pois a interação ocorre pela formação de ligação hidrogênio entre as hidroxilas de constituição da argila (Al-OH ; Si-OH) e hidroxilas do polímero, quando no sistema há um aumento da concentração de PVA, a interação por ligação hidrogênio entre a estrutura de argila e o polímero concorrem com a interação com as hidroxilas intra e intermoleculares do polímero .

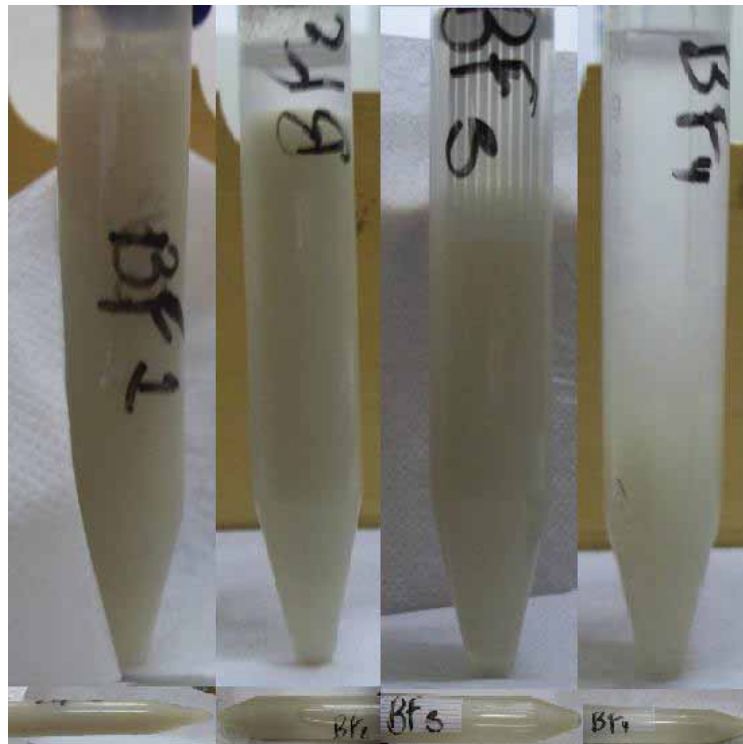


Figura 53: Estudo da formação hidrogel para bentonita leve e purificada proporções argila/ PVA (BF1 (8:2) (BF2 (6:4) (BF3 (4:6) (BF4 (2:8))

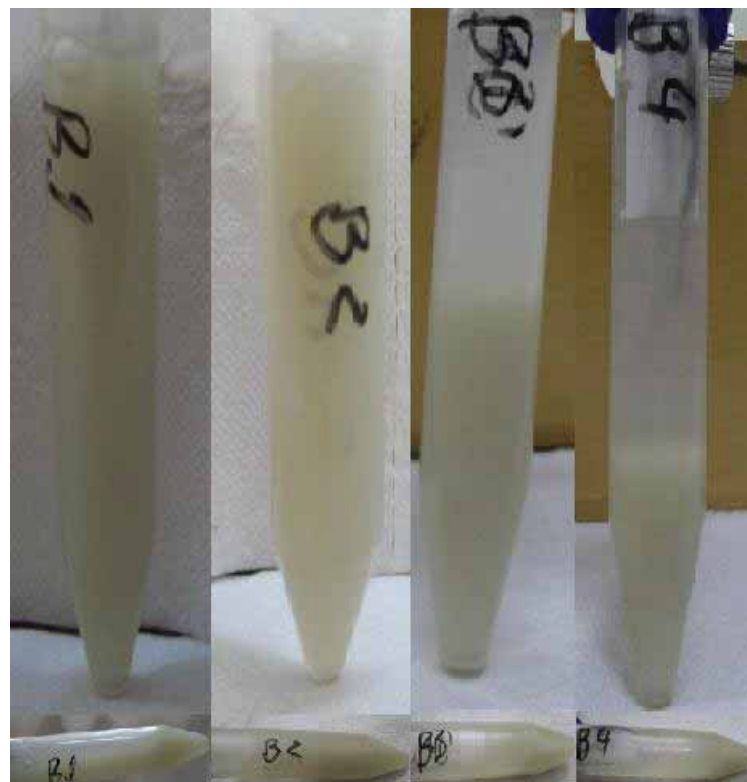


Figura 54: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada, proporções argila/ PVA (B1 (8:2) (B2 (6:4) (B3 (4:6) (B4 (2:8))

6.7.2. Formação Hidrogel -bentonita/Cátions Metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+})

As **Figuras 55-61** correspondem respectivamente a interação entre a suspensão de argila bentonita fracionada (BF) ou bentonita não fracionada (B) trocada com os cátions metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) e solução de PVA em diferentes proporções.

Podemos observar pela **Figura 55**, as influências do chumbo (II) na formação de hidrogel. Observa-se que há apenas formação de hidrogel de forma eficiente na amostra de bentonita leve purificada, na proporção (BF2) 9 mL de suspensão de argila/ Pb^{2+} (2%(m/v)) para 1 mL de solução PVA (2%(m/v)). Para as demais proporções observou-se visualmente um aumento na viscosidade do composto, evidenciado por visualmente.

Nas **Figuras 56 e 57**, pode-se observar as influências do cádmio (II) na formação de hidrogel. Para amostras de cádmio não houve em nenhuma das proporções estudadas nos sistemas de bentonita ou bentonita leve purificada a formação de hidrogel, nem o aumento da viscosidade evidenciado anteriormente.

Nas **Figuras 58 e 59** observam-se as influências do níquel (II) na formação de hidrogel. Verifica-se no sistema estudado a formação de hidrogel em bentonita leve e purificada em duas proporções proporção argila-polímero (BF1 (9 mL/ 1 mL)) (BF2 (8 mL/ 2 mL)). Na adsorção em sistema de bentonita não fracionada observou-se a formação de hidrogel apenas em uma das proporções (B2) 8 mL de suspensão de argila/ Pb^{2+} (2%(m/v)) para 2 mL de solução PVA (2%(m/v))

Observa-se nas **Figuras 60 e 61**, as influências do cobre (II) na formação de hidrogel. Evidenciando que nas proporções argila - polímero (BF1(9 mL/ 1 mL)) (BF2(8 mL/ 2 mL)) e (B2(8 mL/ 2 mL)) houve a formação do hidrogel.

Comparando os sistemas citados anteriormente, o tamanho de partícula é um fator considerável para formação do hidrogel devido ao aumento da área superficial. Nas interações com os cátions metálicos Ni^{+2} e Cu^{+2} , observou-se a formação do hidrogel em mais de uma proporção estudada, fato este devido a interação dos cátions metálico na superfície basal da argila formando uma espécie de “ponte” entre a estrutura do PVA e a estrutura da argila, fato este comprovado pelo parâmetro apresentado na isoterma de DRK, sugerindo que tais cátions adsorvem preferencialmente nos sítios basais e interlamelares.

Entretanto quando avaliados os cátions metálicos Pb^{+2} e Cd^{+2} , o primeiro forma hidrogel em apenas umas das proporções estudadas em bentonita fracionada, enquanto para o segundo não houve formação nas condições experimentais dos apresentadas, fato este atribuído a

adsorção dos cátions metálicos em bentonita ser preferencialmente uma adsorção lateral, fato comprovado pelo parâmetro de Freundlich K_f e correlação com o modelo de pseudo-segunda ordem, dificultando assim a interação da bentonita com o PVA.



Figura 55: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada e fracionada com Pb^{2+} , proporções argila/ PVA (B1 (9:1) (B2 (8:2); (BF1 (9:1)) (BF2 (8:2))



Figura 56: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada com Cd^{2+} , proporções argila/ PVA (B1 (9:1) (B2 (8:2); (B3 (7:3)) (B4 (6:4))



Figura 57: Estudo da formação hidrogel para bentonita leve purificada com Cd^{2+} , proporções argila/ PVA (BF1 (9:1) (BF2 (8:2); (BF3 (7:3)) (BF4 (6:4))



Figura 58: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada com Ni^{2+} , proporções argila/ PVA (B1 (9:1) (B2 (8:2); (B3 (7:3)) (B4 (6:4))



Figura 59: Estudo da formação hidrogel para bentonita leve purificada com Ni²⁺, proporções argila/ PVA (BF1 (9:1) (BF2 (8:2); (BF3 (7:3)) (BF4 (6:4))

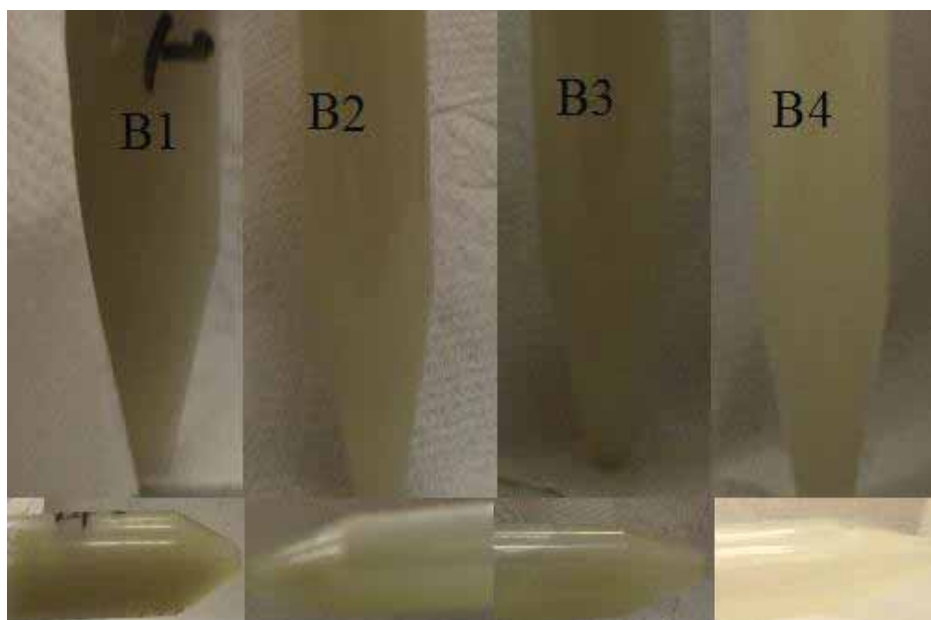


Figura 60: Estudo da formação hidrogel para bentonita não fracionada com Cu²⁺, proporções argila/ PVA (B1 (9:1) (B2 (8:2); (B3 (7:3)) (B4 (6:4))

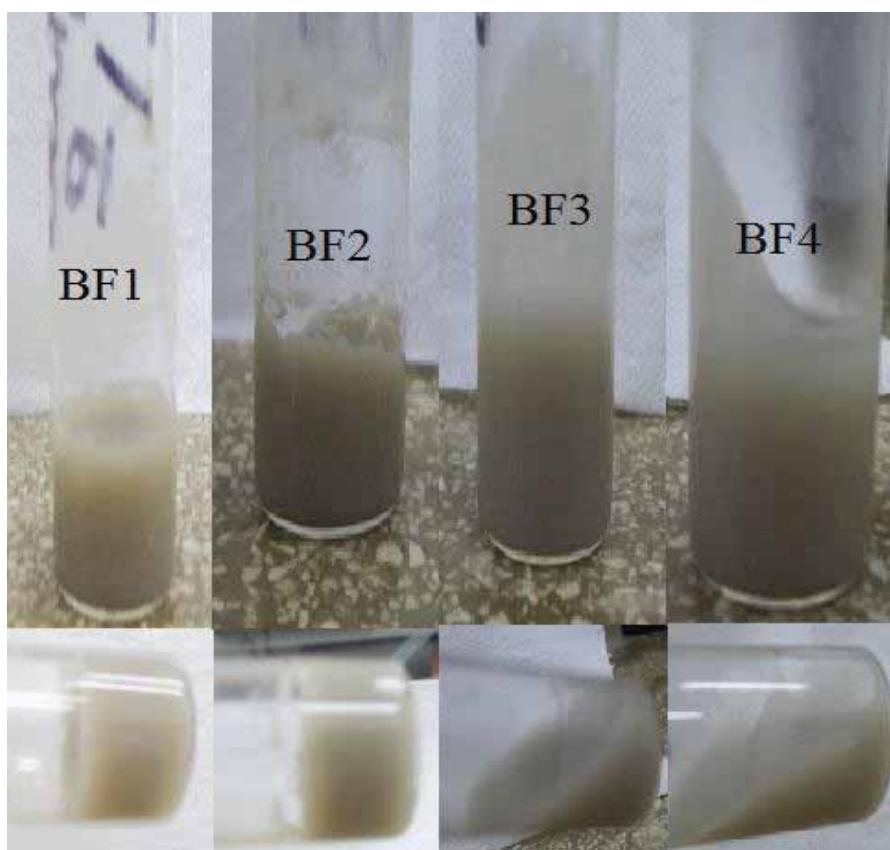


Figura 61: Estudo da formação hidrogel para bentonita leve purificada com Cu^{2+} , proporções argila/ PVA (BF1 (9:1) (BF2 (8:2); (BF3 (7:3)) (BF4 (6:4))

Podemos sugerir que os cátions metálicos ácidos de Lewis duros (Ni^{2+} , Cu^{2+}), que tem menor raio atômico, seguem o modelo seguinte, onde há maior estabilidade do composto inicial.

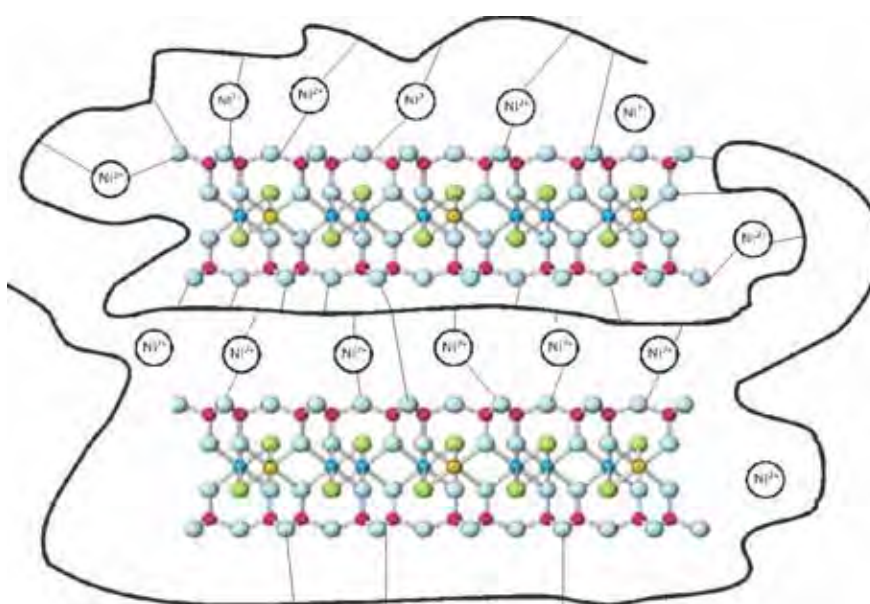


Figura 62: Modelo proposto, para a adsorção de PVA em bentonita fração leve e purificada, modificada com cátions metálicos Ni (II) e Cu (II).

Cátions metálicos, ácidos moles de Lewis, mais polarizáveis e com maior raio atômico têm adsorção preferencial nos sítios laterais e interagem com o polímero PVA e a argila segundo seguinte modelo:

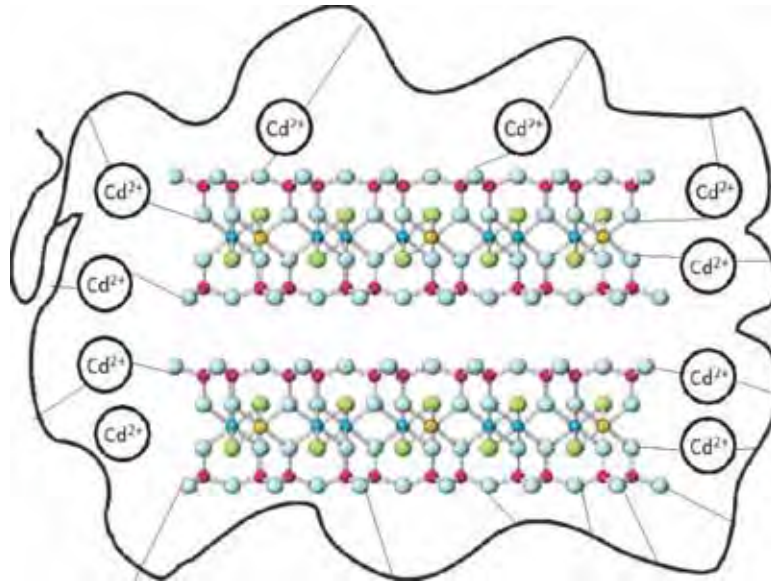


Figura 63: Modelo proposto, para a adsorção de PVA em bentonita fração leve e purificada, modificada com cátions metálicos Pb (II) e Cd (II).

7. CONCLUSÃO

- Pelas análises de infravermelho, térmica, método de Kjeldahl caracterizou-se a bentonita leve e purificada observou-se- 1- taxa indesejável de NaCl em composição; 2- ausência de carbonato após fracionamento; 3- quantidade indesejável de quartzo; 4- aumento da CTC da argila .
- Pelas correlações apresentadas nas isotermas de adsorção e cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem, foi observado que o sistema bentonita leve purificada/cátion metálico é um sistema cineticamente e mais favorável termodinamicamente. Sugerindo ainda que, a adsorção no sistema ocorre, preferencialmente, nos sítios laterais da argila.
- A formação dos hidrogeis é significativamente dependente do tamanho de partícula e dos sítios ocupados pela adsorção dos cátions metálicos em argila.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOLLINO, O., et al.. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water Research**, New York, v.37, p. 1619–1627, Oct. 2003.
- ADEBOWALE, K. O.; UNUABONAH, I. E.; OLU-OWOLABI, B. I.. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials B**, Amsterdam, v.134, p. 130–139, Jun. 2006.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.55, p. 379-387, jun. 1998.
- ARAUJO, A. L. P., et al.. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, São Cristovão, v. 5, n. 12, p.1-6, dez. 2009.
- ATKINS, P. PAULA, J.. **Físico-Química**. 8ª edição, Rio de Janeiro, Ed. LTC, v.2, 2008, p. 427.
- AYALI, F.; SRASRA, E.; TRABELSI-AYADI, M.. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. **Desalination**, Palermo, v. 185, p. 391–397, apr. 2005.
- BAES, C. F.; MESMER, R. E.. **The hydrolysis of cations**. 13ª edição, New York, Ed. John Wiley & Sons Inc, 1976, p. 489.
- BAYRAM, H., et al.. Thermal analysis of a white calcium bentonite. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Dordrecht, v.101, n.3, p. 873–879, Jan 2010.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G.. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.. **Handbook of clay science**. Elsevier Ltda, 2006. v. 1, cap. 1, p.90-117.
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S.. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, New York, v. 136, p. 1–13, Mar. 2008.
- CHEN H.; WANG A.. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal of colloid and interface science**, New York, v. 307, p. 309–316, Oct. 2007.
- DONAT, R., et al. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, New York, v. 286, p. 43–52, Mar. 2005.
- DOUILLARD, J. M.; SALLES, F.. Natural clays: theoretical aspects and applications phenomenology of water adsorption at clay surfaces. In: WYPYCH, Fernando; SATYANARAYANA, K. G.. **Clay surfaces fundamentals and applications**. Elsevier Ltda, 2004. v.1, cap x, p. 118-153.

EMERSON, W. W.; RAUPACH, M.. The reaction of polyvinyl alcohol with montmorillonite. **Australian Journal of Soil**, Sydney, v. 2, p. 46-55, Dec. 1964.

ERDEM, E. ; KARAPINAR, N.; DONAT, R.. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 280, p.309–314, Dec. 2004.

EREN, E.; AFSIN, B.. An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, p. 682–691, Mar. 2008.

FERNÁNDEZ-NAVA Y., et al.. Use of granular bentonite in the removal of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions. **Water Air Soil Pollut**, Dordrecht, v 215, p.239–249, 2011.

FERREIRA, J. M. *et al.*. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces Cerevisiae*. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 1188-1193, out. 2007.

FUTALAN, C. M., et al. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.83, p. 528–536, Aug. 2011.

GIESE, R. F.; OSS, C. J.. **Colloid and surface properties of clay sand related minerals**. 2ª Edição, New York, Editora Marcel Dekker Inc.. 2002, p. 296.

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. **Colloids and Surfaces A- Physicochemical. Engineering Aspects**, Amsterdam, v.317, p.174–185, Mar. 2008.

GUERRA, S. R.. **Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas**. 2006. p. 150. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2006.

IONASHIRO, M.. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria; análise termica diferencial; calorimetria exploratória diferencial**. 1ª Edição, Araraquara, Editora Giz, 2004, p. 96.

JIANG, M, et al.. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, p. 332–339, Oct. 2009.

LINHARES, L. A., et al.. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, Belo Horizonte, v. 17, p. 49-60, Jan. 2008.

LIU, J.; HOFFMANN, H.. Hydrogels in aqueous phases of polyvinylalcohol (PVA), surfactants and clay minerals. **Colloid Polymer Science**, New York, v. 283: p. 24–32, Nov. 2004

MANOHAR, D. M. ; NOELINE, B. F. ; ANIRUDHAN, T. S.. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 31, p. 194–206, Mar. 2006.

MENEZES, R. R., et al.. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil- Caracterização física-mineralógica. **Revista Cerâmica**, São Paulo, V.55, p. 163-169, jun. 2009.

MOLU, Z. B.; YURDAKOÇ, K.. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.127, p. 50–60, Jan. 2010.

MOORE, Walter J.. **Físico-Química**. Vol.1, 4ª ed., São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA, 1976, p.396.

MURRAY, H.. **Applied Clay Mineralogy- Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays**. 1ª edição. Amsterdam, Editora Elsevier, 2007, p.180.

PAIVA, L. B.; MOLARES, A. R.; DIAZ, F. R. V.. Argilas organofílicas- características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v.54, p. 213-226, jun. 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R.. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 16, nº2, p. 136-140, abr. 2006.

PARANHOS, C. M., et al.. Poly(vinyl alcohol)/Clay-Based Nanocomposite Hydrogels: Swelling Behavior and Characterization. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292 , p. 620–626, May 2007.

PETRONI, S. L. G.. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 2004. p. 121. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, IPEN, São Paulo, 2004.

PRAKASH, J. B. S.. Natural clays- theoretical aspects and applications -Thermodynamics of Clays. In: WYPYCH, Fernando; SATYANARAYANA, **Clay Surfaces Fundamentals and Applications**. Elsevier Ltda, 2004. v.1, cap. X, p.90-117.

RODRIGUEZ, M. G .F., et al.. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v.49, p.146-150, fev. 2003.

SANTOS, P. S.. **Tecnologia de Argilas- aplicada às argilas brasileiras**. v. 1, 1ª Ed., São Paulo. Editora Edgard Blucher Ltda, 1975, p.341.

SARIKAYA, Y., et al.. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 48, n. 5, p. 557–562, Oct. 2000.

- SOARES, M. R.. **Coefficiente de distribuição de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de São Paulo**. 2004. p. 202. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.
- SODRÉ, F. F. ; LENZI, E. ; COSTA, A. C. S.. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, Oct. 2001.
- STADLER, M. ; SCHINDLER, P. W.. Modeling of H^+ and Cu^{2+} adsorption on calcium-montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 41, n. 3, p. 288-296, June 1993.
- TAHIF, S. S.; RAUF, N.. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.35, p. 2003–2009, Dec. 2003.
- THENG, B. K. G.. Clay-polymer interactions: summary and perspectives. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 30, n.1, p. 1-10, Jan. 1982.
- THENG, B. K. G.. **Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes**. 1ª Ed., Editora Elsevier, 1979.p.362.
- UNDABEYTIA, T., et al. Modeling adsorption-desorption processes of Cd on montmorillonite. **Clay and Clay minerals**, Boulder, V.46, n°4, p. 423-428, Jul. 1998.
- UNUABONAH, E. I., et al.. Comparison of sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on Kaolinite clay and polyvinyl alcohol-modified Kaolinite clay. **Adsorption**, Dordrecht, v. 14, p. 791–803, Jul. 2008.
- UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I.. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 144, p. 386–395, Jun. 2006.
- VAN EKEREN, P. J.. Thermodynamic background to thermal analysis and calorimetry. In- BROWN, M. E.. **Handbook of thermal analysis and calorimetry** . Elsevier Ltda, 1998. v.1, p.75-145.
- VELI, S. ;ALYÜZ, B.. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.149, p. 226–233, Oct. 2007.
- VOLZONE, Cristina. Natural clays- theoretical aspects and applications -removal of metals by natural and modified clays. In: WYPYCH, Fernando; SATYANARAYANA, K. G.. **Clay surfaces fundamentals and applications**. Elsevier Ltda, 2004.v. 1, p.290-320.
- WRIGHT, M. R.. **An introduction to chemical kinetics**. 1ª Ed., New Delhi, John Wiley & Sons Ltd, England, 2004, p.429

WYPYCH, Fernando.. Introduction-clay modification of clay surfaces. In: WYPYCH, Fernando; SATYANARAYANA. **Clay surfaces fundamentals and applications**. Elsevier Ltda, 2004. v. 1, p.1-56.

XIE, W., et al. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**, v.367-368, p. 339-350, Mar. 1999.

XU, D. et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite- Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. **Applied Clay Science** Amsterdam, v. 41. p. 37-46 , Sep. 2008.

YARIV, S; LAPIDES, I; BORISOVER, M. Thermal analysis of tetraethylammonium and benzyltrimethylammonium montmorillonites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Amsterdam, v.2, p. 1-10, Feb. 2012.