

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**NOVOS MATERIAIS À BASE DE CAULINITA PARA  
IMOBILIZAÇÃO DE  $Pb^{2+}$  PRESENTE EM SOLUÇÃO DE  
BATERIA**

ERCILA PINTO MONTEIRO

MANAUS  
2007

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**ERCILA PINTO MONTEIRO**

**NOVOS MATERIAIS À BASE DE CAULINITA PARA  
IMOBILIZAÇÃO DE  $Pb^{2+}$  PRESENTE EM SOLUÇÃO DE  
BATERIA**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em  
Química, como requisito parcial  
para a obtenção do título de Mestre  
em Química na área de Química  
Ambiental

**ORIENTADOR: Dr. GENILSON PEREIRA SANTANA**

**MANAUS  
2007**

ERCILA PINTO MONTEIRO

**NOVOS MATERIAIS À BASE DE CAULINITA PARA  
IMOBILIZAÇÃO DE  $Pb^{2+}$  PRESENTE EM SOLUÇÃO DE  
BATERIA**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em  
Química, como requisito parcial  
para a obtenção do título de Mestre  
em Química na área de Química  
Ambiental

Aprovada em 23 de Abril de 2007.

**BANCA EXAMINADORA**

Dr. José Domingos Fabris  
Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG

Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro  
Universidade Federal do Amazonas-UFAM

Dr. Genilson Pereira Santana  
Universidade Federal do Amazonas-UFAM

## RESUMO

Diante da legislação cada vez mais rígida para o descarte de efluentes contendo metais pesados sobre o ambiente, o desenvolvimento de procedimentos eficientes e de baixo custo para o tratamento desses resíduos, torna-se de grande interesse. Um estudo sobre a capacidade de retenção de íons chumbo, presentes em solução de bateria, pelo uso de caulinita modificada com óxidos metálicos ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  e  $\text{Al(OH)}_3$ ) e calcinada em diferentes temperaturas (600, 700 e 900 °C), foi realizado para avaliar seu uso potencial no tratamento desse resíduo. No total, foram sintetizados 27 adsorventes, que passaram pela técnica de difração de raios-X e de infravermelho com transformada de Fourier para caracterização físico-química. Os testes de adsorção de íons chumbo foram realizados com auxílio da técnica de absorção atômica e pelo uso do modelo de Langergren. Dos 27 adsorventes, 7 removem 99% dos íons chumbo presente em solução de bateria, demonstrando resistência e seletividade em meio ácido e possibilidade de reutilização. Aliado aos fatos de a caulinita ocorrer em abundância e de não ser impactante ao meio ambiente, sua seletividade e elevada capacidade de adsorção, quando modificada, torna o seu uso na retenção de íons chumbo presentes em solução de bateria potencialmente útil econômica e ecologicamente.

## **ABSTRACT**

Today, several countries adopted rigorous environmental laws for regulating the industrial wastes, mainly because they have high heavy metal contents. Therefore, environmental clean procedures low cost provide a great field of study. The retention capacity of lead ions battery solution through the use of kaolinite modified with metallic oxides ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) at 600, 700 and 900 °C was carried out to validate a waste industrial treatment. Twenty seven adsorbents were synthesized and submitted to X-ray diffraction and infrared spectroscopy with Fourier transformation for adsorbent synthesized lattice characterization. Lead ion adsorption tests were assayed by kinetic experiments using the flame atomic absorption spectrometry (FAAS) for determination of lead contents through the Lagergren model. Finding showed that only seven adsorbents were efficient for removing lead from battery solution, in which the adsorption rate was 99 %. As kaolinite is an abundant mineral this result represents a great tool for the development of a cost-effective environmental clean procedure.

## SUMÁRIO

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1-INTRODUÇÃO</b>                                                          | 1  |
| <b>2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                               | 3  |
| 2.1-Chumbo                                                                   | 3  |
| 2.2-Histórico do chumbo                                                      | 5  |
| 2.3-Chumbo no organismo humano                                               | 8  |
| 2.4-Fontes de exposição ao chumbo                                            | 10 |
| 2.5-Problemática dos resíduos de bateria automotiva                          | 13 |
| 2.6-Técnicas para remoção de íons chumbos em meio aquoso                     | 15 |
| 2.7-Argilominerais                                                           | 18 |
| 2.8-Caulinita como adsorvente                                                | 20 |
| 2.9-Estudo de adsorção                                                       | 23 |
| <b>3-ÁREA DE COLETA</b>                                                      | 26 |
| <b>4-MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                                 | 27 |
| 4.1-Purificação das amostras                                                 | 27 |
| 4.3-Modificação estrutural                                                   | 28 |
| 4.4-Characterização físico-química dos adsorventes                           | 29 |
| 4.4.1-Análise de espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier | 29 |
| 4.4.2-Análise de Difractometria de raios X                                   | 30 |
| 4.5-Análise da solução de bateria                                            | 30 |
| 4.5.1-Determinação gravimétrica de íons $\text{SO}_4^{2-}$                   | 31 |
| 4.6-Testes de adsorção/dessorção/adsorção                                    | 31 |
| 4.6.1-Condições de medida para análise de absorção atômica                   | 32 |
| 4.6.2-Ajuste de Curva                                                        | 33 |
| <b>5-RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                             | 34 |
| 5.1-Characterização físico-química das amostras                              | 34 |
| 5.1.1-Difração de raios X                                                    | 34 |
| 5.1.2-Infravermelho (IV)                                                     | 36 |
| 5.1.2.1-Bandas de deformações axiais O-H                                     | 37 |
| 5.1.2.2-Bandas de deformação axial Si-O-Si e Si-O apical                     | 39 |
| 5.1.2.3-Bandas de deformação angular Al-O-H e de translação O-H              | 41 |
| 5.1.2.4-Bandas de deformação angular Si-O e Si-O-Al                          | 42 |

|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.2-Characterização físico-química dos adsorventes.....                           | 44        |
| 5.2.1-Amostras C1, C2 e C3 misturada com MnO <sub>2</sub> após calcinação.....    | 44        |
| 5.2.1.1-Difração de raios-X.....                                                  | 44        |
| 5.2.1.2-Infravermelho (IV).....                                                   | 47        |
| 5.2.2-Amostras C1, C2 e C3 misturada com Fe(OH) <sub>3</sub> após calcinação..... | 50        |
| 5.2.2.1-Difração de raios X.....                                                  | 50        |
| 5.2.2.2-Infravermelho (IV).....                                                   | 52        |
| 5.2.3-Amostras C1, C2 e C3 misturada com Al(OH) <sub>3</sub> após calcinação..... | 54        |
| 5.2.3.1-Difração de raios X.....                                                  | 54        |
| 5.2.3.2-Infravermelho (IV).....                                                   | 56        |
| 6-Teste de adsorção.....                                                          | 60        |
| 6.1-Adsorventes a base de caulinita e MnO <sub>2</sub> .....                      | 60        |
| 6.2-Adsorventes a base de caulinita e Fe(OH) <sub>3</sub> .....                   | 66        |
| 6.3-Adsorventes a base de caulinita e Al(OH) <sub>3</sub> .....                   | 69        |
| <b>7-CONCLUSÃO.....</b>                                                           | <b>80</b> |
| <b>8-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>                                          | <b>81</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 01</b> -Uso do chumbo nos Estados Unidos no período de 1910-1990.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 7  |
| <b>Figura 02</b> -Distribuição do chumbo no organismo humano.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 8  |
| <b>Figura 03</b> -Esquema do transporte e distribuição do Pb no ambiente aquático.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 15 |
| <b>Figura 04</b> -Formação da camada de caulinita a partir das folhas tetraédricas e octaédricas.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 20 |
| <b>Figura 05</b> -Sítios ativos na superfície da caulinita.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 21 |
| <b>Figura 06</b> -Imagem de satélite da cidade de Manaus-Amazonas.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 26 |
| <b>Figura 07</b> -Fotos dos adsorventes sintetizados.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 29 |
| <b>Figura 08</b> -DRX das amostras: C1 contendo C-caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ); C2 contendo C-caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Q-quartzo ( $\text{SiO}_4$ ), T-anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) e G-goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e C3 contendo C-caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Q-quartzo ( $\text{SiO}_4$ ) e M-mica ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )..... | 34 |
| <b>Figura 09</b> -Espectros de IV das amostras C1, C2 e C3.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 36 |
| <b>Figura 10</b> -Camadas sucessivas de um cristal de caulinita.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 37 |
| <b>Figura 11</b> -Bandas de deformações axiais O-H das amostras C1, C2 e C3.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 38 |
| <b>Figura 12</b> -Bandas de deformações axiais Si-O apical e Si-O-Si das amostras C1, C2 e C3.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 40 |
| <b>Figura 13</b> -Bandas de vibração angular Al-O-H e translacional O-H.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 42 |
| <b>Figura 14</b> -Bandas de vibrações angulares Si-O-Al e Si-O.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 43 |
| <b>Figura 15</b> -DRX da amostra C1+ $\text{MnO}_2$ submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Mn-bixbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) e Ml-mulita ( $3[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2]$ ).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 46 |
| <b>Figura 16</b> -DRX da amostra C2+ $\text{MnO}_2$ submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Mn-bixbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) e Q-quartzo ( $\text{SiO}_4$ ).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 46 |
| <b>Figura 17</b> -DRX da amostra C3+ $\text{MnO}_2$ submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Mn-bixbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), Q-quartzo ( $\text{SiO}_4$ ) e M- mica-mucovita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ).....                                                                                                                                                                                                                       | 47 |
| <b>Figura 18</b> -Espectros de IV da amostra C1+ $\text{MnO}_2$ submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 48 |
| <b>Figura 19</b> -Espectros de IV da amostra C2+ $\text{MnO}_2$ submetida a diferentes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 49 |
| <b>Figura 20</b> -Espectros de IV da amostra C3+MnO <sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                             | 49 |
| <b>Figura 21</b> -DRX da amostra C1+Fe(OH) <sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. FeO- hematita ( $\alpha$ -FeOOH).....                                                                                                                                                                                                                                    | 50 |
| <b>Figura 22</b> -DRX da amostra C2+Fe(OH) <sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. FeO- hematita ( $\alpha$ -FeOOH) e Q- quartzo (SiO <sub>4</sub> ).....                                                                                                                                                                                                   | 51 |
| <b>Figura 23</b> -DRX da amostra C3+Fe(OH) <sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. C- caulinita (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ), FeO- hematita ( $\alpha$ -FeOOH), Q- quartzo (SiO <sub>4</sub> ) e M- mica-muscovita (K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )..... | 51 |
| <b>Figura 24</b> -Espectros de IV da amostra C1+Fe(OH) <sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                          | 52 |
| <b>Figura 25</b> -Espectros de IV da amostra C2+Fe(OH) <sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                          | 53 |
| <b>Figura 26</b> -Espectros de IV da amostra C3+Fe(OH) <sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                          | 53 |
| <b>Figura 27</b> -DRX da amostra C1+Al(OH) <sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 54 |
| <b>Figura 28</b> -DRX da amostra C2+Al(OH) <sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Q- quartzo (SiO <sub>4</sub> ).....                                                                                                                                                                                                                                      | 55 |
| <b>Figura 29</b> -DRX da amostra C3+Al(OH) <sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Q-quartzo (SiO <sub>4</sub> ) e M- mica-muscovita (K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ).....                                                                                                                      | 55 |
| <b>Figura 30</b> -Espectros de IV da amostra C1+Al(OH) <sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                          | 56 |
| <b>Figura 31</b> -Espectros de IV da amostra C2+Al(OH) <sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                          | 57 |
| <b>Figura 32</b> -Espectros de IV da amostra C3+Al(OH) <sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                                          | 57 |
| <b>Figura 33</b> -Cinética de adsorção dos adsorventes C1+MnO <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 62 |
| <b>Figura 34</b> -Cinética de adsorção dos adsorventes C2+MnO <sub>2</sub> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 63 |
| <b>Figura 35</b> -Cinética de adsorção dos adsorventes C3+MnO <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 64 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 36</b> -Cinética de adsorção dos adsorventes C1+Fe(OH) <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                           | 68 |
| <b>Figura 37</b> -Cinética de adsorção dos adsorventes C2+Fe(OH) <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                           | 69 |
| <b>Figura 38</b> -Cinética de adsorção dos adsorventes C3+Fe(OH) <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                           | 70 |
| <b>Figura 39</b> -Cinética de adsorção dos adsorventes C1+Al(OH) <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                           | 73 |
| <b>Figura 40</b> -Cinética de adsorção dos adsorventes C2+Al(OH) <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                           | 74 |
| <b>Figura 41</b> -Cinética de adsorção dos adsorventes C3+Al(OH) <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                           | 75 |
| <b>Figura 42</b> -Modelo de Lagergren (segunda-ordem) aplicado aos dados experimentais para o calculo de q <sub>e</sub> , sendo (a) C2+MnO <sub>2</sub> a 600° C, (b) C2+MnO <sub>2</sub> a 700°C, (c) C3+MnO <sub>2</sub> a 600°C e (d) C1+Fe(OH) <sub>3</sub> a 600° C..... | 78 |
| <b>Figura 43</b> -Modelo de Lagergren (segunda-ordem) aplicado aos dados experimentais para o calculo de q <sub>e</sub> , sendo (a) C2+Fe(OH) <sub>3</sub> a 600°C, (b) C3+Fe(OH) <sub>3</sub> a 600°C e (c) C3+Al(OH) <sub>3</sub> a 900°C.....                              | 79 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 01</b> —Classificação dos argilominerais.....                                                                                                                                                                                                                    | 19 |
| <b>Tabela 02</b> —Variação da capacidade de troca catiônica (CTC) da caulinita após tratamento.....                                                                                                                                                                        | 22 |
| <b>Tabela 03</b> —Lista dos adsorventes sintetizados nas temperaturas de 600, 700 e 900 °C.....                                                                                                                                                                            | 29 |
| <b>Tabela 04</b> —Freqüências de vibração O-H das amostras C1, C2 e C3.....                                                                                                                                                                                                | 39 |
| <b>Tabela 05</b> —Freqüências de vibração Si-O e de vibração Si-O-Si das amostras C1, C2 e C3.....                                                                                                                                                                         | 40 |
| <b>Tabela 06</b> —Freqüências de vibração angular Al-O-H e de vibração translacional O-H das amostras C1, C2 e C3.....                                                                                                                                                     | 42 |
| <b>Tabela 07</b> —Freqüências de vibrações angulares Si-O-Al e Si-O das amostras C1, C2 e C3.....                                                                                                                                                                          | 44 |
| <b>Tabela 08</b> —Composição química e mineralógica dos 27 adsorventes sintetizados .....                                                                                                                                                                                  | 58 |
| <b>Tabela 09</b> —Relação das constantes A e B, calculadas a partir da equação linearizada de Lagergren para os adsorventes sintetizados com MnO <sub>2</sub> .....                                                                                                        | 61 |
| <b>Tabela 10</b> —Relação das constantes A e B, calculadas a partir da equação linearizada de Lagergren para os adsorventes sintetizados com Fe(OH) <sub>3</sub> .....                                                                                                     | 67 |
| <b>Tabela 11</b> —Relação das constantes A e B, calculadas a partir da equação linearizada de Lagergren para os adsorventes sintetizados com Al(OH) <sub>3</sub> .....                                                                                                     | 72 |
| <b>Tabela 12</b> —Adsorventes classificados como adequados para adsorção de íons Pb <sup>2+</sup> presentes em uma solução de bateria.....                                                                                                                                 | 76 |
| <b>Tabela 13</b> —Comparação dos valores calculados de $q_e$ obtidos pelo modelo de segunda ordem de Lagergren com os valores experimentais dos 7 adsorventes classificados como adequados para adsorção de íons Pb <sup>2+</sup> presentes em uma solução de bateria..... | 77 |

## 1-INTRODUÇÃO

Os freqüentes descartes inadequados de efluentes sobre os corpos d'água têm contribuído para a disseminação descontrolada de metais pesados. A disposição desses elementos coloca em risco a saúde da população que fica sujeita a diversos tipos de doenças como: mal de *Parkinson*, reumatismo, problemas renais, danos genéticos e outros (DAS e JANA *et al.*, 2006; SEMA, 2001; BAIRD, 2002).

Dentre os metais pesados, o chumbo (Pb) é o mais disperso e chama atenção por sua toxicidade (XU *et al.*, 2006). Sua principal característica é a capacidade de se distribuir em todas as células humanas podendo se ligar aos componentes enzimáticos como: grupo sulfidrila, hidroxilas e amidas, alterando suas configurações e diminuindo suas atividades. Esse comportamento favorece o surgimento de diversas doenças como: anemia, hipertensão, problemas renais, retardamento, perda de QI, mialgia e outros (DE AZEVEDO e DA MATTA, 2003).

Apesar dos efeitos tóxicos, o Pb é bastante utilizado na indústria de pigmentos, de revestimentos, de baterias automotivas, de produtos eletroeletrônicos etc. O mercado das baterias automotivas é responsável pelo consumo de 75 % do chumbo produzido mundialmente (POURREZA e HOVEIZAVI, 2005).

Para evitar a poluição ambiental, as baterias automotivas pós-consumo são destinadas às empresas de reciclagem, que recuperam quase 100 % do Pb provindo dos eletrodos, mas não conseguem dar um destino final adequado às soluções eletrolíticas que contém íons  $Pb^{2+}$ .

O uso do método de adsorção para remover metais pesados em meio aquoso é adequado por oferecer simplicidade e fácil operação (BAILEY *et al.*, 1999; DAS e JANA, 2006). Dentre os materiais sólidos utilizados neste processo estão: o lodo e o carvão ativados, as resinas trocadoras de íons, o alumínio, as zeólitas, os biossurfactantes e outros. Todos apresentam grande porosidade e eficiência na adsorção, mas o uso é inviável, por serem de custo elevado.

A aplicação de caulinita como adsorvente para remoção de metais pesados tem sido estudada por apresentar baixo custo, possível reutilização e fácil obtenção (PALERMO DE AGUIAR *et al.*, 2002; MIRANDA-TREVINO e COLES, 2003; VIZCAYNO *et al.*, 2005). Esse argilomineral é predominante em solos da região

Amazônica (DA SILVA *et al.*, 2001) e se apresenta como boa proposta para remoção de íons  $Pb^{2+}$  presentes em uma solução de bateria. Além disso, é nessa região brasileira que se concentra as maiores jazidas de caulim de origem sedimentar, tornando viável o seu uso em grande escala (WILSON *et al.*, 1998).

Apesar do controle sobre os metais na solução do solo, a caulinita tem como desvantagem a baixa capacidade de troca catiônica (DE SOUZA SANTOS, 1989). Diante disso, seu uso tecnológico depende do aumento da sua capacidade de adsorção catiônica, que necessariamente passa por processos de ativação estrutural. Dentre os processos mais conhecidos estão: amorfização, calcinação, lavagem ácida e reações e misturas com outras substâncias como os óxidos e os agentes complexantes.

O uso desses processos tem contribuído para o aumento do número de sítios ativos sobre a superfície da caulinita, favorecendo seu uso como adsorvente. Tarasevish e Klimova (2001) sintetizaram um adsorvente à base de caulinita e polifosfato para imobilização de  $Ni^{2+}$  presentes em solução de bateria. O adsorvente apresentou também, alta capacidade de adsorção de  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , além de reduzir a concentração de níquel de 200 para 0,5 mg mL<sup>-1</sup>. Da Silva *et al.* (1999) ativaram a caulinita por lavagem ácida para ser utilizada como catalisador, apresentando-se eficiente no processo de hidrogenação dos alcenos. Caulinitas calcinadas e acidificadas apresentam excelentes resultados na adsorção de metais  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  (SURAJ *et al.*, 1998).

Para resolver o problema da solução de bateria, neste trabalho foram sintetizados 27 adsorventes à base de caulinita misturada com hidróxido de alumínio ( $Al(OH)_3$ ), óxido de manganês ( $MnO_2$ ) e com hidróxido de ferro ( $Fe(OH)_3$ ) e calcinados às temperaturas de 600, 700 e 900 °C, para serem aplicados na remoção de íons chumbo ( $Pb^{2+}$ ) presente em solução de baterias automotivas.

## 2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1-Chumbo

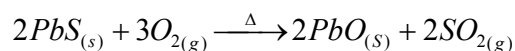
O chumbo é um metal de cor cinza, maleável, ductível, resistente, de corrosão apassivadora e bastante flexível (EPA, 2006). Sua facilidade em combinar com outros elementos contribui para aplicação em diversos produtos como: baterias, tintas, pigmentos, canos, vidros, cosméticos, cerâmicas, revestimento de cabos, gasolina, soldas, borrachas (BAIRD, 2002) e, mais recentemente, em equipamentos de raios X, circuitos eletrônicos, computadores, revestimentos de aeronaves e fertilizantes (CALDEIRA *et al.*, 2000; MOREIRA e MOREIRA, 2004a). O chumbo também é usado em cigarros e cosméticos (tintas de cabelo, creme facial etc.), além de remédios, como, por exemplo, o *Azarcon* que é conhecido em alguns países como: *Liga*, *Maria Luisa*, *Alarcon* e *Coral e Rueda* (ATSDR, 1992).

Naturalmente, o elemento chumbo é o resultado da abundância relativa de 4 isótopos estáveis:  $^{208}\text{Pb}$  (51-53 %),  $^{206}\text{Pb}$  (23,5-27 %),  $^{207}\text{Pb}$  (20,5-23 %) e  $^{204}\text{Pb}$  (1,35-1,5 %). Três isótopos são produtos de decaimento radioativos, são eles: Urânio  $\rightarrow ^{206}\text{Pb}$ , Actínio  $\rightarrow ^{207}\text{Pb}$  e Tório  $\rightarrow ^{208}\text{Pb}$ . O metal dificilmente é encontrado sozinho, pois normalmente vem acompanhado de outros elementos na forma de minerais. Dentre os minérios de chumbo encontrados na natureza estão: a galena ( $\text{PbS}$ ), a cerussita ( $\text{PbCO}_3$ ), a piromorfita  $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ , a vanadinita  $\text{PbCl}(\text{VO}_4)_3$ , a crocoíta  $\text{PbCrO}_4$ , a wulfenita  $\text{PbMoO}_4$  e a anglesita  $\text{PbSO}_4$  (ATSDR, 2005a), sendo a galena o principal mineral responsável pela produção anual de chumbo aplicado na indústria.

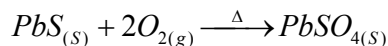
A galena é extraída por dois processos de ustulação que são descritos abaixo:

#### PRIMEIRO PROCESSO

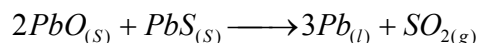
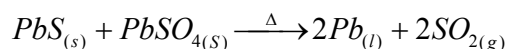
**Etapa 1**—A galena sofre oxidação e se transforma em óxido de chumbo por aquecimento;



No processo, a galena pode ser também convertida em sulfato de chumbo

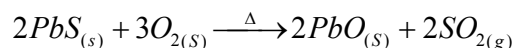


**Etapa 2**-Na mistura PbO e PbSO<sub>4</sub>, é adicionada mais galena, que é novamente aquecida, agora, na ausência de oxigênio, para obtenção de chumbo

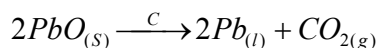


## SEGUNDO PROCESSO

**Etapa 1**-Consiste em aquecer o minério, para transformá-lo em óxido.



**Etapa 2**-É realizado novo aquecimento, agora, na presença de carbono em forma de coque ou CO.



O chumbo resultante dos dois processos é, entretanto, bastante impuro devendo ser purificado para remoção de contaminantes metálicos, pelo processo de flotação (RUSSEL, 1994; LEE, 1999).

Atualmente, as principais fontes minerais de chumbo encontram-se nos Estados Unidos (EUA), Austrália, Canadá, China, Irlanda, México, Peru e Portugal (AGARWAL, 2006) e os maiores produtores primários são: Austrália, EUA, Canadá e China (USGS, 2007). No período de 2004 e de 2005, a produção mineral na China superou a da Austrália, devido ao aumento acentuado no mercado automobilístico e ao crescente uso em tecnologias de informática e telecomunicações registrado no país.

A maior parte do chumbo utilizado na fabricação dos produtos é de origem secundária, ou seja, provém de reciclagem (De AZEVEDO e CHASIN, 2003). Quase 70 % desse mercado é controlado pelos países desenvolvidos, sobrando apenas 30 % para os países em desenvolvimento.

Apesar da grande utilidade nos tempos modernos, o chumbo é um elemento tóxico e sua presença no ambiente tem contribuído para a contaminação da população em geral (QUITÉRIO *et al.*, 2003). Sua presença no organismo vivo pode interferir seriamente na síntese do heme, na mineralização dos ossos, no sistema metabólico, cardiovascular, gastrointestinal e renal (CALDEIRA *et al.*, 2000; PAOLIELLO *et al.*, 2001; ATSDR, 2006 a).

Nos adultos, os sintomas mais freqüentes devido à intoxicação são: irritabilidade, dores de cabeça, tremores, dores nos músculos, vômitos, náusea, hiperatividade e falta de concentração (HPA, 2006). Nas crianças, os efeitos causados pela intoxicação são mais graves devido à fase de regeneração do organismo, podendo o metal se alocar no processo de formação e estruturação de maneira irreversível, causando problemas permanentes à saúde (FILIPPELLI *et al.*, 2005). Dentre os danos à saúde, estão a perda de QI, a interferência no desenvolvimento e o retardamento mental (ATSDR, 2005a).

A presença de chumbo no sangue também pode aumentar a pressão sangüínea, particularmente, nos mais idosos e pode causar anemia. Outro sério problema é a contaminação de mulheres grávidas, que correm o risco de perder a criança e serem fontes de contaminação através do leite materno (ATSDR, 2005b).

Atualmente, o uso do chumbo em vários países é controlado, principalmente, após a contaminação em massa de crianças americanas que ocorreu na década de 70, devido a grande dispersão do metal na atmosfera pelo uso como antidetonante da gasolina. O mais grave é que o chumbo vem sendo disperso há milhares de anos, desde os antigos Egípcios, quando se deram as primeiras extrações (BAIRD, 2002).

## **2.2-Histórico do chumbo**

A história do chumbo começa a partir da civilização Egípcia, quando algumas técnicas foram desenvolvidas para extração do metal a partir da galena (SETTLE e PATTERSON, 1980 e HONG *et al.*, 1994). O chumbo foi aplicado como assoalhos nos jardins suspensos da Babilônia e como soldas em ganchos de ferro que ligavam as pedras de antigas pontes (DNPM, 2001).



Na civilização grega, o chumbo continuou sendo refinado, agora, pelos alquimistas, que acreditavam na transformação do metal em ouro e na fabricação de alguns utensílios domésticos.

No fim da Idade Antiga, surge o Império Romano que utiliza o chumbo na fabricação de taças, de tubos e de objetos da realeza. Nesta época, os imperadores tinham o costume de utilizá-lo como pó facial, rugas e máscaras. Já, as cozinheiras do Império utilizavam como condimentos para doces e comidas, e na fermentação do vinho (LEWIS, 1985).

A presença do chumbo no vinho tinha função de corrigir a acidez e fornecer um gosto adocicado à bebida. Sua degustação era apreciada pelos imperadores romanos, que se embriagavam durante os festejos tradicionais. Alguns historiadores acreditam que o excessivo consumo da bebida levou ao declínio do Império Romano, movido, em parte, pelas doenças inexplicáveis e infertilidade e em outra, pelo fracasso administrativo devido a perda de sentido mental dos imperadores (RUSSEL, 1994).

Hipócrates, em 370 a.C., foi o primeiro a estudar efeitos de intoxicação relacionando dores abdominais com a presença de chumbo no vinho. Depois foi Paracelsus, em 1493, e os estudos de intoxicação avançam até os dias atuais (DE AZEVEDO e DA MATTA CHASIN, 2003).

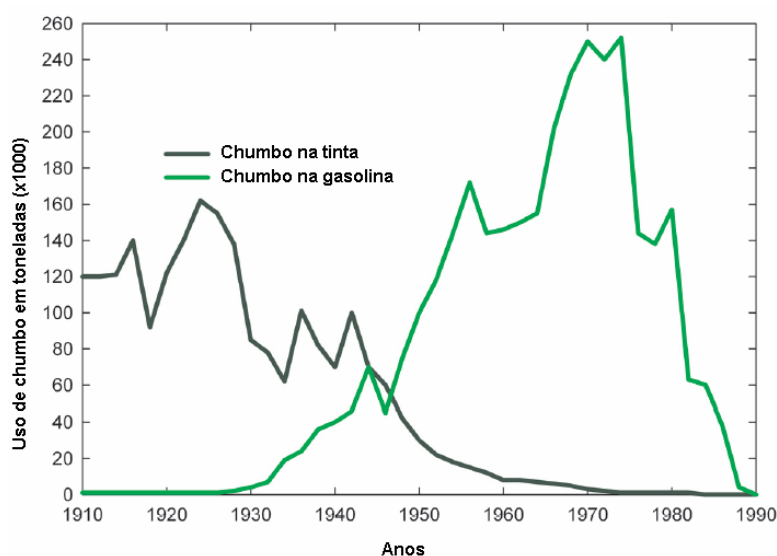
Apesar dos efeitos tóxicos, produções em alta escala continuaram a crescer e se espalharam por toda Europa, para ser aplicado na produção de canos e pela Ásia para a produção de pistola, rifle e munição (FILIPPELLI, 2005). Algumas catedrais e alguns castelos da Europa foram construídos com janelas e canos de chumbo (BAIRD, 2002). No continente americano, a extração de chumbo começa nos Estados Unidos, em 1621, pela implantação de uma empresa mineradora na cidade de Virgínia (LEWIS, 1985).

Hong *et al.* (1994) afirmam em estudo realizado com gelo da Groenlândia, que a concentração de chumbo disperso pelas atividades humanas na Idade Média esteve presente no ambiente 4 vezes mais que os valores naturais (SETTLE e PATTERSON, 1980). A concentração do chumbo foi tão elevada que contaminou várias regiões da Europa e a média troposfera.

No fim da Idade Média houve redução na extração, mas, com a introdução da Revolução Industrial, a produção se eleva novamente, numa estimativa de 10.000 toneladas por ano.

Na Idade Moderna, o chumbo ganha novas utilidades, podendo ser encontrado em pigmentos, em revestimentos de cabos, em circuitos eletrônicos, em computadores, em baterias e outros (USGS, 2007).

Em 1923, o chumbo é aplicado pela primeira vez como antidetonante da gasolina, na forma de tetraetil-chumbo (MOREIRA e MOREIRA, 2004 a). Sem muitos esforços, a produção do chumbo orgânico, em escala industrial, começa a registrar as primeiras vítimas de intoxicação. Na década de 70, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA-USEPA começa uma campanha de eliminação do tetraetil-chumbo da gasolina como sinal de alerta pela quantidade descontrolada de chumbo que estava sendo utilizado (Figura 01) e pela contaminação de 80 % das crianças americanas, que apresentavam chumbo no sangue acima do permitido.



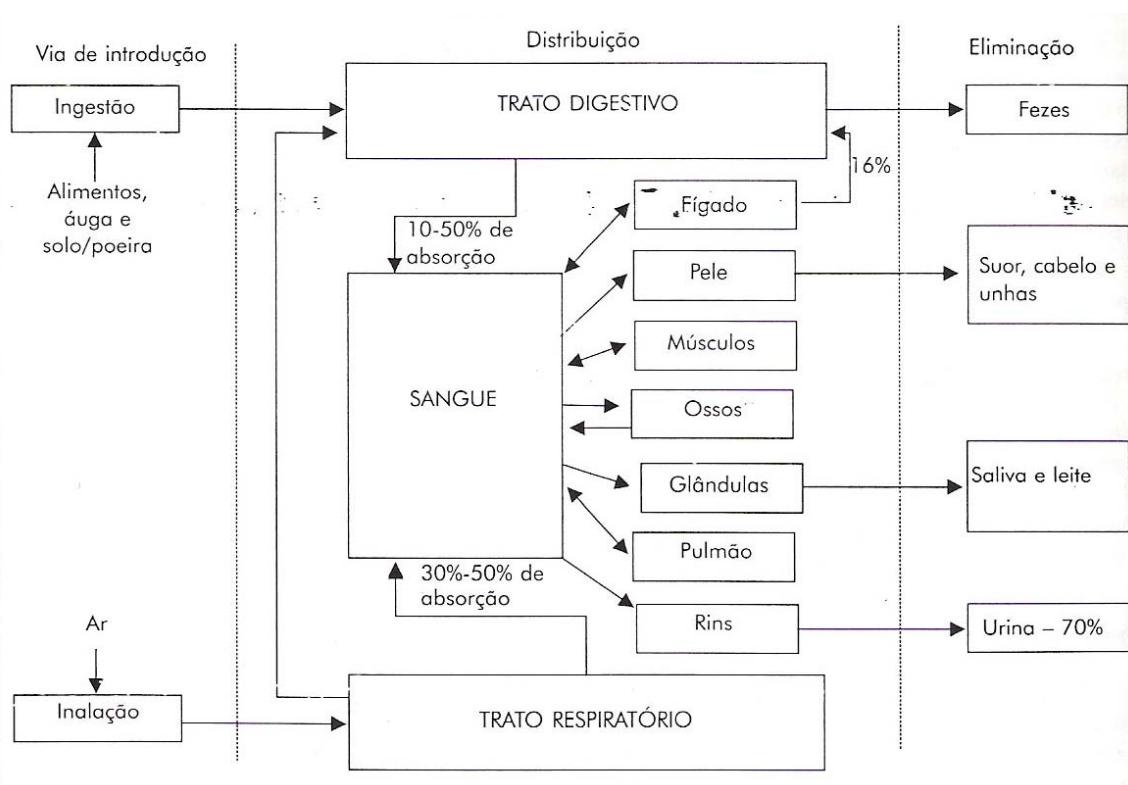
**Figura 01**-Uso do chumbo nos Estados Unidos, no período de 1910-1990. **FONTE:** FILIPPELLI, 2005

A USEPA estabeleceu em 1980, um padrão de 0,5 gramas por galão de tetraetil-chumbo na gasolina até que fosse eliminado em 1996 (EPA, 2006). Alguns países

também aderiram à campanha, principalmente os países europeus, que começam o controle do chumbo na década de 80.

### 2.3-Chumbo no organismo humano

A introdução do chumbo no organismo humano acontece por duas vias: a oral e a respiratória (Figura 02).



**Figura 02**-Distribuição do chumbo no organismo humano. **FONTE:** DE AZEVEDO e DA MATTA, 2003

Os alimentos e a água são as principais fontes de contaminação pela via oral. Quando introduzidos, são transportados para o trato digestivo onde acontece a metabolização e a absorção do chumbo. Posteriormente, os nutrientes extraídos dos alimentos e parte do chumbo absorvido, são transportados para os órgãos internos do estômago, através do sangue. Por inalação, o chumbo vai para o trato respiratório, onde

parte é depositada e a outra parte é transportada para os órgãos internos através do sangue.

Após atingir os órgãos internos, o chumbo começa a interagir com as moléculas que apresentam grupos sulfidrilas, aminas, fosfatadas e carboxílicos (ATSDR, 1992, MOREIRA e MOREIRA, 2004b), alterando suas configurações e atividades e, contribuindo para os primeiros sintomas de intoxicação.

O grande problema do chumbo no organismo é a sua interferência nas funções do cálcio, devido a sua similaridade de raio atômico com o metal terroso. A intervenção ocorre no processo de mineralização dos ossos (BAIRD, 2002) e no cérebro, onde o chumbo ao substituir o cálcio atua como componente crítico e colabora para o surgimento da retardação mental, desordem, falta de atenção e hiperatividade (FILIPPELLI *et al.*, 2005; LOUIS *et al.*, 2003; CORDEIRO *et al.*, 1996)

Cordeiro *et al.* (1993) afirmam que a hipertensão pode se manifestar em pessoas contaminadas por chumbo, devido aos danos no sistema nervoso. Quando o indivíduo contaminado apresenta estresse neurológico, seu sistema nervoso encontra-se abalado e em condições adequadas para o aumento da pressão sangüínea, que com frequência, pode ocasionar a hipertensão (CARVALHO *et al.*, 2003).

No sistema hematológico, o chumbo perturba a formação da hemoglobina, que contribui para a redução de glóbulos vermelhos, causando anemia. Sua interferência acontece na enzima ácido  $\gamma$ -aminolevulínico desidratase (CALDEIRA *et al.*, 2000) e na coenzima ferrocatalase responsável pela introdução do ferro na protoporfirina IX.

Alterações nos rins podem ocorrer quando o indivíduo sofre exposição crônica ( $> 40 \mu\text{g dL}^{-1}$ ). A *Síndrome de Fanconi* (ATSDR, 1992) é causada por danos no tubo renal, devido à interação do chumbo com moléculas de aminoácidos, glicosatos e/ou fosfatos. Outro efeito que pode ocorrer nos rins é o surgimento da hiper-uricemia induzida pela exposição ao chumbo, que favorece a diminuição da excreção do ácido úrico.

O metal ainda pode causar danos genéticos (VAGLENOV *et al.*, 2001), como alterações no DNA e no RNA, além de interferir na produção de certos hormônios (MOREIRA e MOREIRA, 2004b). As crianças são as mais afetadas pela contaminação por estarem em fase de crescimento e esta condição favorece danos permanentes à saúde (FILIPPELLI *et al.*, 2005).

Para um controle maior da exposição ao chumbo, em 1991, o Centro de Controle e Prevenção a Saúde dos Estados Unidos define uma concentração máxima de  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$  de chumbo permissível no sangue das crianças e de  $40 \mu\text{g dL}^{-1}$  para adultos.

Atualmente, em países desenvolvidos, o monitoramento é realizado pela análise de sangue. A técnica de difração de raios X tem sido a solução para se determinar a concentração de chumbo nos ossos, mas poucos países têm adotado esse procedimento. O índice de chumbo no sangue permitido no Brasil é de  $60 \mu\text{g dL}^{-1}$  (em qualquer idade) de acordo com a Norma Regulamentadora nº 7, Portaria 24/1994, do Ministério do Trabalho. Entretanto, estudos de Paollielo *et al.* (2001) mostram que o valor máximo permitido no Brasil está ultrapassado, devendo ser estabelecido outro valor de referência.

Para indivíduos que sofrem exposição ocupacional no trabalho, os níveis de chumbo no sangue não podem ultrapassar  $50 \mu\text{g dL}^{-1}$ , segundo o Instituto de Saúde e Segurança Ocupacional dos EUA. Neste país, as empresas são obrigadas a respeitar os limites de exposição ao chumbo no ambiente de trabalho. Se algum trabalhador apresentar níveis de chumbo no sangue acima do permissível, a empresa é notificada a custear o tratamento médico e a alimentação ao trabalhador afastado, até que ele apresente o nível de chumbo abaixo do permitido.

## **2.4-Fontes de exposição ao chumbo**

Nos últimos tempos, a gasolina sem dúvida se tornou a principal fonte de exposição ao chumbo. O intenso uso como antidetonante contribuiu para a sua dispersão descontrolada no ambiente, colocando em risco a saúde da população (FIFIELD e HAINES, 1996).

Só em 1984, a difusão de chumbo proveniente das descargas dos automóveis foi responsável por 90 % do chumbo emitido para a atmosfera. De acordo com Espinosa *et al.* (2001) em 1996, a distribuição de chumbo em forma de aerossóis no céu de Servilla-Espanha chegou alcançar os  $63,7 \text{ ng m}^{-3}$ , mais do que cobre ( $26,7 \text{ ng m}^{-3}$ ), manganês  $16,5 \text{ (ng m}^{-3})$ , níquel  $1,97 \text{ (ng m}^{-3})$ , cobalto ( $0,54 \text{ ng m}^{-3}$ ) e cádmio ( $0,32 \text{ ng m}^{-3}$ ).

Diante disto, o chumbo se tornou o metal pesado mais disperso no meio ambiente (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2005). O alerta internacional para eliminação do metal em alguns produtos e, principalmente, na gasolina tem acontecido por meio de programas de ação ambiental. Países, como Áustria, Alemanha, Dinamarca, Eslováquia, Japão, Canadá e Suécia, têm procurado alternativas para eliminar e/ou substituir o chumbo da gasolina (De AZEVEDO e DA MATTA CHASIN, 2003). No Brasil, esse tipo de programa não existe. No entanto, segundo a Portaria nº 309 de 27/12/01 e a Resolução nº 18 de 05/11/02 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o uso de chumbo na gasolina e no diesel brasileiro não pode ultrapassar 0,005 mg L<sup>-1</sup>.

As tintas à base de chumbo são outra fonte de exposição. Nos Estados Unidos, por exemplo, é comum encontrar em casas antigas fragmentos de tintas à base de chumbo, espalhados ao chão e de fácil acesso às crianças, que ingenuamente os colocam na boca. Pesquisas mostram que crianças mais pobres e de grupos minoritários, como as negras, são mais vulneráveis a esse tipo de contaminação, já que moram em casas velhas e de pintura antiga (FILIPPELLI, 2005; NIEHS, 2005). Para eliminar essa fonte nos Estados Unidos, foi proibido, em 1978, o uso de chumbo nesse produto.

No Brasil, as tintas continuam sendo produzidas à base de chumbo. Dentre os compostos mais utilizados, encontram-se o zarcão (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) utilizado em tintas antiferrugem, o PbCO<sub>3</sub> conhecido como “branco de chumbo” (LEE, 1999; BAIRD, 2002) e PbCrO<sub>4</sub> usado nas faixas de sinalização. Na Alemanha, as tintas também são produzidas à base de chumbo. No entanto, a Agência Federal do Meio Ambiente tem estudado novas propostas para substituir as atuais substâncias por outras menos tóxicas (FEA, 2003).

Devido à baixa mobilidade no solo, o chumbo pode se concentrar e alcançar até 1000 mg kg<sup>-1</sup> (FIFIELD e HAINES, 1996), tornando-se uma outra fonte de exposição. O fator de deposição do metal no solo depende da presença de óxidos e da matéria orgânica. Por outro lado, os compostos de chumbo apresentam maior mobilidade nesse ambiente, devido à influência de alguns fatores, como luz do sol, ar e água (ATSDR, 2005b).

O chumbo raramente ocorre em fontes naturais, como lagos, rios, estuários e oceanos. No entanto, o homem com suas atividades e seus produtos vem colaborando

para a sua dispersão no ambiente. A utilização de canos de chumbo presentes nos sistemas de abastecimento de água tem colaborado para o aumento da disponibilidade do metal pesado em águas de bebida. Evidentemente que a quantidade dissolvida depende de fatores como a presença de cloro, de oxigênio, do pH, da temperatura, da dureza e do tempo de contato (WHO, 1996).

Para minimizar o problema, alguns países têm trocado os encanamentos por menos tóxicos. A primeira alternativa foi substituí-los por canos de PVC, que não persistiu por muito tempo, já que os mesmos contêm compostos de chumbo, atuando como estabilizante. A segunda opção foi trocar por canos de cobre, que contribuiu para a redução da exposição na água, mas não eliminou o problema, devido à presença de chumbo nas soldas. Estudo realizado por Subramanian *et al.* (1995) confirmam que o chumbo nas soldas é uma fonte potencial de contaminação das águas de bebida e sua concentração aumenta com o tempo de contato. A única opção foi substituir o chumbo das soldas por titânio e tal procedimento vem se apresentando como uma alternativa viável. De acordo com a USEPA, o alerta agora deve ser direcionado para eliminação de torneiras metálicas que contêm chumbo (EPA, 2006).

No Brasil, as maiores fontes de exposição ao chumbo são as indústrias de reciclagem automotiva, de fundição e de incineração. Na literatura, é possível encontrar diversas publicações que apontam essas empresas como as responsáveis pela contaminação da água e do solo, promovidas por anos de atividades ou por acidentes, dentro e fora de seus compartimentos (QUITÉRIO *et al.*, 2001; QUITÉRIO *et al.*, 2006; MATTOS *et al.*, 2003; ARAÚJO *et al.*, 1999). O mais grave é que a população sofre o risco de ser contaminada.

Em 1987, na Grande Belo Horizonte (MG), 52 % dos trabalhadores de uma indústria de acumuladores elétricos foram intoxicados por chumbo (MOREIRA e MOREIRA, 2004a). Em 1990, a empresa de fabricação e reciclagem de baterias *Moura*, localizada em Pernambuco foi responsável em contaminar 62,5 % de seus trabalhadores, além do solo e água da região (GREENPEACE BRASIL, 2006). Outra local que teve o solo contaminado por chumbo, devido aos despejos inadequados de resíduos de baterias automotivas, foi o município Paulo Freitas (PR) (WOWK e MELO, 2005).

No ano de 2004, em Paulínia-(SP), mais precisamente no bairro Recanto dos Pássaros, a empresa de agrotóxicos Shell, instalada desde 1977, se auto-denunciou por contaminar o solo e o aquífero da região e todo o seu entorno com solventes orgânicos e chumbo (CARNEIRO *et al.*, 2004; TOMITA e PADULA, 2005). Outro caso de contaminação pelo metal ocorreu em Bauru (SP), onde 88 crianças foram contaminadas num raio de 1 km. Uma das empresas de acumuladores elétricos instalada no município foi responsável pela contaminação, sendo interdita, em 2002, pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (PADULA *et al.*, 2006).

Na Bahia, o caso foi mais sério, pois uma empresa de fundição abandonou 500.000 toneladas de escória, contendo tipicamente de 2 a 3 % de chumbo em suas dependências, sem nenhuma proteção. Moradores da região chegaram a registrar a presença de gados nas dependências da antiga empresa, para pastar e beber água de tanques de contenção (CARVALHO *et al.*, 2003).

Em 1980, o município de Cubatão (SP) ficou conhecido internacionalmente pelos diversos registros de contaminação do solo e da água. Só em 1984 foram registradas 44 fontes de poluição aquática no município contendo chumbo e mercúrio (SANTOS FILHO *et al.*, 1993).

## **2.5-Problemática dos resíduos de bateria automotiva**

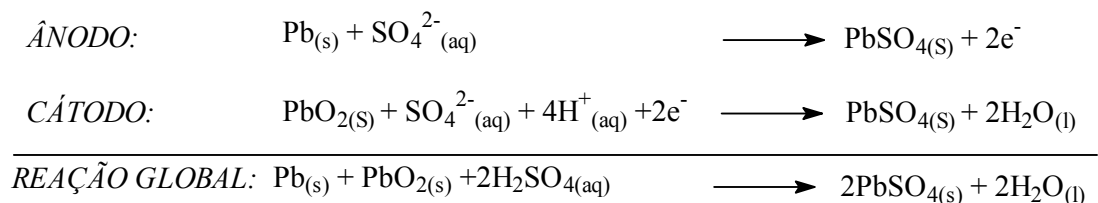
Em geral, uma empresa de reciclagem de bateria produz três resíduos. O primeiro resíduo é o atmosférico, constituído de vapores de chumbo fundido, que provêm da fundição dos eletrodos. Para contê-los, as empresas têm adotado o uso de filtros e de condensadores nas chaminés.

O segundo resíduo é sólido conhecido como escória, constituído de todo material que não se mistura ao chumbo fundido, e, portanto, não pode ser recuperado. Muitas empresas não têm um local fixo para descartá-lo, o que normalmente provoca diversos acidentes ambientais, com a disposição negligente desses resíduos. O mercado da reciclagem tem se interessado por este material, para aplicá-lo na fabricação de asfalto, de cerâmica, de tijolos e outros.

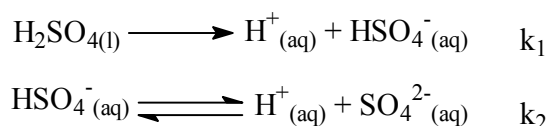


O terceiro resíduo é aquoso e provém das soluções de baterias, que tradicionalmente são lançadas em tanques de contenção. Esta solução é constituída de 30 % de ácido sulfúrico e 70 % de água, além de  $\text{Pb}^{2+}$  proveniente do processo de óxido-redução (Reação 1).

### Reação 1



Na reação descrita acima, observa-se a presença de sulfato de chumbo sólido ( $\text{PbSO}_4$ ) como produto final do processo de óxido-redução. Porém, por causa da grande acidez da solução de bateria, o chumbo não se encontra no estado sólido e sim dissolvido na forma iônica. Particularmente, o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) apresenta duas constantes  $k_1 > 1$  e  $k_2 = 1,01 \times 10^{-2}$ , uma forte e outra fraca, que em meio muito ácido, prevalece em solução, as espécies químicas produzidas pela segunda dissociação:

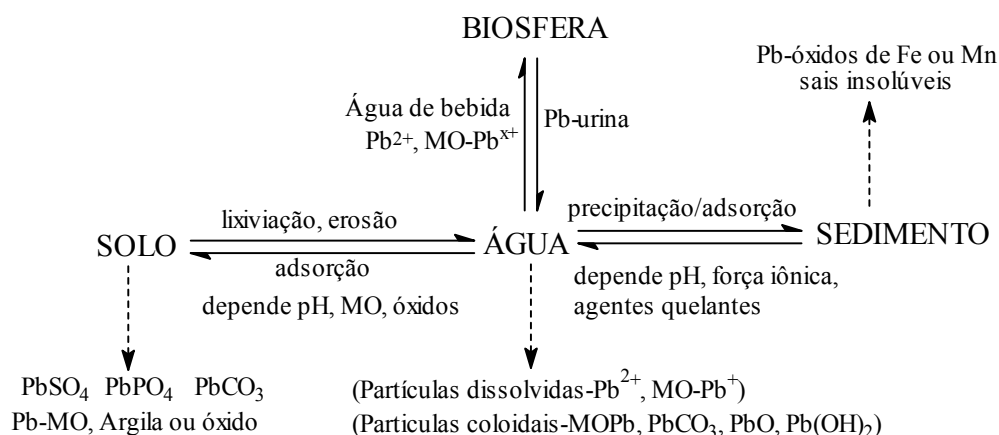


Como a  $k_2$  é fraca, a espécie química predominante é  $\text{HSO}_4^-$  e pouco íons  $\text{SO}_4^{2-}$  estão presente em solução para favorecer a precipitação dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ .

Para De Sena (2005) a periculosidade deste resíduo é incomparável a do sólido porque o chumbo se constitui um problema ambiental quando ele é encontrado na forma iônica. A única forma de se livrar da solução é descartá-la em rios, lagos e/ou mares após tratamento. De acordo com a Resolução N° 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, os efluentes industriais antes de ser descartados devem apresentar concentração de chumbo abaixo de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

Quando lançados na água sem o tratamento adequado, o chumbo pode ser transportado para diferentes compartimentos ambientais, alcançando o solo pelo

processo de adsorção ou o sedimento pelo processo de precipitação/adsorção (Figura 03).



**Figura 03**-Esquema do transporte e distribuição do Pb no ambiente aquático. **ADAPTADO DE:** DE AZEVEDO e DA MATTA CHASIN, 2003.

Para evitar a contaminação, os donos das empresas de reciclagem têm se preocupado em tratar esse resíduo. O método tradicional utilizado para eliminação de chumbo consiste em adicionar carbonato de cálcio (cal) na solução para elevar o pH e favorecer a precipitação do chumbo. Os sais de chumbo formados durante a precipitação são, então, destinados à indústria de incineração, para eliminação do metal. Observa-se, entretanto, que o tratamento é inadequado e que em vez de minimizar as vias de acesso ao meio ambiente, ele favorece ainda mais a sua disseminação.

## 2.6-Técnicas para remoção de íons chumbos em meio aquoso

Atualmente, várias técnicas de extração de chumbo vêm sendo registradas na literatura. Baytak e Turker (2006) testaram resina *Ambersorb-572* com EDTA para remoção de  $Pb^{2+}$  em meio aquoso e mostraram que a extração é 99% eficiente. Estudos realizados por Schwuger *et al.* (2001) mostraram que alguns surfactantes insolúveis em água conseguem remover simultaneamente 100 % dos metais Hg, Cu, Cd, Cr, Ni, Zn e Pb em meio aquoso. Anthemidis e Ioannou (2006) utilizaram um adsorvente, composto

por *policlorotrifluoretileno* para adsorção de  $Pb^{2+}$  e se surpreenderam com a eficiência do material e sua resistência em meio ácido.

Segundo Carvalho *et al.* (2003) as tecnologias disponíveis para extração de íons chumbo em efluentes, são eficazes, porém muito caras. É necessário que a busca por materiais imobilizantes alternativos considere a eficiência e o custo como parâmetros decisivos no processo de remediação (BAILEY *et al.*, 1999; PARK e SHIN, 2006). De modo geral, as pesquisas vêm priorizando a escolha deste tipo de material, incluindo, propriedades como: alta superfície de carga e elevada área superficial. Muitos materiais de origem natural vêm sendo testados para esse fim e tem apresentado bons resultados. Abdel-Halim *et al.* (2003) obtiveram resultados surpreendentes quando utilizaram ossos de animais aquecidos a 600 °C e plantas em pó para adsorver  $Pb^{2+}$  em meio aquoso. O percentual de adsorção do íon metálico foi de 100 % nos ossos e 80 % nas plantas. As algas da espécie *arribada* também apresentam eficiência como adsorvente de  $Pb^{2+}$  em solução aquosa, pois foram capazes de remover 99 % do metal em solução (DUARTE *et al.*, 2001).

Outro material natural que é intensamente estudado como extrator de  $Pb^{2+}$  são as argilas (TUZEN *et al.*, 2006). Segundo Heidmann *et al.* (2005) os argilominerais estão entre os adsorventes mais importantes para cátions metálicos, devido à superfície de carga negativa e os grupos hidróxidos reativos. Portanto, inúmeros trabalhos sobre a adsorção de  $Pb^{2+}$  com argilominerais são encontrados na literatura. Potgieter *et al.* (2006) testou a paligossquita, um argilomineral de estrutura fibrosa, como adsorvente de chumbo e observou que 50 % dos íons foram adsorvidos em uma solução de 100 mg L<sup>-1</sup> do metal, entretanto, Naseem e Tahir (2001) e Baghel *et al.* (2006) mostraram que nesta mesma condição, a betonita é mais eficiente, pois consegue adsorver 99,6 % dos  $Pb^{2+}$ . Gupta e Bhattacharyya (2005) testaram a adsorção da montmorilonita em solução de  $Pb^{2+}$  e observaram que o argilomineral consegue extrair mais que 85 % do metal. Outros trabalhos realizados com sepiolita (BRIGATTI *et al.*, 1996); crinoptilolita (MIER *et al.*, 2001) e esmectita (AYARI *et al.*, 2005) mostram que estes argilominerais apresentam também eficiência na extração de íons chumbo.

De modo geral, quando os argilominerais são misturados com outras substâncias de caráter orgânico ou inorgânico, a capacidade de troca catiônica aumenta. Singh e

Hendry (2006) utilizaram argila misturada com fosfato para remover  $Pb^{2+}$  em meio aquoso e observaram a remoção de 78 % do cátion em solução durante os 10 primeiros minutos.

Khraisheh *et al.* (2004) testou a diatomita com óxido de manganês em uma solução com  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $Pb^{2+}$ , obtendo como resultado a adsorção de cerca de  $160 \text{ mg dm}^{-3}$  do metal. Park e Shin (2006) estudaram a adsorção da montmorilonita com óxidos de manganês e de ferro em solução de chumbo e obtiveram também excelentes resultados. Zeólitas magneticamente modificadas com óxido de ferro também adsorvem grandes concentrações de  $Pb^{2+}$  em solução (NAH *et al.*, 2006).

Segundo Potter e Yong (1999) e Xu *et al.* (2006) quando os óxidos metálicos, principalmente, de alumínio, de manganês e de ferro são misturados aos argilominerais é possível aumentar a capacidade de adsorção dos aluminossilicatos em solução aquosa.

A maioria dos trabalhos destaca a importância de se utilizar argilas do tipo 2:1 como adsorventes, devido a sua alta capacidade de troca catiônica. Diferentemente, das argilas do tipo 1:1 que apresentam grande estabilidade e carga zero, e, por isso, não são indicadas para esse fim. Entretanto, a abundância das argilas do tipo 1:1, principalmente a caulinita, tem despertado interesse de vários pesquisadores em aplicá-la como extrator de metais pesados, pois é uma forma de reduzir o custo para o seu possível uso como adsorvente. Adebawale *et al.* (2005) utilizaram íons sulfato e fosfato misturado com caulinita para adsorver  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  em meio aquoso e observaram em média 80 % dos íons metálicos extraídos. Nachtegaal e Sparks (2003) misturaram a caulinita com ácidos húmicos para adsorção de íons  $Ni^{2+}$ . Adebawale *et al.* (2006) testaram a caulinita misturada com ortofosfato junto a íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em solução aquosa e observaram alta redução dos metais em solução.

## 2.7-Argilominerais

Argila é um material terroso de granulação fina, que ao ser umedecido apresenta plasticidade (GRIM, 1968). Em geral é constituída de partículas cristalinas extremamente pequenas, chamadas de argilominerais (DE SOUZA SANTOS, 1989).

Segundo De Sena (2005) os argilominerais resultam das alterações químicas das rochas feldspáticas e ferromagnesianas, que dependem das condições geológicas do ambiente e do processo intemperização. Eles são formados por aluminossilicatos hidratados que possuem estruturas cristalinas em camadas ou em fibras. A maioria se apresenta em camadas constituída de uma folha contínua de tetraedros de silício e oxigênio empilhada a folha octaédrica de alumínio e oxigênio ou hidroxila. O encontro das folhas tetraédricas e octaédricas em diferentes proporções contribui para a formação de camadas do tipo 1:1, 2:1, 2:2 ou 2:2:1; sendo a camada do tipo 1:1 a mais comum (MOORE e JUNIOR REYNOLDS, 1989).

As argilas compreendem várias espécies. Cerca de 50 são atualmente conhecidas, cujo número se deve em particular à substituição isomórfica do  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  da folha tetraédrica ou dos íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e, ocasionalmente  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Li}^{+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  da folha octaédrica (GOMES, 1986). Na Tabela 01, é possível observar as espécies mais comuns, cujo número de cargas depende do grau de substituição.

Uma camada de argila pode ser classificada como *di* ou *trioctaédrica*, de acordo com a carga do cátion presente nesta folha. Se o cátion for divalente, todas as posições octaédricas estarão preenchidas e o argilomineral será classificado como trioctaédrico. No entanto, se o íon for trivalente apenas 2/3 das posições serão preenchidas e a camada será do tipo dioctaédrica.

**Tabela 01**—Classificação dos argilominerais

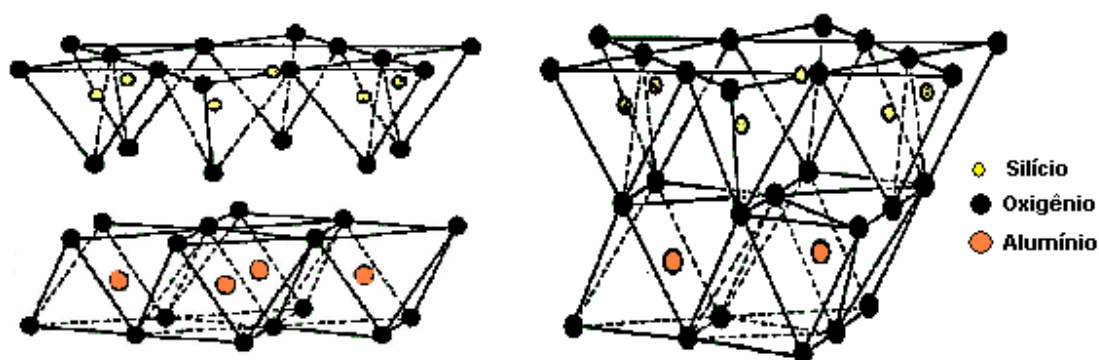
| Arranjo da camada       | Grupo                      | Sub-Grupo | Várias espécies de argilominerais                                                                                      |
|-------------------------|----------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1:1                     | Caulinita-Serpentina (x~0) | Di        | <b>Caulinita</b> $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$                                                       |
|                         |                            |           | Haloisita (7Å) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$                                                         |
|                         |                            |           | Haloisita (10Å) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                              |
|                         |                            | Tri       | Serpentina $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$                                                          |
|                         |                            |           | Antigorita $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$                                                          |
|                         |                            |           | Crisotila $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$                                                           |
| 2:1                     | Pirofilita Talco (x~0)     | Di        | Amesita $(\text{Mg}_4\text{Al}_2)(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$                                   |
|                         |                            |           | Cronstedtita $(\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+})(\text{Si}_2\text{Fe}_2^{3+})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$               |
|                         |                            | Tri       | Pirofilita $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                                                          |
|                         |                            |           | Talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                                                               |
|                         |                            |           | Beidelita $0,33\text{M}^{y+} \cdot \text{Al}_2(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$            |
|                         | Esmeclita (0,2<x<0,6)      | Di        | Nontronita $0,33\text{M}^{y+} \cdot \text{Fe}_2(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$           |
|                         |                            |           | Montmorilonita $0,33\text{M}^{y+} \cdot (\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$       |
|                         |                            | Tri       | Saponita $0,33\text{M}^{y+} \cdot \text{Mg}_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$             |
|                         |                            |           | Hectorita $0,33\text{M}^{y+} \cdot (\text{Mg,Li})_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$       |
|                         |                            |           | Vermiculita $0,67\text{M}^{y+} \cdot (\text{Al,Fe, etc})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                  |
|                         | Vermiculita (0,6<x<0,9)    | Di        | Vermiculita $0,67\text{M}^{y+} \cdot (\text{Al,Fe, etc})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                  |
|                         |                            |           | Vermiculita $0,67\text{M}^{y+} \cdot (\text{Al,Fe, etc})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                  |
|                         |                            | Tri       | Moscovita-ilita $(\text{K,H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                          |
|                         |                            |           | Paragonita $\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$                                                      |
|                         |                            |           | Flogopita $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                                               |
| 2:1:1                   | Cloritas (x variável)      | Di        | Biotita $(\text{K, H}_3\text{O})\text{Mg}_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                                 |
|                         |                            |           | Lepidomelana $\text{K}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                    |
|                         |                            | Tri       | Sudoita $(\text{Mg}_{3-x}\text{Al}_{2-x})\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}(\text{OH})_8$                         |
|                         |                            |           | Cookeita $(\text{Al}_4\text{Li})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$                                      |
|                         |                            |           | Clinocloro $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$                                    |
| Pseudo-cristalina Fitas | Paligosquita (x variável)  | Tri       | Chamosita $(\text{Fe}_5^{2+}\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$                                |
|                         | Sepiolita (x variável)     | Tri       | Paligosquita $\text{Mg}_{2,5-x}\text{Al}_x(\text{Si}_4-\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
|                         |                            |           | Sepiolita $\text{Mg}_{4-x}\text{Al}_x(\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x)\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |

Legenda: x-carga líquida do argilomineral;  $\text{M}^{y+}$ -íons alcalinos ou alcalinos terrosos.

**FONTE:** GOMES (1986) e DE SOUZA SANTOS (1989)

## 2.8-Caulinita como adsorvente

Dentre os diversos argilominerais, a caulinita é a mais estável e abundante, sendo encontrada facilmente em solos e sedimentos. Sua fórmula molecular é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , e a composição percentual: 46,54 %  $\text{SiO}_2$ , 39,50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96 %  $\text{H}_2\text{O}$  (SAIKIA *et al.*, 2003). A estrutura é formada por uma folha de tetraedros de silício ligados entre si num plano hexagonal e uma folha de octaedros de alumínio ligados entre si também em um plano hexagonal (Figura 04). Estas folhas são ligadas por átomos comuns de O (oxigênios apicais) e OH da folha tetraédrica. A camada é classificada como dioctaédrica porque apresenta 2/3 das posições catiônicas desta folha preenchidas por  $\text{Al}^{3+}$ .

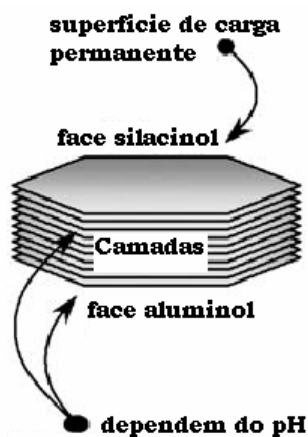


**Figura 04**-Formação da camada de caulinita a partir das folhas tetraédricas e octaédricas. **FONTE:** GOMES (1986).

As folhas tetraédricas e octaédricas da caulinita são contínuas, nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b*, e estão uniformemente empilhadas na direção do eixo cristalográfico *c*. Para Gomes (1986), o empilhamento do cristal de caulinita acontece entre 40-50 camadas estruturais ligadas por átomos de hidrogênio.

Diferente de outros grupos de argilominerais, a caulinita praticamente não sofre substituição isomórfica e se apresenta eletricamente neutra. Esta é a sua grande desvantagem, já que tem pouca reatividade e quase não sofre troca catiônica. Entretanto, devido aos grupos superficiais do mineral é possível caracterizar dois sítios de adsorção:

o primeiro ocorre na folha octaédrica e nas faces laterais do cristal, que pode ser positiva  $\text{AlOH}_2^+$  ou negativa  $\text{AlO}^-$  conforme o pH do meio e, por isto, é classificado como sítio de carga variável, conforme é mostrado na Figura 05 (IKHSAN *et al.*, 1999).



**Figura 05** -Sítios ativos na superfície da caulinita. **FONTE:** TOMBÁ CZ e SZEKERES (2006).

O segundo sítio ocorre na superfície da folha de silício e não depende do pH, sendo classificado como sítio de carga permanente. Por isso é que Miranda-Trevino e Coles (2003) destacam a importância de se estudar o processo de adsorção da caulinita, uma vez que, esse material é responsável pela mecânica dos solos e dos sedimentos, principalmente, daquelas regiões de clima quente e úmido.

Vários testes já foram realizados sobre a caulinita objetivando aplicá-la como adsorvente de cátions, principalmente, de metais pesados. Srivastava *et al.* (2005) testaram a capacidade da caulinita pura em adsorver íons de metais pesados  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  e obtiveram bons resultados, principalmente, na extração de  $\text{Pb}^{2+}$ . Yavuz *et al.* (2003) usaram a caulinita pura para adsorver íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  obtendo como resultado eficiência na extração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Apesar da adsorção, a quantidade de íons adsorvidos não é suficiente para aplicar a caulinita como um adsorvente de qualidade. Diante disto, algumas estratégias vêm sendo adotadas para aumentar a capacidade de troca catiônica desse argilomineral. Dentre as estratégias se destacam o uso de substâncias agregadoras e de técnicas de ativação estrutural. Bhattacharyya e Gupta (2006a) fizeram a lavagem ácida da caulinita



para adsorção de íons  $Pb^{2+}$  em pH 5,7 e observaram um aumento de duas vezes mais na adsorção de  $Pb^{2+}$  comparada a caulinita natural. Suraj *et al.* (1998) prepararam a caulinita pela modificação térmica seguida pela lavagem ácida para adsorção de íons  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  e obtiveram como resultado um aumento na adsorção em torno de 5 vezes, comparado ao material de origem. Adebawale *et al.* (2005) mostraram que a caulinita modificada com fósforo e enxofre, quando testada em solução contendo íons de metais pesados, consegue adsorver mais eficientemente os íons, comparados com o material bruto, devido ao aumento da capacidade de troca catiônica (Tabela 02). Unuabonah *et al.* (2007) em estudo realizado com caulinita misturada a polifosfato, observaram surpreendentemente um aumento 9 vezes da capacidade de adsorção de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  do novo material. Segundo Madhusoodana *et al.* (2006) este comportamento ocorre pelo aumento da área superficial e o número de sítios ativos na caulinita, o que colabora também para o aumento da capacidade de troca catiônica.

**Tabela 02**–Variação da capacidade de troca catiônica (CTC) da caulinita após tratamento

| Adsorventes | CTC (meq/100g) |
|-------------|----------------|
| Caulinita   | 7,81           |
| Caulinita+P | 13,45          |
| Caulinita+S | 9,32           |

Os estudos de adsorção das argilas têm tomado um novo rumo, já que o interesse agora é saber a influência dos óxidos sobre a sua capacidade de adsorção. A importância da dupla de materiais óxido-argila está na eficiência da adsorção por cátions que apresentam em solos e sedimentos e nos fundos dos rios, lagos e mares (DONG *et al.*, 2000; TRIPATHY e KANUNGO, 2005). Os óxidos atuam como uma espécie de cobertura sobre a superfície das argilas e que têm a função de aumentar sua área superficial. Dos mais importantes estão os óxidos de manganês, de ferro e de alumínio (DAS e JANA, 2006), que segundo estudos preliminares, têm mostrado grande afinidade com os metais pesados (XU *et al.*, 2006). Al-Degs *et al.* (2001) estudando a diatomita e óxido de manganês, observaram que a capacidade de adsorção da diatomita por  $Pb^{2+}$

aumentou. Outros inúmeros trabalhos vêm relando a influência dos óxidos sobre as argilas (PARK e SHIN, 2006). No entanto, Tack *et al.* (2006) acreditam que em ambiente seco, os óxidos se apresentam em melhores condições para imobilizar os íons metálicos, por apresentarem maior estabilidade.

## **2.9-Estudo de adsorção**

A adsorção é a passagem dos elementos dissolvidos em um fluido ou em um líquido para uma nova fase que pode ser líquida ou sólida, controlada pela interação dos íons sobre a nova superfície. Nesse processo, a superfície responsável pela fixação dos íons é chamada de adsorvente e a espécie adsorvida é chamada de adsorbato. De Souza Santos (1992) explica dois tipos de adsorção: a química e a física. A adsorção química acontece quando a ligação entre o íon e o adsorvente é controlada por interações eletrostáticas, resultando em ligação forte e irreversível. Diferentemente, a adsorção física é regida por forças fracas de Van de Waals e favorece a formação de ligações fracas e reversíveis.

É importante ter atenção para a diferença que existe entre adsorção e absorção. A adsorção acontece quando o íon interage com a superfície do adsorvente. Para absorção é necessário que o íon penetre na estrutura do adsorvente e isto só acontece quando o mesmo apresenta espaços vazios ou canais sobre a superfície.

Alguns modelos matemáticos foram deduzidos para descrever adsorções. Dentre as mais conhecidas estão a de Freundlich (adsorção física) e a de Langmuir (adsorção química). É importante entender que eles são aplicados exclusivamente a sistema de adsorção entre sólido-líquido (PALERMO DE AGUIAR *et al.*, 2002).

### **Equação de Freundlich**

$$\log \frac{x}{m} = n \log C + \log K$$

Em que  $x/m$  é a quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente,  $C$  é a concentração em equilíbrio e,  $n$  e  $K$  são as constantes da equação linearizada.

### Equação de Langmuir

$$\frac{x}{m} = K_L \cdot C \cdot q_m + K_L \cdot C$$

Em que,  $x/m$  é a massa de soluto por unidade de massa do adsorvente,  $K_L$  é a constante relacionada à energia de ligação soluto-superfície adsorvente,  $C$  é a concentração de equilíbrio do soluto e  $q_m$  é a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida.

O modelo de Freundlich foi deduzido para ser aplicado em sistema de superfície heterogênea, como por exemplo, o solo que apresenta diferentes sítios de adsorção. Para aplicação do modelo de Langmuir é necessário que a superfície do adsorvente seja uniforme e homogêneo, sendo constituída apenas de uma espécie de sítio ativo (ALLEONI *et al.*, 1998). Esses modelos, portanto, são descritos por isotermas de adsorção onde a concentração do íon adsorvido por massa de adsorvente está em função da quantidade do íon em equilíbrio.

A cinética de adsorção é outra maneira de estudar o processo de sorção. Segundo Hui-Huang (2007) ela é usada para avaliar a eficiência e o potencial de aplicação do adsorvente. O modelo mais conhecido para descrevê-la é o de Lagergren. A equação pode ser de primeira ou segunda ordem conforme descrito abaixo:

*De primeira ordem*

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = \frac{-k_1 t}{2,3}$$

*De segunda ordem*

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$k_1$  é a constante de adsorção de primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ) e  $k_2$  é a constante de adsorção de segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).  $q_e$  é a quantidade de íon metálico adsorvido em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  é a quantidade de íon metálico adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente. A curva da primeira equação é descrita pelo  $\log((q_e - q_t)/q_e)$  versus  $t$  e a segunda  $t/q_t$  versus  $t$ .

O modelo de Largegren é usado para estabelecer o valor calculado da quantidade de íon adsorvido por massa de adsorvente ( $q_e$ ) e é adequado para ser aplicado em estudo de solução cujo pH é definido.

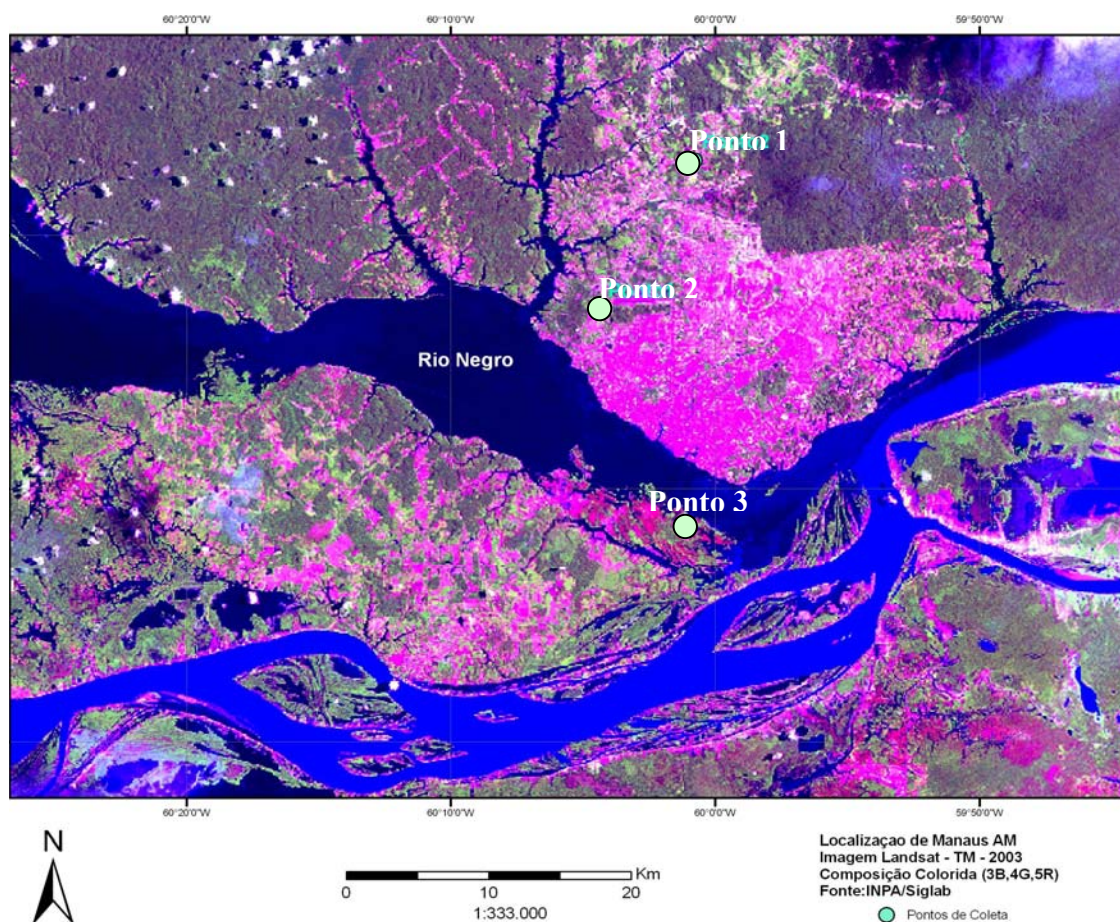
Segundo Ikhsan *et al.* (1999), o controle de algumas variáveis é imprescindível durante o estudo de adsorção, dentre as quais se destacam: pH, natureza e concentração do substrato, quantidade de adsorvente, força iônica e a presença de íons competidores e complexantes, pois se não forem controladas, podem afetar a quantidade de cátions extraída pelo adsorvente.

Apesar da importância de controlar todas essas variáveis, alguns autores chamam atenção para um controle especial do pH quando o adsorvente é a caulinita (BHATTACHARYA e GUPTA, 2006b; SINGH e HENDRY, 2006). De acordo com Ganor *et al.* (2003) quando a caulinita é submetida a meio muito ácido ou básico, ela sofre dissolução e perde eficiência. Diante deste fato, muitos estudos têm sido realizados para definir um intervalo de pH adequado que não provoque a dissolução do material. Assim é necessário considerar a solubilidade do metal estudado; uma vez que, em determinados valores de pH este elemento se precipita e sai da solução não por adsorção, mas por precipitação causando um erro determinado. Portanto, a determinação da faixa de pH deve variar em função de cada espécie metálica. Particularmente, para íon  $\text{Pb}^{2+}$  esta faixa tem sido definida entre 4 e 7 de acordo com estudos realizados por Coles e Yong (2002), Battacharyya e Gupta (2006b), Adebawale *et al.* (2006), Unuabonah *et al.* (2007) e Turzen *et al.* (2006).

### 3-ÁREA DE COLETA

As amostras de caulinita da jazida de Caulim (C1) e de solo Latossolo Amarelo (C2) foram coletadas em dois trechos da cidade de Manaus. A amostra C1 foi coletada no trecho da BR-174 no sentido Manaus-Itacoatiara e a amostra C2 no trecho da estrada do turismo no sentido do Aeroporto Internacional Eduardo Gomes. A coleta da amostra C3 foi realizada no Município de Manacapuru mais precisamente no lago do Parú.

De acordo com a imagem do satélite (Figura 06) cedido pelo SIGLAB, do Instituto de Pesquisa da Amazônia-(INPA), os pontos 1 (S 02°57'02.3" e W° 00'47.8"), 2 (S 03°02'55.3" e W° 04'209") e 3 (S 03°17.939' e W 60°32.357') se referem à área de coleta das amostras C1, C2 e C3, que se encontram próximos de floresta primária, longe do centro urbano e da ação do homem.



**Figura 06**—Imagem de satélite da cidade de Manaus-Amazonas.

Segundo Da Costa e Moraes (1998), os depósitos de caulim encontrados no trecho Manaus-Itacoatiara foram desenvolvidos sobre a formação Alter do Chão após intensa ação erosiva sobre as superfícies lateríticas. Com passar do tempo, estas superfícies foram encobertas por sedimentos jovens ou por solos jovens ricos em ferro.

De Oliveira (2002) afirma que o solo Latossolo da região possui composição mineralógica diversificada, mas destaca a abundância da caulinita ( $\text{Al}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8$ ). Outros componentes que podem ser encontrados com certa frequência são hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e anatásio e rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

Nas áreas próximas de lagos e de igarapés, é possível observar a predominância de Espodossolo Hidromórfico, contendo basicamente quartzo, argila e matéria orgânica.

## 4-MATERIAIS E MÉTODOS

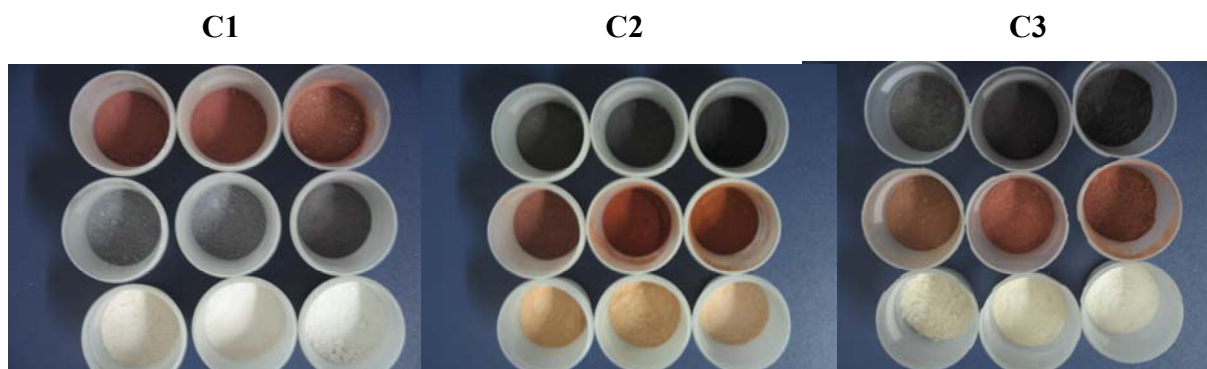
### 4.1-Purificação das amostras

Após coleta em campo, as amostras C1, C2 e C3 foram dispostas em folha de papel, para secagem ao ar livre. Posteriormente, retirou-se a fração quartzo das amostras C1 e C3, pela passagem das mesmas por uma peneira de malha 0,053 mm com ajuda de pincel e água deionizada. O sobrenadante, então, foi seco a temperatura ambiente por várias semanas e, recolhido em saco plástico. Diferentemente, a amostra de solo Latossolo Amarelo foi usada *in natura* no estudo de adsorção.

Devido ao grande teor de ferro e matéria orgânica na amostra de sedimento foi necessário tratá-la com 5,0 mL de ácido clorídrico (HCl 37 % p.a., *Cromato Produtos Químicos LTDA-CRQ*) + 5,0 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % p.a., *Nuclear*) e 290,0 mL de água deionizada sob prévio aquecimento a 80 °C até a redução do volume para 100,0 mL. O material foi resfriado à temperatura ambiente, seguida pela centrifugação a 2000 rpm por 3 minutos, repetidas vezes, até eliminação completa de íons Cl<sup>-</sup> da solução (o sobrenadante do centrifugado passou por teste com solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>).

### 4.3-Modificação estrutural

Para o presente estudo, a metodologia aplicada consistiu em três etapas. Na primeira etapa, as amostras sofreram ação mecânica por meio de gral e pistilo de porcelana, por cerca de 5 minutos até completa pulverização. Na segunda etapa, elas foram misturadas individualmente com Al(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> e, na terceira, foram calcinadas em temperaturas de 600, 700 e 900 °C, em cadinho de porcelana, por meio de uma mufla da marca *Químis* modelo Q-318S24, 220 V e 3720 W com temperatura regulável (Figura 07). A Tabela 03 apresenta uma lista de todos os adsorventes e as respectivas temperaturas de calcinação.



**Figura 07-**Fotos dos adsorventes sintetizados.

**Tabela 03-**Lista dos adsorventes sintetizados, nas temperaturas de 600, 700 e 900 °C

| AMOSTRA C1             |                        |                         |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| C1+Fe(OH) <sub>3</sub> | C1+ MnO <sub>2</sub>   | C1+ Al(OH) <sub>3</sub> |
| 600, 700 e 900°C       | 600, 700 e 900°C       | 600, 700 e 900°C        |
| AMOSTRA C2             |                        |                         |
| C2+ MnO <sub>2</sub>   | C2+Fe(OH) <sub>3</sub> | C2+ Al(OH) <sub>3</sub> |
| 600, 700 e 900°C       | 600, 700 e 900°C       | 600, 700 e 900°C        |
| AMOSTRA C3             |                        |                         |
| C3+MnO <sub>2</sub>    | C3+Fe(OH) <sub>3</sub> | C3+Al(OH) <sub>3</sub>  |
| 600, 700 e 900°C       | 600, 700 e 900°C       | 600, 700 e 900°C        |

#### 4.4- Caracterização físico-química dos adsorventes

##### 4.4.1- Análise de espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

Essa análise foi usada para caracterizar as vibrações das ligações químicas da caulinita e verificar as possíveis variações estruturais após calcinação. Estas informações são relevantes porque mostrarão os sítios ativos gerados sobre os novos materiais. Portanto, as análises foram realizadas por meio de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca *Perken Elmer* modelo 2000 na faixa de 4000 a 400



$\text{cm}^{-1}$ , utilizando pastilhas de KBr (previamente seca em mufla a 300°C por 1 hora) e de amostra + KBr numa razão 1:300.

Na região do infravermelho é possível observar dois tipos de deformações mais comuns: a axial e a angular. A deformação axial ocorre quando os átomos da molécula se movimentam ao longo do eixo da ligação, alterando as distâncias interatômicas. A deformação angular é provocada pelo movimento fora do eixo de ligação, o que favorece a permanência das distâncias interatômicas e alteração no ângulo da molécula.

Em relação à simetria e a assimetria das deformações citadas acima, é necessário analisar o momento dipolar ( $\mu$ ). Se  $\mu = 0$ , a vibração é simétrica, mas se  $\mu \neq 0$ , a vibração é assimétrica. Siverstein e Webster (1998) afirmam que somente as vibrações assimétricas podem ser vista no IV-TF, porque elas sofrem alteração rítmica do momento dipolar.

#### **4.4.2-Análise de Difratometria de raios X**

Este método de caracterização foi utilizado para identificar os minerais cristalinos das amostras antes e depois da calcinação. As análises foram realizadas em um difratômetro, marca Shimadzu, modelo 6000 LabX, com fonte de Cu ( $k\alpha$ ) e ângulo de difração variando de 5 a 60°, utilizando o método de pó. Este método consiste na preparação de uma lâmina de alumínio contendo amostra seca e pulverizada, dispostas ao acaso e que apresenta orientação preferencial. Ela então foi submetida a uma fonte de raios X que sofrem colisões com os átomos do cristal e refratem formando um cone de raios difratados e que são capturados pelo detector que acompanha cada mudança de ângulo da lâmina durante a análise.

#### **4.5-Análise da solução de bateria**

Uma solução de bateria contém diversos íons. Sua matriz é definida pela presença de cátions e de íons sulfatos que podem atuar como interferentes ou competidores no estudo de adsorção aos  $\text{Pb}^{2+}$ . Para conhecer melhor a matriz da amostra, foram medidos a condutividade e a concentração de alguns cátions da solução

de bateria coletada do tanque de contenção da empresa de reciclagem de baterias automotivas CHUMBO DA AMAZÔNIA, localizada no Distrito Industrial de Manaus, por meio da técnica de absorção atômica e a concentração de íons sulfatos pelo método gravimétrico.

#### 4.5.1-Determinação gravimétrica de íons $\text{SO}_4^{2-}$

Uma alíquota de 10,0 mL da solução de bateria foi transferida para um béquer de 100 mL para regulagem do pH em  $\sim 7,0$  com pastilhas de NaOH. Posteriormente, adicionou-se ao béquer excesso de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de solução de  $\text{BaCl}_2$  sob leve aquecimento para completa precipitação de íons de  $\text{SO}_4^{2-}$  em forma de  $\text{BaSO}_4$ . Em seguida, o precipitado foi filtrado a vácuo com filtro de poro 125 mm nº42 *Whatman*® *International Ltda*, e intensamente lavado com água desionizada, até completa eliminação de íons  $\text{Cl}^-$  (a eliminação de íons  $\text{Cl}^-$  foi verificada com  $\text{AgNO}_3$ ). O filtrado foi então transferido junto com papel de filtro para um cadinho de porcelana aferido, o qual foi aquecido a  $600^\circ\text{C}$  em mufla por 2 horas. O aquecimento foi repetido até que o cadinho com o filtrado atingisse massa constante. O cálculo da quantidade de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  foi determinado pela diferença de massa do cadinho+precipitado e do cadinho aferido:

$$q_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{BaSO}_4} - m_{\text{cad}}$$

$m_{\text{BaSO}_4^{2-}}$  - massa do cadinho + precipitado (g)

$m_{\text{cad}}$  - massa do cadinho aferido (g)

#### 4.6-Testes de adsorção/dessorção/adsorção

Cada adsorvente passou por teste de adsorção/dessorção/adsorção. Os testes de adsorção consistiram na adição de 10,0 mL de solução de bateria chumbo-ácido sobre 0,150 g de adsorvente em 16 tubos de poliestileno de 50 mL. Posteriormente, acrescentou 20,0 mL de água deionizada nos tubos e, em seguida, agitaram-se as amostras em mesa agitadora (Orbital MA 141, *Marconi*) a 2000 rpm em diferentes tempos 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240 e 260 min.

Após o tempo de agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 3

min e os sobrenadantes foram diluídos 20 vezes, sendo posteriormente submetidos à análise de absorção atômica através de um espectrômetro de absorção atômica da marca GBC, modelo AAS 932, em chama de ar/acetileno, para determinação da concentração de íons  $\text{Pb}^{2+}$  em solução.

Os adsorventes que ficaram nos tubos foram submetidos ao teste de dessorção pela adição de 10,0 mL de 500 mg  $\text{L}^{-1}$  acetato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) em cada tubo com posterior acréscimo de água deionizada até o volume atingir 30,0 mL (+ 20,0 mL água deionizada). Em seguida, agitaram-se as amostras em uma mesa agitadora Orbital MA 141 em diferentes tempos: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260 min. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 3 min e os sobrenadantes diluídos 20 vezes. A concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras foi determinada por meio do espectrômetro de absorção atômica da marca GBC modelo AAS 932 em chama de ar/acetileno com lâmpada de cátodo oco de chumbo e lâmpada de hidrogênio para evitar interferência espectral. Depois, os adsorventes que ficaram nos tubos foram submetidos a um novo teste de adsorção.

#### **4.6.1-Condições de medida para análise de absorção atômica**

As análises de absorção atômica foram realizadas pelo método direto. Para análise das amostras em estudo foi necessário descrever duas curvas analíticas, devido às diferenças de matrizes entre as amostras que passaram por teste de adsorção e de dessorção. A preparação dos padrões consistiu em retirar cinco alíquotas da solução estoque de chumbo (100 mg  $\text{L}^{-1}$ ) de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mL e diluí-las em balões volumétricos de 100,0 mL com solução que reproduz a matriz da amostra de adsorção ou de dessorção. A solução matriz é constituída dos reagentes utilizados durante a preparação das amostras, em uma mesma quantidade.

Os padrões, então, foram lidos no espectrômetro de absorção atômica utilizando lâmpada de cátodo oco de chumbo emitindo radiação em comprimento de ondas de 270 nm, cujo limite de detecção foi de 0,06 mg  $\text{L}^{-1}$ .

#### 4.6.2-Ajuste de Curva

Os dados de adsorção foram analisados no programa Origin® versão 7.5 e descritos por cinética de adsorção, com a quantidade máxima adsorvida do íon metálico por massa de adsorvente ( $q_t$ ) em função do tempo ( $t$ ). O modelo de Lagergren foi utilizado para ajuste dos dados, seguindo a equação abaixo:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{2k_2q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

Em que  $k_2$  é a constante de adsorção de segunda ordem ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade de íon metálico adsorvido em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  é a quantidade de íon metálico adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente.

As constantes  $1/2k_2q_e^2$  e  $1/q_e$  foram obtidas pela mesma equação descrita por  $t/q_t$  em função de  $t$  conforme a equação abaixo:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_2q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

A equação linear acima é, então, descrita por  $y=A+Bx$ , onde  $y= t/q_t$ ;  $A=1/2k_2q_e^2$ ;  $B=1/q_e$  e  $x=t$ . Através desta equação, é possível obter as constantes A e B, utilizando o modelo de correlação linear de Pearson.

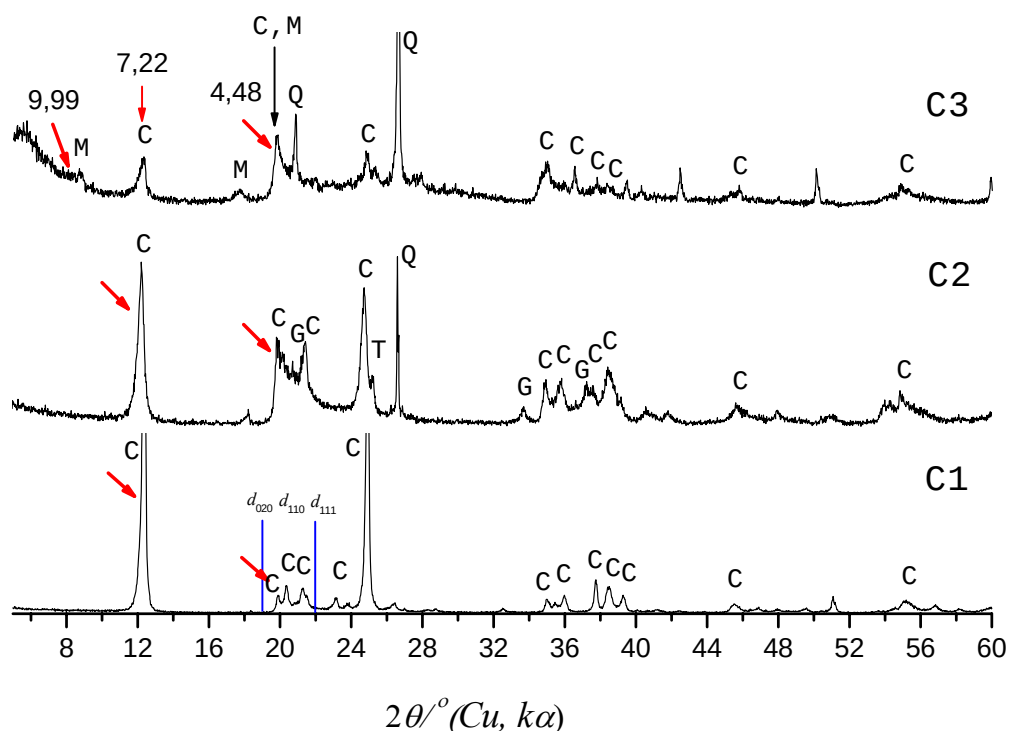
Logo, foi possível descrever as cinéticas de adsorção, pois  $q_t$  em função de  $t$  foi obtida experimentalmente e as constantes A e B pela equação linearizada.

## 5-RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1- Caracterização físico-química das amostras

#### 5.1.1- Difração de raios X

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras C1, C2 e C3 mostram que a caulinita é o mineral predominante (Figura 08). Particularmente para C2 e C3, pode-se observar a presença de outros constituintes. A amostra C2 contém reflexões de quartzo, goethita e anatásio, enquanto que, C3 de quartzo e mica-muscovita.



**Figura 08**-DRX das amostras: C1, C2 e C3, em que C representa a caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Q quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e M mica ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ).

Segundo Grim (1968) a identificação do mineral caulinita no DRX é praticamente definida pela intensidade das reflexões em  $\sim 7,16 \text{ \AA}$  e  $\sim 4,48 \text{ \AA}$ , porque a reflexão em  $\sim 7,16 \text{ \AA}$  é mais intensa do que em  $\sim 4,48 \text{ \AA}$ , diferente da halosita.  $2\text{H}_2\text{O}$  que

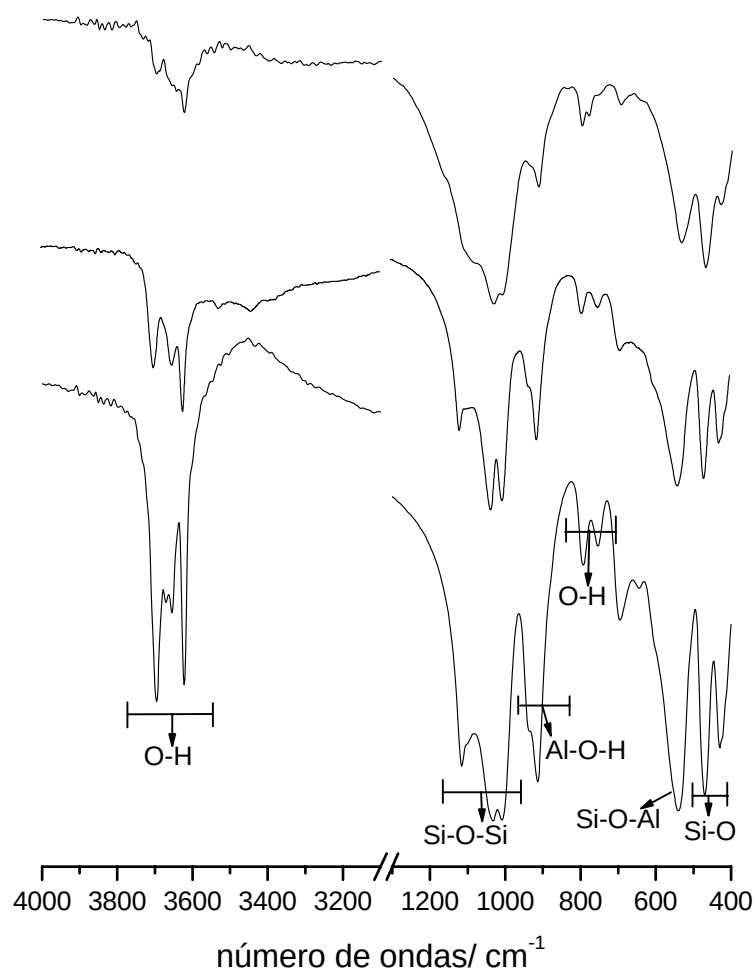
apresenta um difratograma muito próximo de uma caulinita, mas possui a reflexão em  $\sim 4,48 \text{ \AA}$  mais intensa do que em  $\sim 7,16 \text{ \AA}$ . Analisando os DRX das amostras C1 e C2, observa-se que a intensidade da reflexão em  $7,22 \text{ \AA}$  é maior que em  $4,48 \text{ \AA}$ . No caso da amostra C3 a intensidade da reflexão  $4,48 \text{ \AA}$  é um pouco mais intensa que  $7,22 \text{ \AA}$  porque a mica-muscovita apresenta também uma reflexão em  $4,48 \text{ \AA}$ .

Os autores Tari *et al.* (1999) e Kakali *et al.* (2001) mostraram que a cristalinidade de uma caulinita pode ser observada no DRX por meio das reflexões que ocorrem no intervalo de  $19\text{-}22^\circ (2\theta)$ . Nesta faixa, nota-se a presença de três reflexões circunvizinhas, como resultado da incidência nos planos  $d_{020}$ ,  $d_{110}$  e  $d_{111}$  (Figura 08). Quando os picos da difração em  $d_{020}$  e  $d_{110}$  se apresentam (1) bem definidos e mais intensos do que a reflexão  $d_{111}$  ou (2) sobrepostos e pouco intensos com base alarguecida da reflexão, tem-se uma caulinita mal ordenada. No caso de uma caulinita bem ordenada, pode-se observar três reflexões bem definidas com intensidades proporcionais. Nota-se que só a amostra C1 apresenta alto grau de cristalinidade, devido à presença de reflexões bem definidas e proporcionais, enquanto que, as amostras C2 e C3 se apresentam mal ordenadas. Em estudo realizado por Makó *et al.* (2001) sobre o efeito do conteúdo de quartzo sobre a estrutura da caulinita após sofrer uma ação mecânica, mostrou que o quartzo acelera o processo de desestruturação do cristal. Isto é uma informação relevante, pois durante a preparação das amostras para as medidas de raios X foi necessário triturar o conteúdo; ou seja, submeter às amostras a uma ação mecânica. Como as amostras C2 e C3 são as únicas que contém quartzo, este procedimento pode ter influenciado nos resultados.

Particularmente, na amostra C3, observou-se duas reflexões de baixa intensidade em  $9,99$  e  $4,48 \text{ \AA}$  que revela a presença de mica. Estas mesmas reflexões foram encontradas por Hajjaji *et al.* (2002), em amostras de argilas vermelhas retiradas do Vale Ourika-Marrocos e por Deng *et al.* (2002), em amostras de caulinita fornecidas pela “J.M. Huber Corporation” providas da Georgia-Estados Unidos. De acordo com Grim (1968) essas reflexões são observadas em amostras que contém muscovita, uma espécie de mica dioctaédrica.

### 5.1.2-Infravermelho (IV)

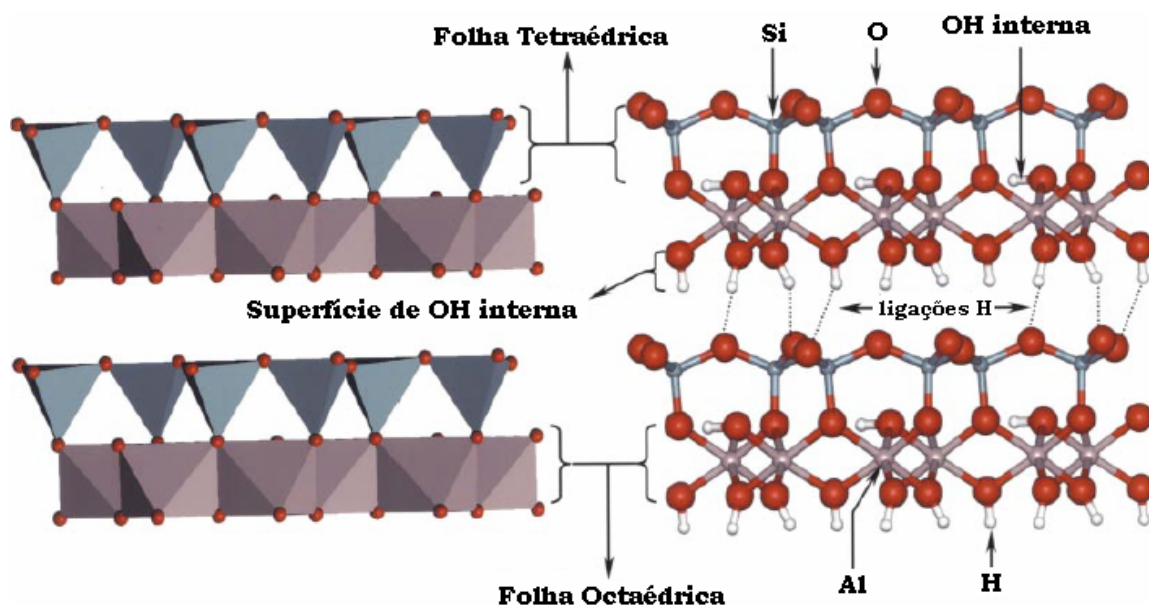
Os espectros de IV das amostras C1, C2 e C3 demonstram bandas de vibrações assimétricas nas regiões O-H, Si-O-Si, Al-O-H, Al-O-Si e Si-O que caracterizam a presença de caulinita (Figura 09). Segundo Grim (1968) pequenas variações nas posições e nos formatos das bandas podem ser observadas no espectro de IV, que vão evidenciar deformações ou mudanças estruturais na rede cristalina da caulinita, por exemplo, quebra de ligações na superfície. De modo geral, é necessário analisar cada parte do espectro, principalmente, a região O-H onde ocorre a maior variação devido às interações com as moléculas de água e/ou ligações de hidrogênio.



**Figura 09**-Espectros de IV das amostras C1, C2 e C3.

### 5.1.2.1-Bandas de deformações axiais O-H

Na faixa entre  $3700\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$ , a caulinita apresenta cinco bandas de vibrações O-H de deformações axiais dos grupos hidroxilas, localizadas em  $3700$ ,  $3685$ ,  $3669$ ,  $3652$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Kristof (1997) quatro bandas em  $3700$ ,  $3685$ ,  $3669$  e  $3652\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações O-H que estão localizadas na superfície da folha octaédrica chamadas de hidróxidos externos ou de hidróxidos superfície interna (Figura 10). Em  $3620\text{ cm}^{-1}$  a vibração é atribuída ao grupo O-H interno que fica localizada no plano comum dos oxigênios apicais da folha tetraédrica. A banda  $3685\text{ cm}^{-1}$  é originada de uma vibração simétrica que só é observada em amostra submetida à espectrometria de Raman (FROST *et al.*, 1999; FARMER, 2000). No caso específico deste trabalho, o uso da espectrometria de IV possibilitou somente a observação das outras bandas provenientes de vibrações assimétricas nesta região do espectro.

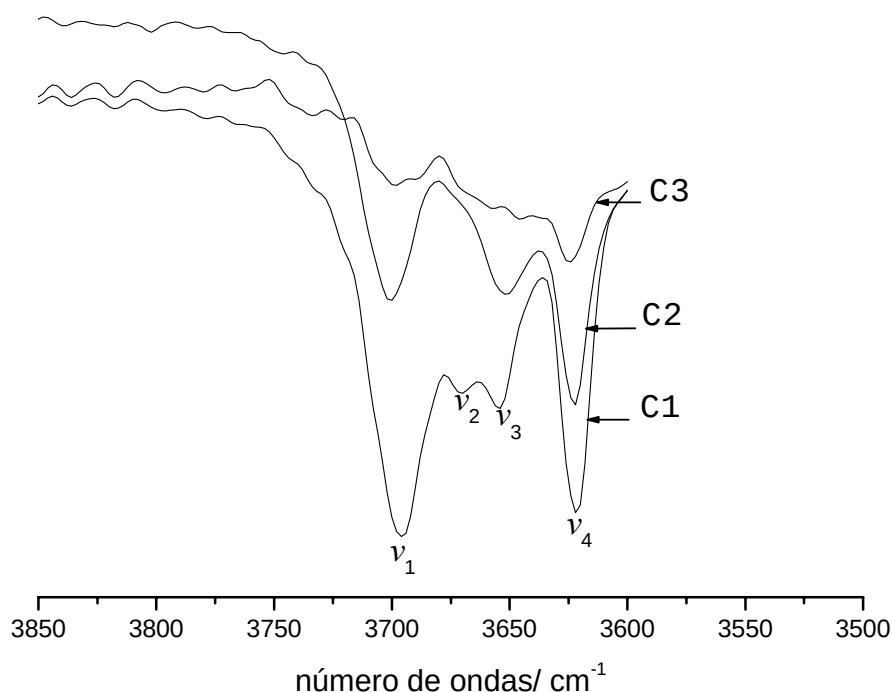


**Figura 10**-Camadas sucessivas de um cristal de caulinita. **FONTE:** DENG *et al.* (2002)

Os resultados mostram que a amostra C1 é a única que apresenta as quatro bandas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  no espectro de IV (Figura 11 e Tabela 04) e, por isso, revela a existência de uma superfície externa intacta, sem deformações estruturais. Diferentemente, as amostras C2 e C3 apresentam ausência de algumas deformações



axiais O-H, evidenciando irregularidade na superfície octaedral. Frost *et al.* (2004) afirmam que as bandas em 3669 e 3652  $\text{cm}^{-1}$  são mais susceptíveis as mudanças, porque suas vibrações estão diretamente relacionadas às ligações fracas de hidrogênio. De acordo com Frost *et al.* (2001), Makó *et al.* (2001), Deng *et al.* (2002), Carmody *et al.* (2005) e Zhang e Xu (2007) qualquer ação mecânica, térmica ou química favorece a quebra desta ligação na superfície da caulinita, causando mudanças em sua estrutura. Já, a banda de vibração em torno de 3700  $\text{cm}^{-1}$  permanece no espectro, apesar das mudanças superficiais, pois sua fase de vibração é mais influenciada pelos átomos de alumínio da folha octaédrica do que pela interação com átomos de hidrogênio.



**Figura 11**-Bandas de deformações axiais O-H das amostras C1, C2 e C3.

**Tabela 04**-Frequências de vibração O-H das amostras C1, C2 e C3

| AMOSTRAS | nº de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                            |         |         |
|----------|----------------------------------|----------------------------|---------|---------|
|          | $\nu_1$                          | $\nu_2$                    | $\nu_3$ | $\nu_4$ |
| C1       | 3696                             | 3670                       | 3654    | 3622    |
| C2       | 3701                             | 3652 ( $\nu_2$ e $\nu_3$ ) |         | 3,622   |
| C3       | 3700                             | -                          | -       | 3624    |

Particularmente, para a amostra C2, somente três bandas aparecem no espectro (Figura 11 e Tabela 04). Do ponto de vista de Fraser e Russel (1994), isso ocorre quando o cristal de caulinita em estudo é mal ordenado. Para este caso, não existe perda de banda, mas uma sobreposição das bandas de frequências  $\nu_2$  e  $\nu_3$ , que resulta em uma única banda no espectro em  $3652\text{ cm}^{-1}$ . Esta observação coincide com as bandas apresentadas no espectro da amostra C2, cujos cristais presentes são mal ordenados (Tabela 04).

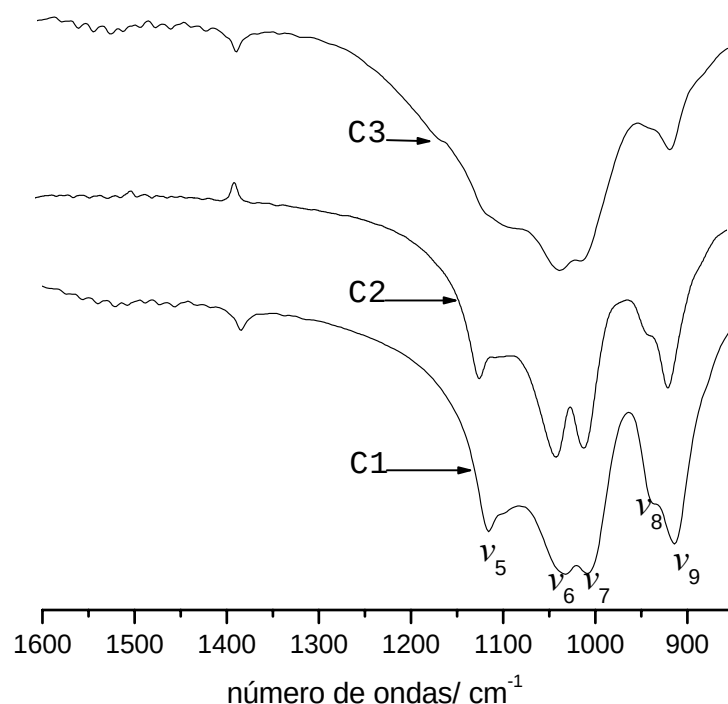
Para a amostra C3, realmente estas duas bandas desaparecem, estando presente somente às bandas de frequência  $\nu_1$  e  $\nu_4$  (Figura 11). Isto pode estar relacionado à presença de mica nesta amostra, que foi identificada pelo DRX. Segundo estudo realizado por Hajjaji *et al.* (2002), quando a caulinita está misturada com muscovita (uma espécie de mica) é possível observar somente duas bandas de vibrações na região O-H em  $3714$  e  $3628\text{ cm}^{-1}$ . A banda fraca em  $3714\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de deformação axial O-H de uma caulinita mal ordenada, enquanto que a banda em  $3628\text{ cm}^{-1}$  é associada à presença de vibração O-H da muscovita. Isto confirma a evidência de muscovita na amostra C3, pela presença das referidas bandas em  $3700$  e  $3624\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 04).

#### **5.1.2.2-Bandas de deformação axial Si-O-Si e Si-O apical**

Para a caulinita, as deformações axiais Si-O-Si se manifestam na faixa de  $1000$ - $1120\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Tari *et al.* (1999) e Deng *et al.* (2002), nesse intervalo, existem três bandas de deformações axiais, uma em torno de  $1115\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração Si-O apical do plano comum existente entre as folhas tetraédrica e octaédrica (KOYUNCU *et al.*, 2007) e, outras duas em  $1033\text{ cm}^{-1}$  e  $1008\text{ cm}^{-1}$  que se referem às vibrações de estiramento Si-O-Si do plano interno da folha tetraédrica.

De acordo com os espectros de IV, C1 e C2 apresentam as três bandas bem definidas e intensas ( $\nu_5$ ,  $\nu_6$  e  $\nu_7$ ), enquanto que, a C3 três bandas mal definidas (Figura 12). Na Tabela 05 são apresentados os valores correspondentes às deformações axiais que se aproximam das posições propostas na literatura. No caso particular da amostra C3, as bandas de deformações se mostram largas e mal definidas, devido às

sobreposições das bandas de muscovita e caulinita. Hajjaji *et al.* (2002) afirmam que a muscovita possui vibrações em 1113 e 1040  $\text{cm}^{-1}$ , próximo das vibrações 1115 e 1033  $\text{cm}^{-1}$  da caulinita, o que favorece sobreposições das bandas nesta mesma região.



**Figura 12**-Bandas de deformações axiais Si-O apical e Si-O-Si das amostras C1, C2 e C3.

**Tabela 05**-Frequências de vibração Si-O e de vibração Si-O-Si das amostras C1, C2 e C3

| AMOSTRAS | nº de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) |         |         |
|----------|----------------------------------|---------|---------|
|          | $\nu_5$                          | $\nu_6$ | $\nu_7$ |
| C1       | 1116                             | 1034    | 1008    |
| C2       | 1119                             | 1035    | 1006    |
| C3       | 1116                             | 1036    | 1008    |

De acordo Shoval *et al.* (1999), a posição da banda de estiramento Si-O apical ( $\nu_5$ ) varia conforme o tamanho da partícula de caulinita. Grim (1968) afirma que

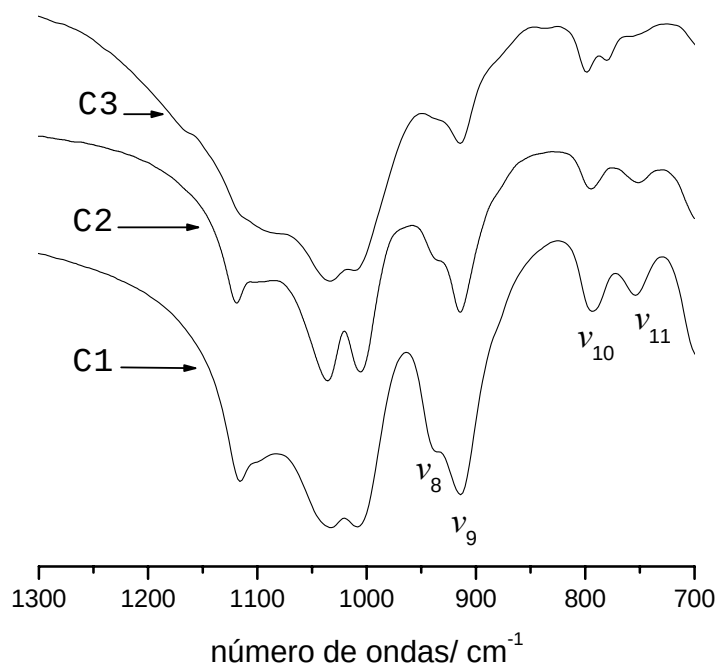
partículas grandes só ocorrem quando a vibração se apresenta em torno de  $1080\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que partículas finamente divididas são observadas próximo de  $1109\text{ cm}^{-1}$ . De modo geral, as bandas de estiramento Si-O apical das amostras estão deslocadas para maiores frequências, o que indica a presença de partículas finamente divididas.

### 5.1.2.3-Bandas de deformação angular Al-O-H e de translação O-H

Segundo Deng *et al.* (2002) a faixa que compreende  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ , a caulinita apresenta quatro bandas de vibrações O-H: duas de deformações angulares em  $938$  e  $914\text{ cm}^{-1}$  (Al-O-H) e outras duas provenientes de deformações translacionais em  $795$  e  $755\text{ cm}^{-1}$  (-O-H). Para Frost *et al.* (2002) a banda angular  $938\text{ cm}^{-1}$  corresponde as vibrações de hidróxidos da superfície interna da folha octaédrica de uma caulinita e a banda de deformação angular  $914\text{ cm}^{-1}$  a vibração de hidroxila interna.

As amostras C1, C2 e C3 apresentam as respectivas bandas  $938$  ( $\nu_8$ ),  $914$  ( $\nu_9$ ),  $795$  ( $\nu_{10}$ ) e  $755$  ( $\nu_{11}$ )  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de IV (Figura 13 e Tabela 06). Observa-se, entretanto, que a banda de vibração angular  $938\text{ cm}^{-1}$  é pouco definida na amostra C3, devido às quebras de ligações de hidrogênio na superfície octaédrica. Diferentemente, a banda  $914\text{ cm}^{-1}$  apresenta-se bem definida para todas as amostras, o que indica a existência de camadas cristalinas no material; ou seja, a ligação O-H interna revela a presença de um plano comum entre as folhas octaédrica e tetraédrica.

É comum bandas de vibração Si-O-Si que ocorrem em  $780$  e  $798\text{ cm}^{-1}$ , proveniente de quartzo ser confundidas com bandas translacionais O-H em  $795$  e  $755\text{ cm}^{-1}$ , pois as mesmas ocorrem próximas e são bastante semelhantes. Makó *et al.* (2001) observaram esse comportamento no IV a cada quebra mecânica sobre a amostra de caulinita e quartzo por 4 horas. Eles acompanharam o desaparecimento das bandas  $795$  e  $755\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento de novas em  $780$  e  $798\text{ cm}^{-1}$ , devido à quebra estrutural da caulinita e a permanência dos cristais de quartzo.



**Figura 13**–Bandas de vibração angular Al-O-H e translacional O-H.

**Tabela 06**–Frequências de vibração angular Al-O-H e de vibração translacional O-H das amostras C1, C2 e C3

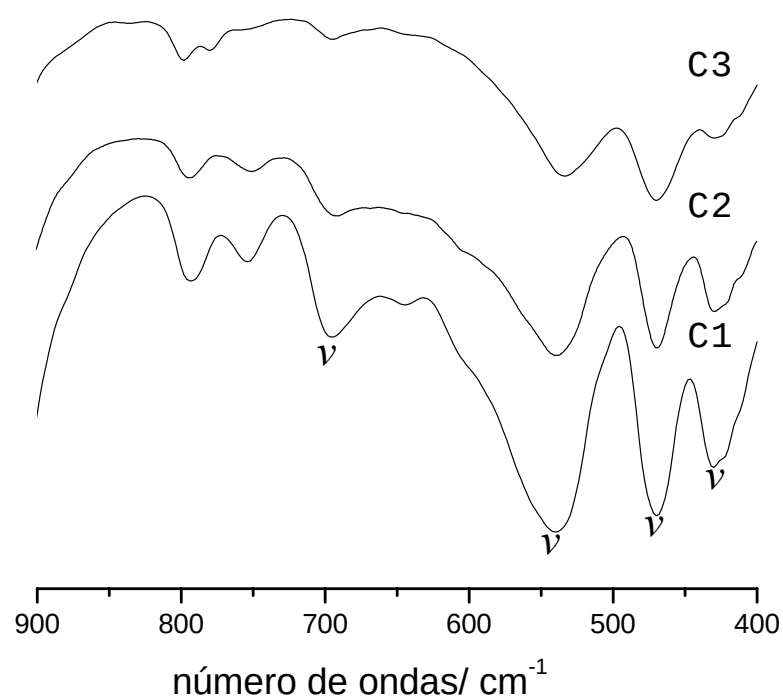
| AMOSTRAS | cm <sup>-1</sup> |                |                 |                 |
|----------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|
|          | ν <sub>8</sub>   | ν <sub>9</sub> | ν <sub>10</sub> | ν <sub>11</sub> |
| C1       | 938              | 914            | 792             | 754             |
| C2       | 935              | 914            | 795             | 752             |
| C3       | 934              | 914            | 798             | 756             |

#### 5.1.2.4-Bandas de deformação angular Si-O e Si-O-Al

De acordo Koyuncu *et al.* (2007) a região de vibração angular Si-O da caulinita se encontra na faixa de 700-400 cm<sup>-1</sup>. Nessa região, ocorrem três bandas de vibrações angulares em 696 (ν<sub>12</sub>), 468 (ν<sub>13</sub>) e 431 (ν<sub>14</sub>) cm<sup>-1</sup> e uma banda de vibração Si-O-Al em 539 (ν<sub>15</sub>) cm<sup>-1</sup>. As amostras C1, C2 e C3 apresentam as quatro bandas de vibrações ν<sub>12</sub>, ν<sub>13</sub>, ν<sub>14</sub> e ν<sub>15</sub> no espectro de IV que são observadas pela Figura 14 e suas respectivas posições pela Tabela 07. Em geral, observa-se que todas as bandas de vibração, tanto Si-

O quanto Si-O-Si, provenientes de deformações axiais e angulares, aparecem no espectro de IV, demonstrando a presença de tetraedros de silício intactos e sem deformações.

A presença da vibração Si-O-Al no espectro da caulinita revela a existência do plano comum entre as folhas de silício e alumínio. De acordo Hajjaji *et al.* (2002), nesta mesma região do espectro de IV, existe a possibilidade de ser observada a presença de bandas adicionais do tipo Si-O-X, quando o argilomineral sofre substituição isomórfica ou se apresenta ligado a cátions metálicos na superfície externa.



**Figura 14**—Bandas de vibrações angulares Si-O-Al e Si- O.

**Tabela 07**—Frequências de vibrações angulares Si-O-Al e Si-O das amostras C1, C2 e C3

| AMOSTRAS | cm <sup>-1</sup> |            |            |            |
|----------|------------------|------------|------------|------------|
|          | $\nu_{12}$       | $\nu_{13}$ | $\nu_{14}$ | $\nu_{15}$ |
| C1       | 696              | 540        | 470        | 430        |
| C2       | 693              | 541        | 469        | 430        |
| C3       | 694              | 534        | 470        | 430        |

A caracterização das três amostras por DRX e IV-TF revela que C1 é a única que apresenta caulinita pura e bem cristalizada, enquanto que, C2 apresenta uma mistura de quartzo, de goethita, anatásio e caulinita mal cristalizada e C3 é composta por três componentes: quartzo, caulinita mal cristalizada e traços de muscovita.

## **5.2- Caracterização físico-química dos adsorventes**

### **5.2.1- Amostras C1, C2 e C3 misturada com MnO<sub>2</sub> após calcinação**

#### **5.2.1.1- Difração de raios-X**

Os adsorventes sintetizados a partir do aquecimento das amostras C1+MnO<sub>2</sub>, C2+MnO<sub>2</sub> e C3+MnO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas resultaram na formação do mineral bixbyita, com alto grau de cristalinidade e o desaparecimento das reflexões de caulinita, como mostram os difratogramas das Figuras 15, 16 e 17. Esse mineral é óxido de manganês Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e não contém silicato. Neste caso, pode-se afirmar que a caulinita das amostras não reagiu com o óxido de manganês em temperaturas elevadas. Sendo assim, cada componente da amostra sofreu transformação estrutural de forma individualizada. De acordo De Souza Santos (1989) quando a caulinita é submetida a elevadas temperaturas sofre rompimento de sua unidade cristalina, que se inicia a partir de 400 °C. Nesta temperatura, começa a fase de desidroxilação da folha octaédrica de alumínio que é finalizada a 600 °C.

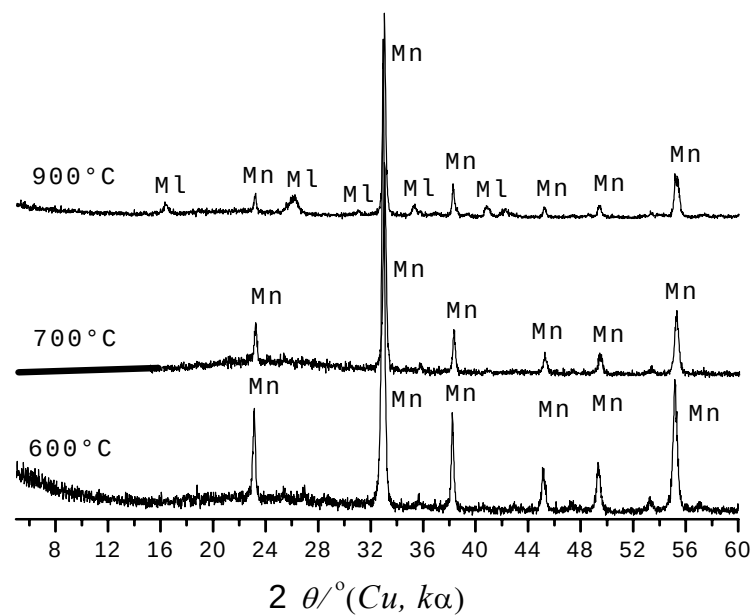
Acredita-se, portanto, que, no intervalo de 400 a 600 °C, haja formação de um material amorfo chamado de metacaulinita, que mantém as placas hexagonais da caulinita original. O que acontece nesse estágio de transformação é a passagem do octaedro de alumínio para um tetraedro, mostrando uma regularidade no plano cristalino *ab* e ausência de regularidade no plano *c* (DE SOUZA SANTOS, 1989). Assim, a estrutura cristalina das camadas da caulinita persiste na metacaulinita, mas o colapso do empilhamento destrói a periodicidade dos mesmos. De Santana *et al.* (2006) foram mais enfáticos em afirma que a metacaulinita se forma a 550 °C. Evidentemente, o colapso da

caulinita pela formação da metacaulinita não é observado no DRX por se tratar de um material amorfo. Já, no caso particular do óxido de manganês, ao ser submetido a elevadas temperaturas, forma um material cristalino e simétrico, que pode ser observado no DRX.

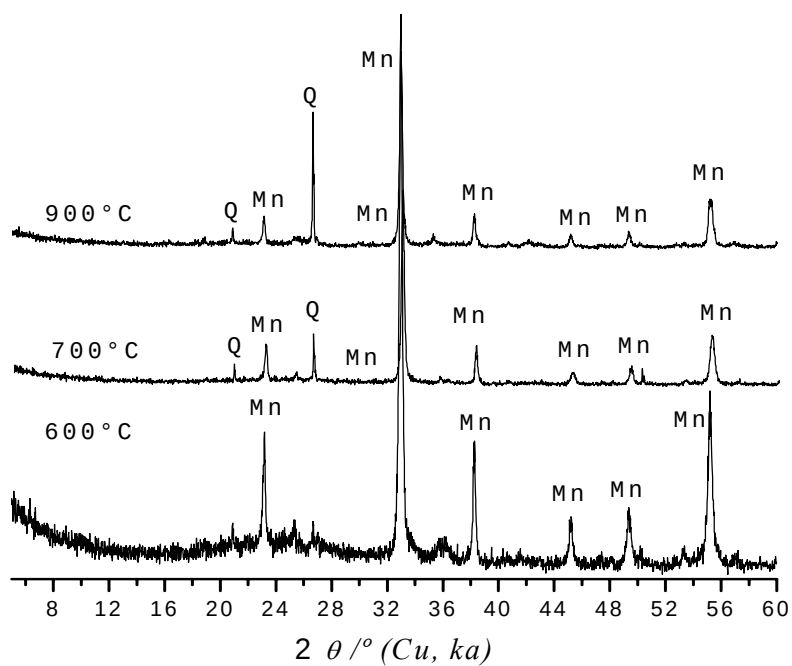
Nota-se, entretanto, que, no DRX da amostra C1+MnO<sub>2</sub> submetido a 900 °C, existem fracas reflexões, que caracterizam a presença de nucleação de mulita. Esta é uma espécie química cristalina que é formada a partir de óxidos de alumínio e de silício amorfos. De modo geral, o mecanismo de formação da mulita, ainda, é muito discutido na literatura, mas o que se sabe é que ela começa a se formar a partir de 950 °C. Para Grim (1968) a formação de mulita é mais fácil quando a caulinita de origem é bem cristalina o que proporciona o rápido rompimento do eixo *c*. É importante enfatizar que a temperatura em que a amostra (900 °C) foi submetida estava 50 °C abaixo do proposto. Segundo Makó *et al.* (2001) *apud* Kristóf *et al.* (1993) a mulita pode se formar em temperaturas abaixo do esperado quando a caulinita de origem é submetida a uma ação mecânica. Durante a preparação do material, o primeiro procedimento realizado antes da calcinação foi à quebra manual do material caulinítico por meio da amorfização.

De modo geral, a formação de traços de mulita na amostra C1+MnO<sub>2</sub> ocorreu porque o conteúdo caulinítico de origem era bem cristalizado e por ter sofrido ação mecânica antes da calcinação. A presença de quartzo nas amostras C2+MnO<sub>2</sub> e C3+MnO<sub>2</sub> já era esperada, uma vez que a caulinita de origem apresentava quartzo em sua composição. Observam-se também na amostra C3 reflexões que identificam traços de mica, conforme o material de origem.

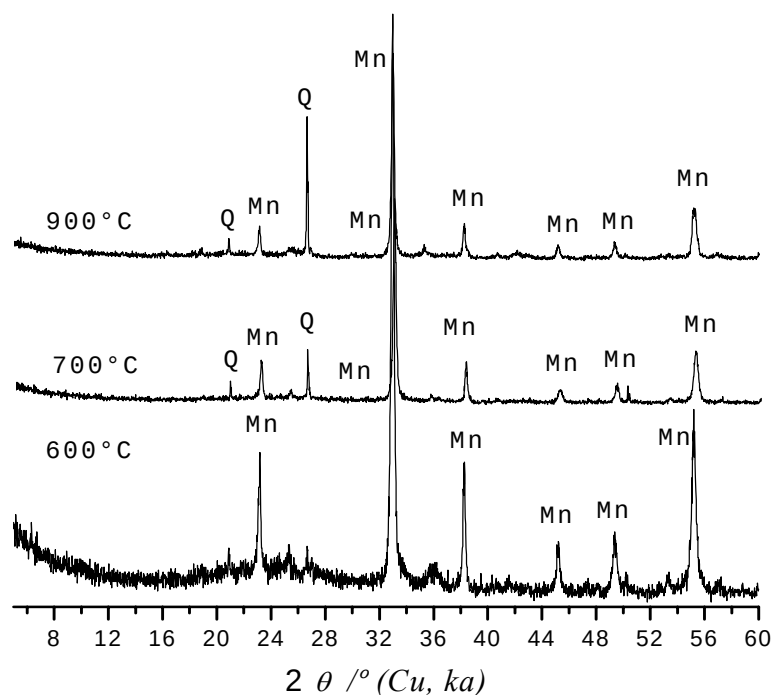




**Figura 15**-DRX da amostra C1+MnO<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. **Mn**-bixbyita (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e **ML**-mulita (3[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . SiO<sub>2</sub>]).



**Figura 16**-DRX da amostra C2+MnO<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. **Mn**-bixbyita (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e **Q**-quartzo (SiO<sub>4</sub>).



**Figura 17**-DRX da amostra C3+MnO<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. **Mn**-bixbyita (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), **Q**-quartzo (SiO<sub>4</sub>) e **M**- mica-mucovita (K,H<sub>3</sub>O)Al<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>).

#### 5.2.1.2-Infravermelho (IV)

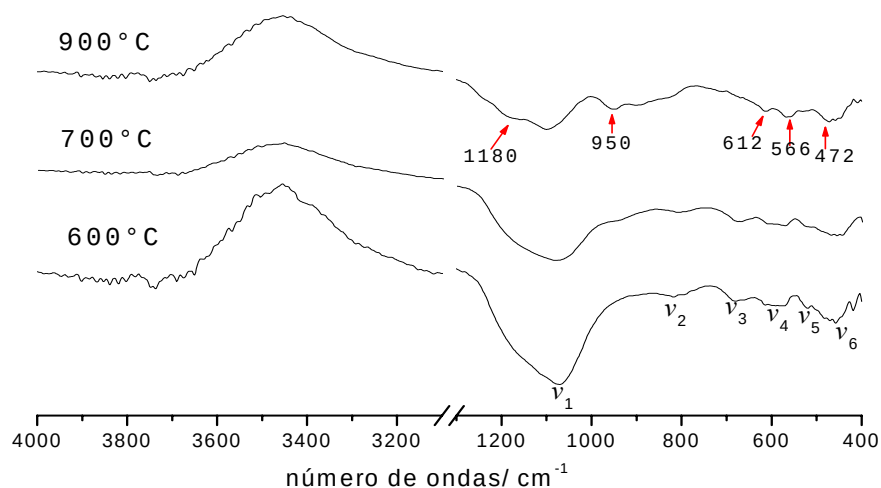
Os espectros de IV das amostras mostram que as bandas de vibração O-H, Al-O-H e Si-O-Al desaparecem (Figura 18, 19 e 20). Koyuncu *et al.* (2007) relataram que este desaparecimento indica mudança estrutural que ocorre na superfície da folha octaédrica. Kakali *et al.* (2001) afirmam que esta transformação é confirmada pela ausência da banda em 913 cm<sup>-1</sup>, referente à vibração angular Al-O-H.

É importante enfatizar que os novos espectros das amostras indicam o aparecimento de duas novas bandas de vibração em ~1080 ( $\nu_1$ ) e ~800 ( $\nu_2$ ) cm<sup>-1</sup>. Muitos pesquisadores acreditam que este tipo de espectro confirma a presença de uma metacaulinita. Este é um ponto que deve ser discutido, uma vez que, a proposta de formação da metacaulinita ocorre pela passagem de uma folha octaédrica de alumínio para uma tetraédrica. Diante dessa definição, o plano comum entre as folhas de uma camada se mantém, o que indica a presença da ligação Si-O-Al e a existência da folha

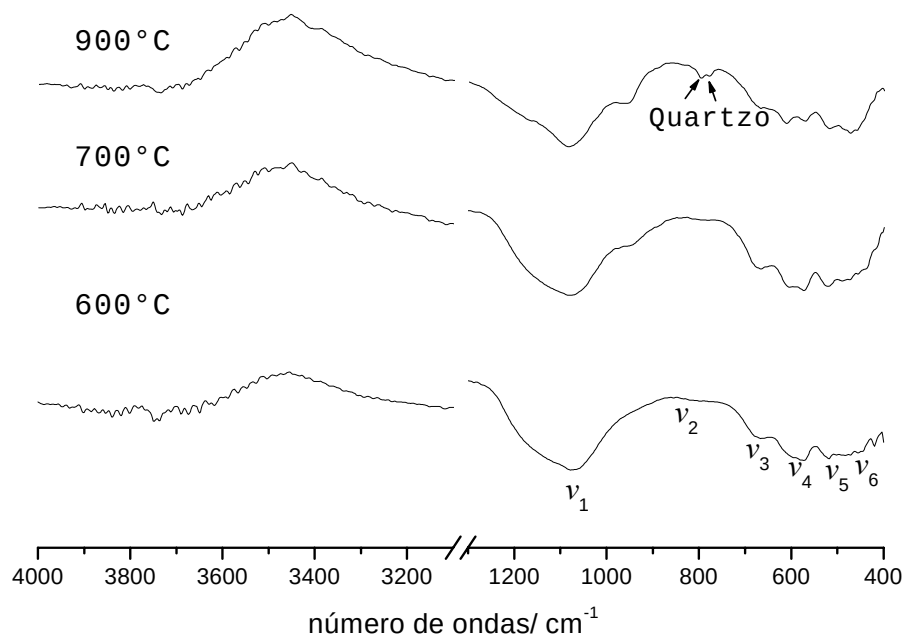
tetraédrica de alumínio indica a presença da ligação Al-O-H. Logo, o espectro de uma metacaulinita deve apresentar bandas de vibração Si-O-Al e Al-O-H em  $538$  e  $914\text{ cm}^{-1}$ , o que não acontece.

Na realidade, a melhor proposta feita para explicar as novas bandas do espectro é a existência de uma mistura amorfa de óxidos de silício e de alumínio, em que a banda  $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$  indica a presença da ligação Si-O e a banda em  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  da ligação Al-O que são a base para formação de mulita. No caso específico da amostra C1+MnO<sub>2</sub> submetida a  $900^\circ\text{C}$ , observa-se o aparecimento de novas bandas em  $1180\text{ cm}^{-1}$ ,  $950\text{ cm}^{-1}$ ,  $612\text{ cm}^{-1}$ ,  $566\text{ cm}^{-1}$  e  $472\text{ cm}^{-1}$  confirma a formação de mulita observada no DRX.

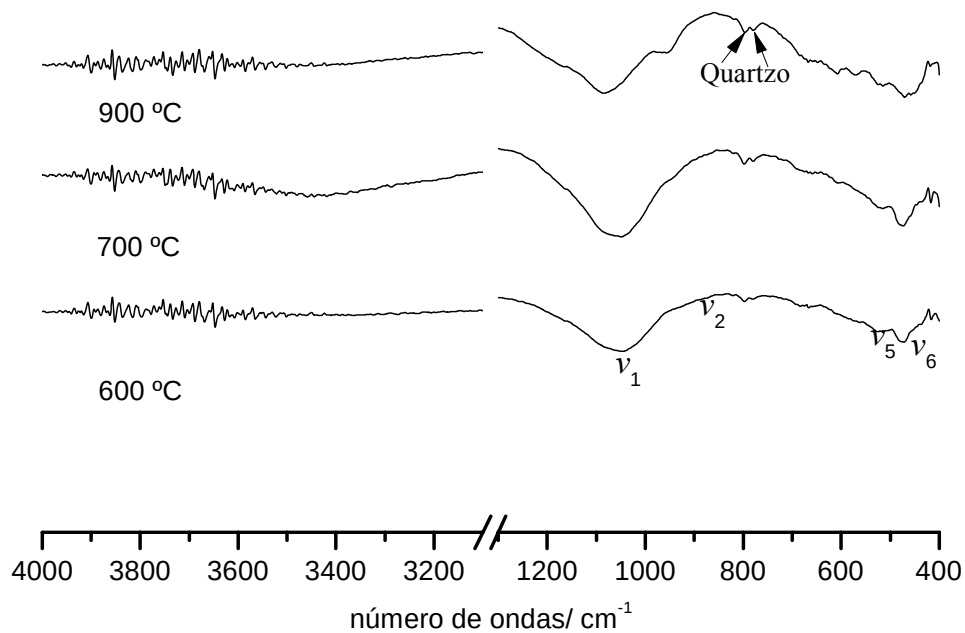
As bandas provenientes das ligações Mn-O e Mn-O-Mn ocorrem na faixa de  $700$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  e são confirmadas pela presença de quatro bandas em  $\sim 668$  ( $\nu_3$ ),  $\sim 575$  ( $\nu_4$ ),  $\sim 518$  ( $\nu_5$ ) e  $\sim 457$  ( $\nu_6$ )  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de IV. Conseqüentemente, para amostra C3 + MnO<sub>2</sub> só há exibição das bandas de vibrações em torno de  $518$  e  $457\text{ cm}^{-1}$ , porque as outras foram sobrepostas pelas bandas de vibrações proveniente de ligações da muscovita. Os adsorventes sintetizados a partir da mistura de caulinita e óxido de manganês e que foram submetidos a diferentes temperaturas são constituídos de uma mistura de óxidos amorfos de silício e alumínio e de óxido cristalino de manganês. Sendo que, a amostra C3 apresenta também traços de muscovita.



**Figura 18**-Espectros de IV da amostra C1+MnO<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.



**Figura 19**-Espectros de IV da amostra C2+MnO<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.

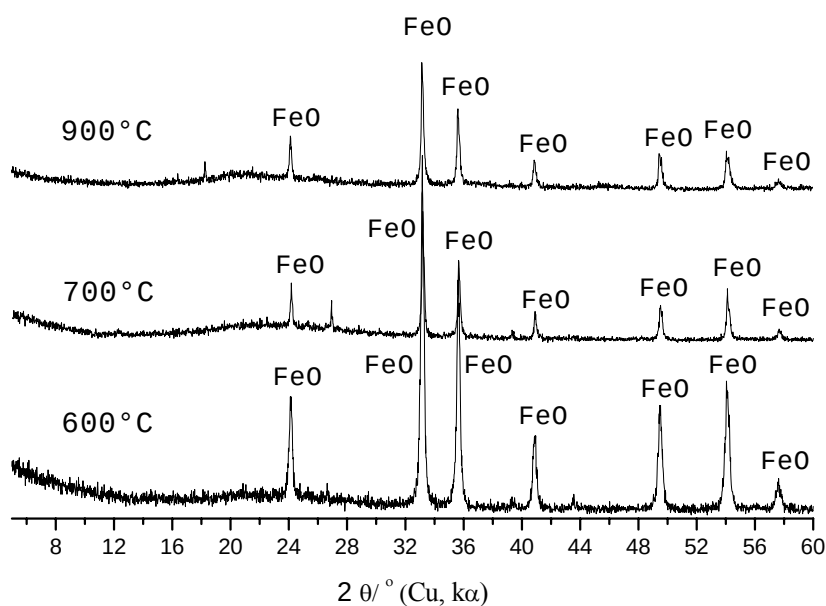


**Figura 20**-Espectros de IV da amostra C3+MnO<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.

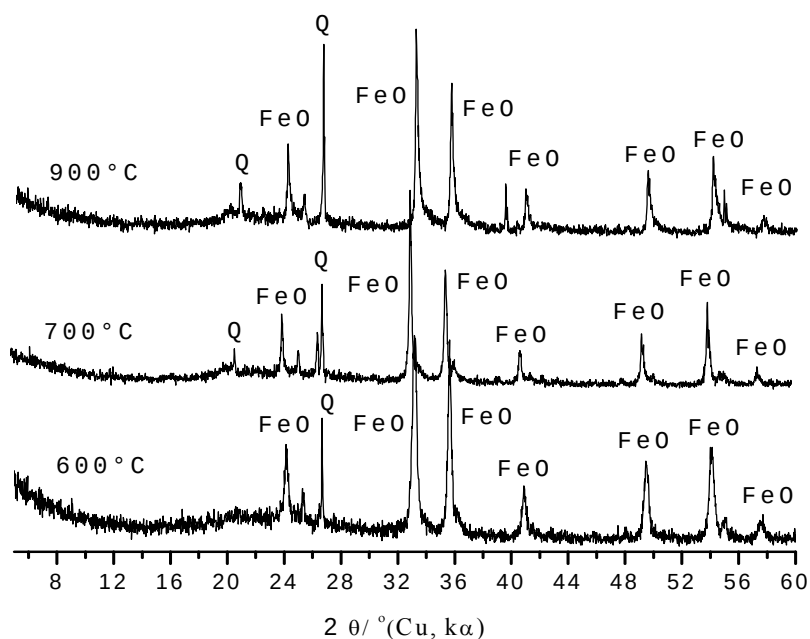
## 5.2.2-Amostras C1, C2 e C3 misturada com Fe(OH)<sub>3</sub> após calcinação

### 5.2.2.1-Difração de raios X

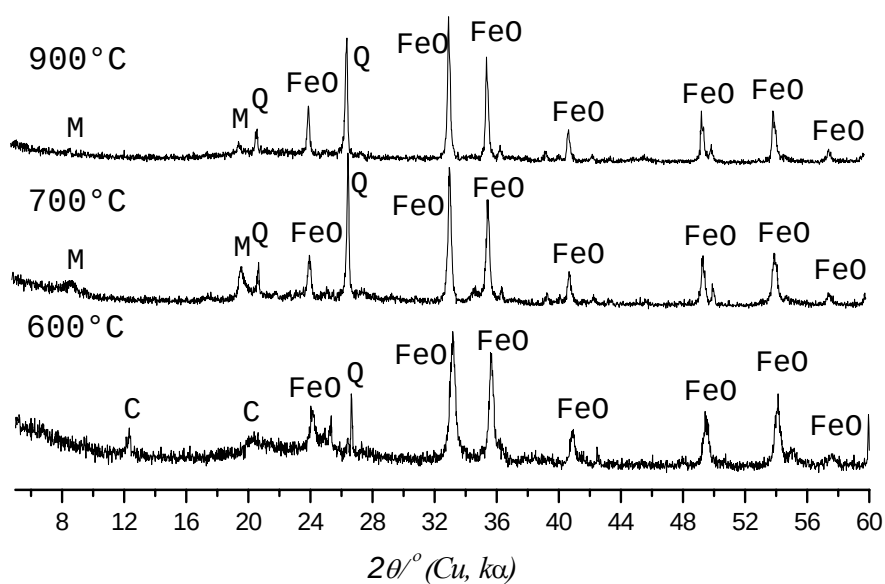
Os DRX das amostras C1+Fe(OH)<sub>3</sub>, C2+Fe(OH)<sub>3</sub> e C3+Fe(OH)<sub>3</sub> submetidos a diferentes temperaturas revelam que a caulinita não reagiu com Fe(OH)<sub>3</sub> ocorrendo apenas a formação de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) conforme o aparecimento das reflexões bem definidas em 3,69, 2,70, 2,52, 2,21, 1,84, 1,70 e 1,60 Å (Figura 21, 22 e 23). Especificamente para amostra C3+Fe(OH)<sub>3</sub> submetida a 600 °C (Figura 23) é possível observar no DRX a presença de reflexões fracas de caulinita semi-cristalina em 7,38 e 4,48 Å. Já para as amostras C3+Fe(OH)<sub>3</sub> submetidas a 700 e 900 °C (Figura 23) observam-se reflexões fracas de mica-muscovita nos DRX, em consequência da presença deste argilomineral na amostra de sedimento.



**Figura 21**-DRX da amostra C1+Fe(OH)<sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. **FeO** - hematita ( $\alpha$ -FeOOH).



**Figura 22**-DRX da amostra C2+Fe(OH)<sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. **FeO**- hematita ( $\alpha$ -FeOOH) e **Q**- quartzo (SiO<sub>4</sub>).



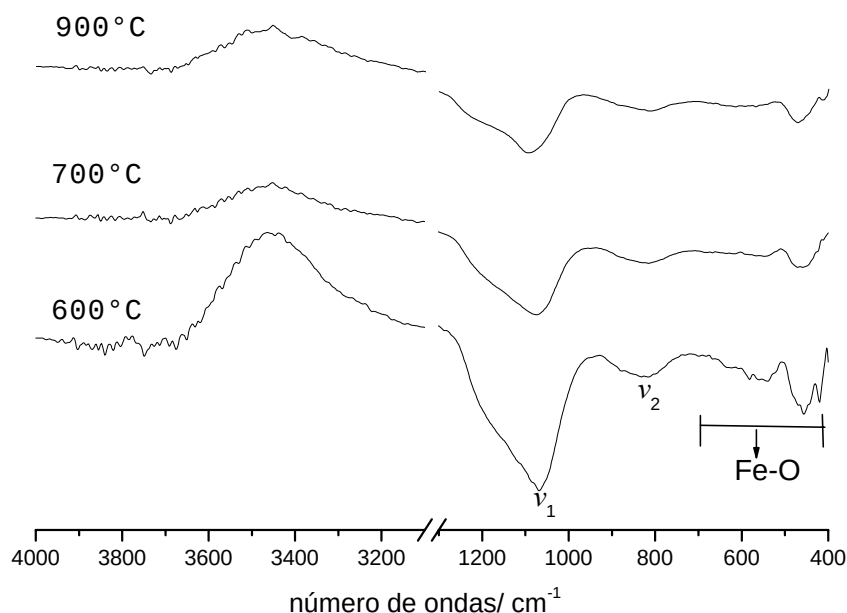
**Figura 23**-DRX da amostra C3+Fe(OH)<sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. **C** - caulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), **FeO** - hematita ( $\alpha$ -FeOOH), **Q** - quartzo (SiO<sub>4</sub>) e **M** - mica-muscovita (K,H<sub>3</sub>O)Al<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>).

#### 5.2.2.2-Infravermelho (IV)

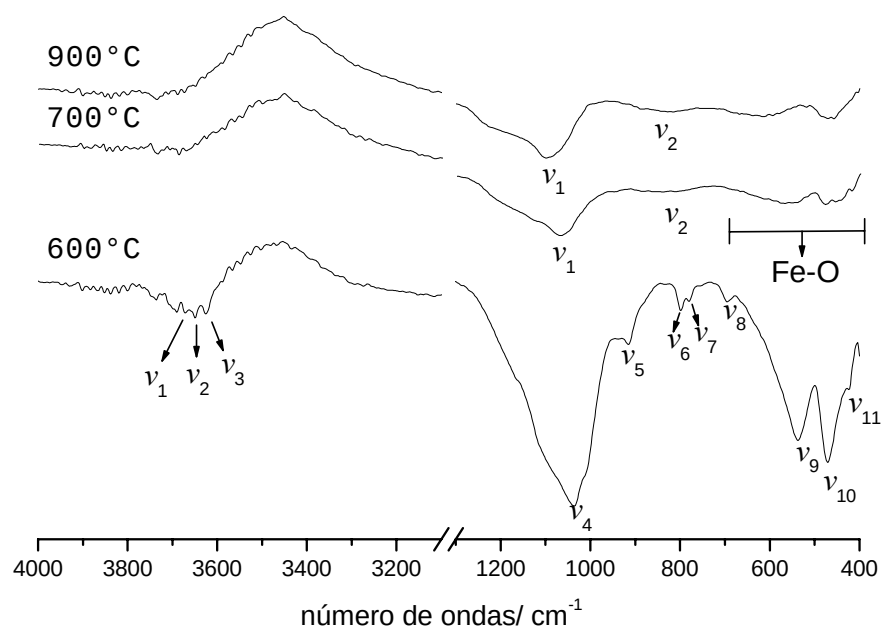
As amostras C1 + Fe(OH)<sub>3</sub> submetidas a temperaturas de 600, 700 e 900 °C e C2 + Fe(OH)<sub>3</sub> submetida a 700 e 900 °C mostram bandas de vibração em Si-O ~1080 ( $\nu_2$ ) e Al-O ~800 ( $\nu_1$ ) cm<sup>-1</sup> que caracterizam a presença de óxidos amorfos de silício e de alumínio (Figura 24 e 25).

Para amostra C2 + Fe(OH)<sub>3</sub>, submetida a 600°C (Figura 25), o espectro de IV revela a presença de deformações axiais O-H em 3736 ( $\nu_1$ ), 3650 ( $\nu_2$ ), 3624 ( $\nu_3$ ) cm<sup>-1</sup> e de deformações angulares de Al-O-H em 915 ( $\nu_5$ ), Si-O em 470 ( $\nu_{10}$ ) e 430 ( $\nu_{11}$ ) cm<sup>-1</sup>, além da banda de vibração Si-O-Al em 537 ( $\nu_5$ ) cm<sup>-1</sup> referente a presença da metacaulinita. É possível também observar bandas de vibrações em 798 ( $\nu_6$ ) e 779 ( $\nu_7$ ) cm<sup>-1</sup>.

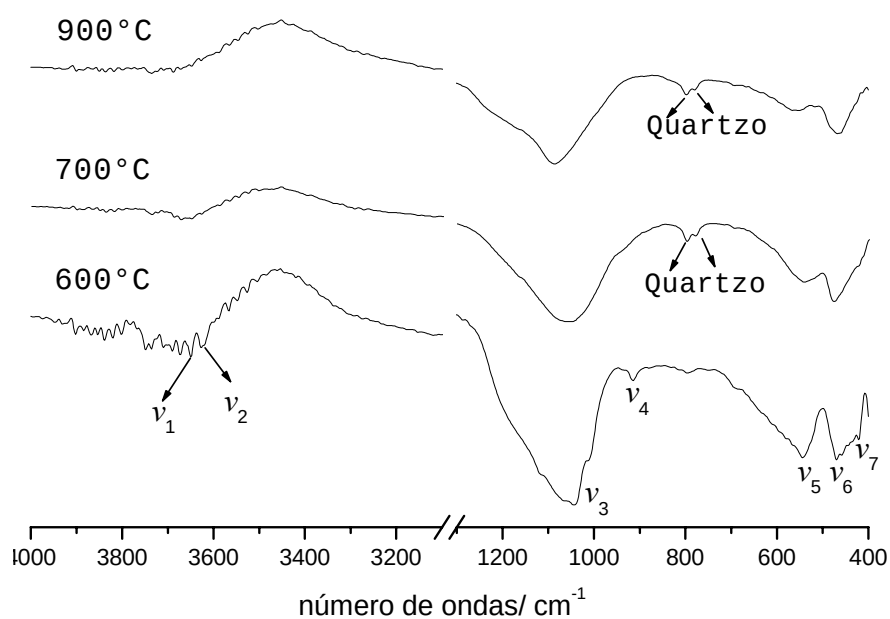
Particularmente para a amostra C3 + Fe(OH)<sub>3</sub> submetida a 600 °C (Figura 26) observa-se a banda em 914 ( $\nu_4$ ) cm<sup>-1</sup>, além de bandas de vibrações O-H em 3652 ( $\nu_1$ ) cm<sup>-1</sup>, 3618 ( $\nu_2$ ) cm<sup>-1</sup>, Si-O-Al em 544 ( $\nu_5$ ) cm<sup>-1</sup> e de Si-O em 470 ( $\nu_6$ ) cm<sup>-1</sup> e 430 ( $\nu_7$ ) cm<sup>-1</sup>, típicas de caulinita e que é confirmado pelo DRX.



**Figura 24**-Espectros de IV da amostra C1+Fe(OH)<sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.



**Figura 25**-Espectros de IV da amostra C2+Fe(OH)<sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.



**Figura 26**-Espectros de IV da amostra C3+Fe(OH)<sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.

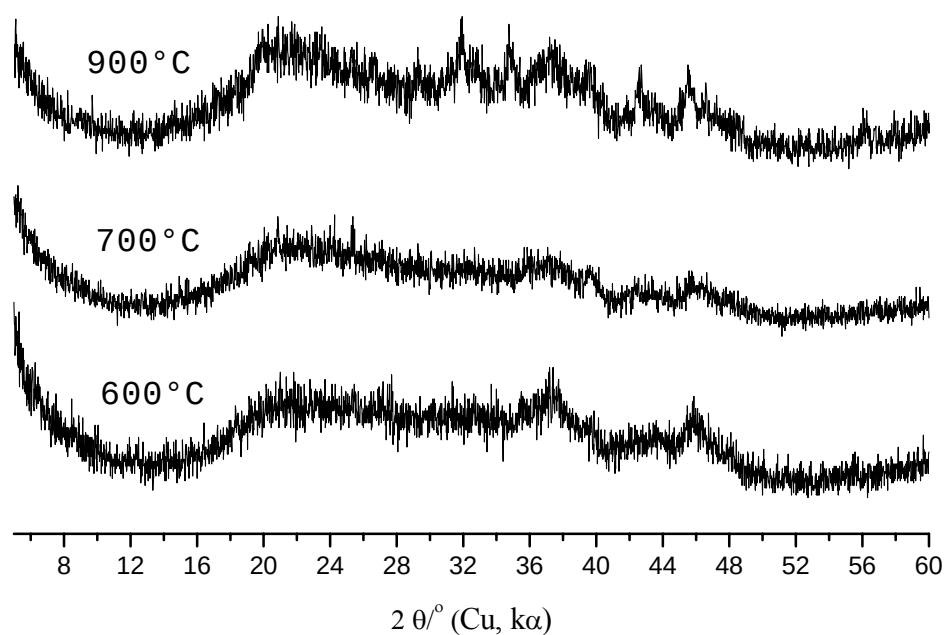


### 5.2.3-Amostras C1, C2 e C3 misturada com $\text{Al}(\text{OH})_3$ após calcinação

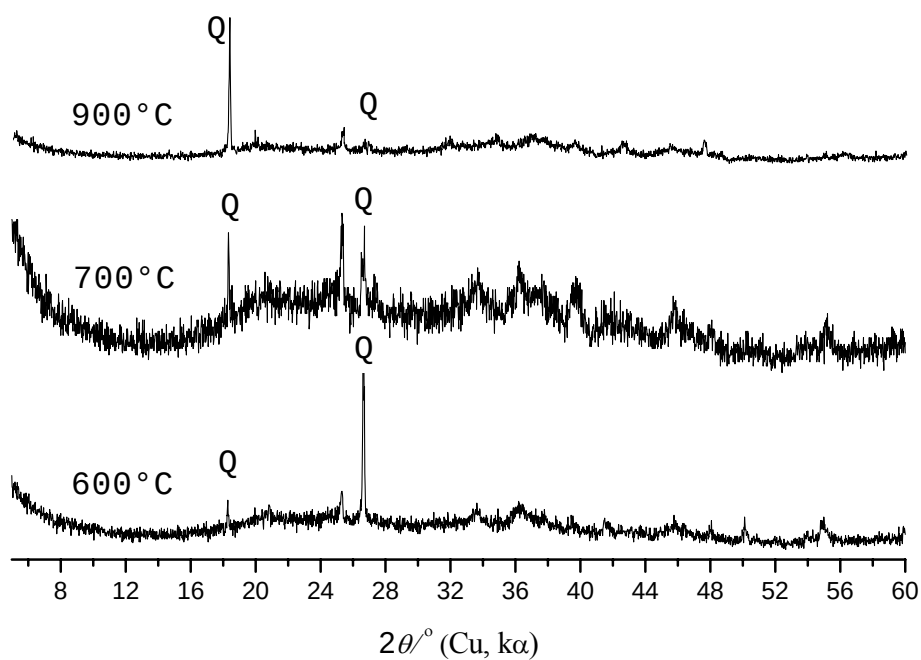
#### 5.2.3.1-Difração de raios X

Os DRX das amostras  $\text{C1}+\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{C2}+\text{Al}(\text{OH})_3$  submetidas a diferentes temperaturas não mostram reflexões de minerais argilosos (Figura 27 e 28). Para o caso específico da amostra  $\text{C3}+\text{Al}(\text{OH})_3$  submetida a 600, 700 e 900 °C observa-se a presença de mica pelas reflexões em 9,95 e 4,48 Å (Figura 29).

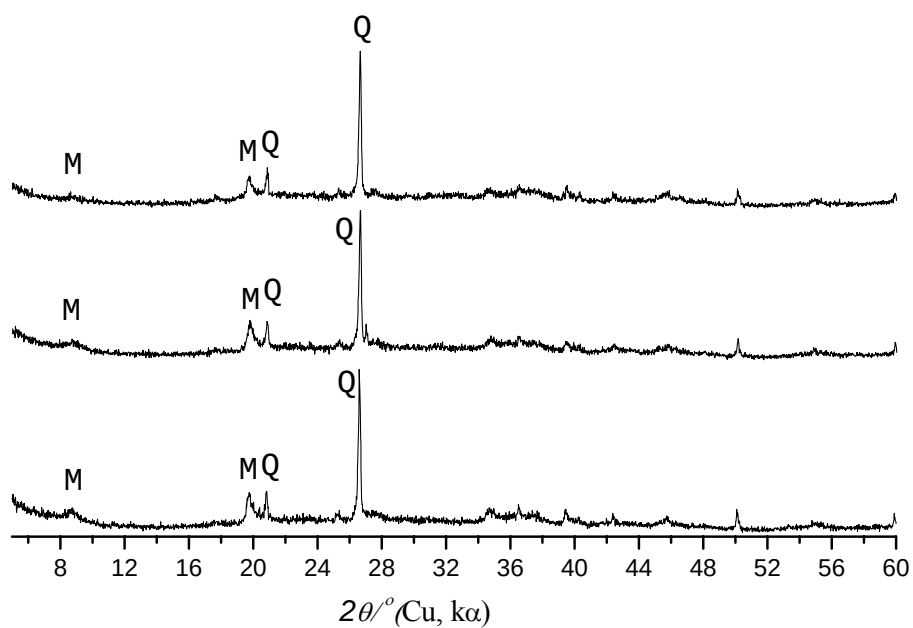
Particularmente, o hidróxido de alumínio misturado a C1, C2 e C3 sofre desidratação e se transforma em óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) amorfo.



**Figura 27**-DRX da amostra  $\text{C1}+\text{Al}(\text{OH})_3$  submetida a diferentes temperaturas de calcinação.



**Figura 28**-DRX da amostra C2+Al(OH)<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Q- quartzo (SiO<sub>4</sub>).

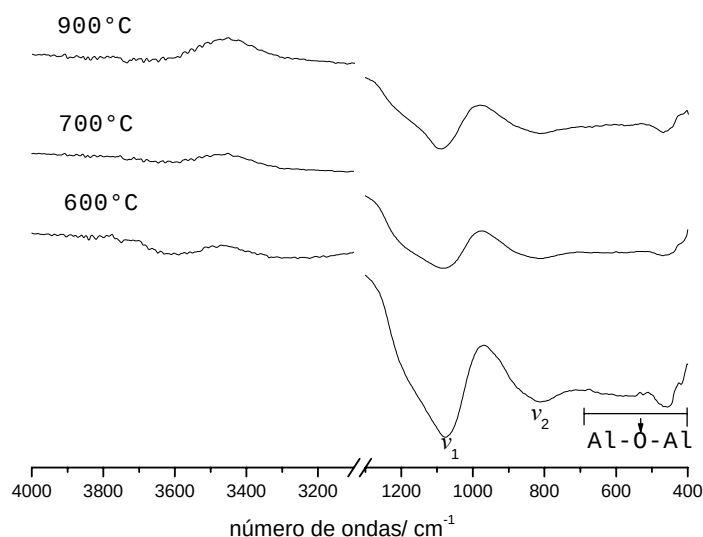


**Figura 29**-DRX da amostra C3+Al(OH)<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Q - quartzo (SiO<sub>4</sub>) e M - mica-muscovita (K,H<sub>3</sub>O)Al<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>).

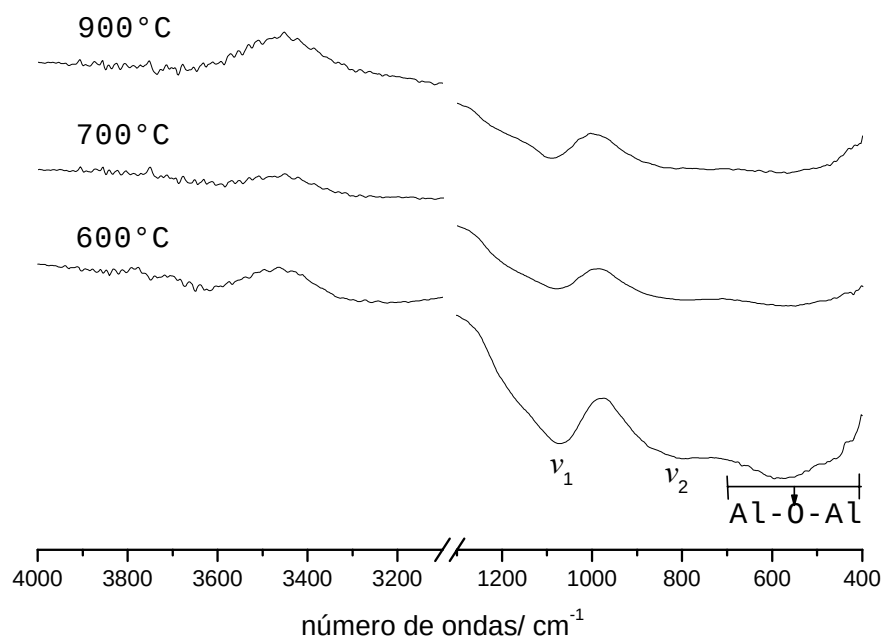
### 5.2.3.2-Infravermelho (IV)

Nota-se que os espectros de IV das amostras C1+Al(OH)<sub>3</sub> e C2+ Al(OH)<sub>3</sub> submetidas a 600, 700 e 900 °C são semelhantes, o que implica na formação do mesmo material (Figura 30 e 31). As bandas em 1080 ( $\nu_1$ ) e 800 ( $\nu_2$ ) cm<sup>-1</sup> evidenciam a presença de vibrações Si-O e Al-O e, conseqüentemente, mistura de óxidos amorfos de silício e de alumínio. Entre o intervalo de 700 a 400 cm<sup>-1</sup>, observam-se bandas largas e intensas quase indefinidas, que correspondem a vibração Al-O-Al. Estas bandas podem indicar a presença de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) amorfo, formado pela desidroxilação do Al(OH)<sub>3</sub> que foi acrescentado à amostra para síntese do adsorvente.

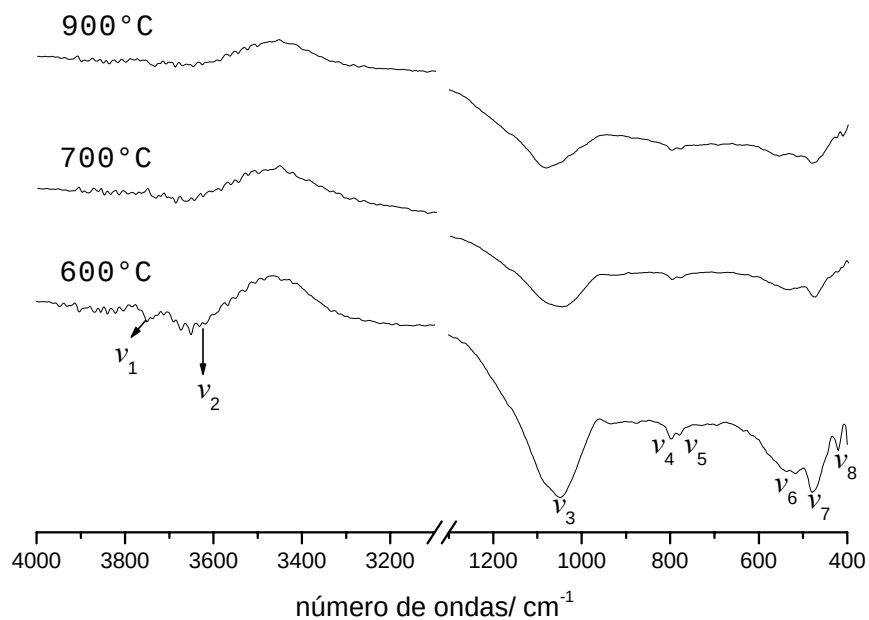
No caso específico das amostras C3 + Al(OH)<sub>3</sub> observa-se a presença de bandas de deformações axiais O-H em 3750 ( $\nu_1$ ) e 3620 ( $\nu_2$ ) cm<sup>-1</sup> e banda Si-O-Si em ~1080 ( $\nu_3$ ) cm<sup>-1</sup> que são acompanhadas das bandas de deformações angulares Si-O-Al em 539 ( $\nu_6$ ) cm<sup>-1</sup> e Si-O em 479( $\nu_7$ ) cm<sup>-1</sup> e em 420 ( $\nu_8$ ) cm<sup>-1</sup>, típicas do argilomineral muscovita (Figura 32). As bandas em 798 ( $\nu_4$ ) e 800 ( $\nu_5$ ) cm<sup>-1</sup> se referem à presença de vibração Si-O, proveniente de quartzo. A intensidade das bandas que definem a presença da muscovita vai reduzindo à medida que a temperatura aumenta. Portanto, obteve-se uma mistura amorfa de óxidos de alumínio e de silício, sendo que a amostra C3 + Al(OH)<sub>3</sub> apresenta pequenas quantidades de muscovita.



**Figura 30**-Espectros de IV da amostra C1+Al(OH)<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.



**Figura 31**-Espectros de IV da amostra C2+Al(OH)<sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.



**Figura 32**-Espectros de IV da amostra C3+Al(OH)<sub>3</sub> submetida a diferentes temperaturas de calcinação.

De acordo com os resultados obtidos do DRX e do IV-TF é possível propor a composição química e mineralógica dos 27 adsorventes conforme a Tabela 08:

**Tabela 08**-Composição química e mineralógica dos 27 adsorventes sintetizados

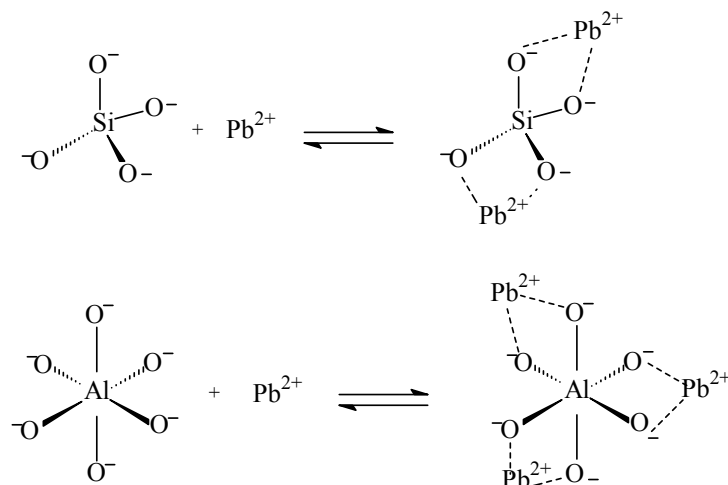
| Adsorvente             | Temperatura | Composição química e mineralógica                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C1+MnO <sub>2</sub>    | 600 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                                     |
|                        | 700 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                                     |
|                        | 900 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), mulita (3[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . SiO <sub>2</sub> ])                                                                     |
| C2+MnO <sub>2</sub>    | 600 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                                     |
|                        | 700 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                        |
|                        | 900 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                        |
| C3+MnO <sub>2</sub>    | 600 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), muscovita (K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> , (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> ) |
|                        | 700 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                        |
|                        | 900 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                        |
|                        | 900 °C      | bixbyita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                        |
| C1+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600 °C      | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                          |
|                        | 700 °C      | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                          |
|                        | 900 °C      | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                          |
|                        | 900 °C      | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                          |
|                        | 600 °C      | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), metacaulinita (2[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2SiO <sub>2</sub> ]), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                    |
|                        |             | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                          |

|                        |        |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C2+Fe(OH) <sub>3</sub> | 700 °C | amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                                                                                                                                  |
|                        | 900 °C | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                         |
| C3+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600 °C | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), caulinita (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                         |
|                        | 700 °C | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), muscovita (K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> ) |
|                        | 900 °C | hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), muscovita (K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> ) |
|                        |        |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| C1+Al(OH) <sub>3</sub> | 600 °C | óxido de Al amorfo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                                       |
|                        | 700 °C | óxido de Al amorfo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                                       |
|                        | 900 °C | óxido de Al amorfo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                                                       |
|                        |        |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| C2+Al(OH) <sub>3</sub> | 600 °C | óxido de Al amorfo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                          |
|                        | 700 °C | óxido de Al amorfo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                          |
|                        | 900 °C | óxido de Al amorfo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )                                                                                                          |
|                        |        |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| C3+Al(OH) <sub>3</sub> | 600 °C | muscovita (K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ), óxido de Al amorfo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )  |
|                        | 700 °C | muscovita (K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ), óxido de Al amorfo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )  |
|                        | 900 °C | muscovita (K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ), óxido de Al amorfo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (resultado da caulinita) óxidos de Al (AlO <sub>6</sub> ) e de Si amorfos (SiO <sub>4</sub> ), quartzo (SiO <sub>4</sub> )  |
|                        |        |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

## 6-Teste de adsorção

No estudo de adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$  sobre a superfície do material sintetizado, é importante conhecer os diferentes sítios ativos. É possível prever pelos resultados de DRX e de IV-TF, os diferentes grupos funcionais que podem dispor cargas negativas e contribuir para adsorção do cátion proposto.

Após tratamento térmico, o rompimento da caulinita foi inevitável, havendo, portanto, aumento do n° de cargas negativas sobre a superfície do material, devido à quebra de ligação:



Pelo fato de diferentes óxidos metálicos terem sido misturados aos materiais, os resultados não apresentaram uniformidade, o que contribuiu para formação de diferentes sítios ativos sobre a superfície dos adsorventes. Devido a isto, é necessário analisar cada caso em particular para propor uma explicação sobre os diferentes comportamentos.

### 6.1-Adsorventes a base de caulinita e $\text{MnO}_2$

Os adsorventes sintetizados a partir das amostras C2 e C3 apresentaram melhores adsorções do que os adsorventes sintetizados a partir da amostra C1 (Tabela 09 e Figura 33, 34 e 35).

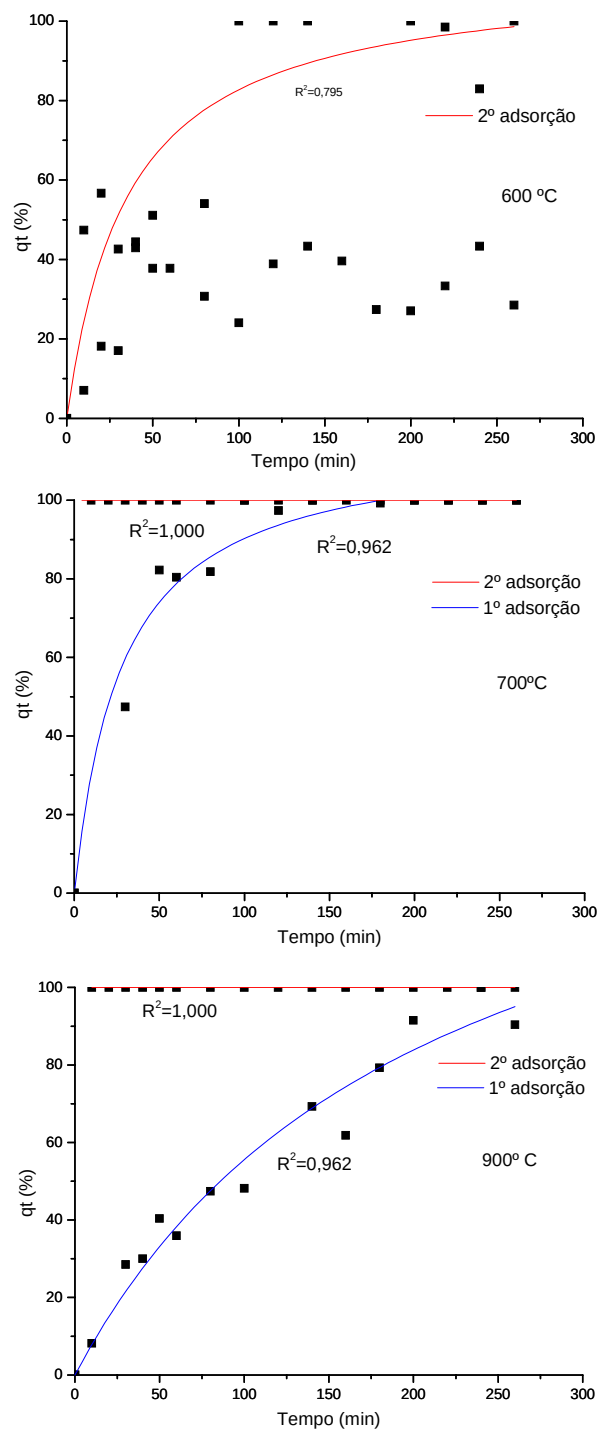
**Tabela 09**–Relação das constantes A e B, calculadas a partir da equação linearizada de Lagergren para os adsorventes sintetizados com MnO<sub>2</sub>.

| Adsorventes         | Temperatura<br>(°C) | 1° adsorção                    |                      |                | Coeficiente<br>de<br>correlação | 2° adsorção                    |                      |                | Coeficiente<br>de<br>correlação |
|---------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------|---------------------------------|
|                     |                     | Equação linear de<br>Lagergren | $1/2k_2q_e^2$<br>(A) | $1/q_e$<br>(B) |                                 | Equação linear de<br>Lagergren | $1/2k_2q_e^2$<br>(A) | $1/q_e$<br>(B) |                                 |
| C1+MnO <sub>2</sub> | 600                 | -                              | -                    | -              | -                               | $t/qt=0,009t+0,3318$           | 0,3318               | 0,009          | 0,9198                          |
| C1+MnO <sub>2</sub> | 700                 | $t/qt=0,009t+0,2088$           | 0,2088               | 0,009          | 0,9906                          | $t/qt= 0,01t$                  | 0,0000               | 0,0100         | 1,000                           |
| C1+MnO <sub>2</sub> | 900                 | $t/qt=0,0064t+1,1304$          | 1,1304               | 0,0064         | 0,8596                          | $t/qt = 0,01t$                 | 0,0000               | 0,0100         | 1,000                           |
| C2+MnO <sub>2</sub> | 600                 | $t/qt= 0,008t +0,4276$         | 0,4276               | 0,008          | 0,9734                          | $t/qt = 0,01t$                 | 0,0000               | 0,0100         | 1,000                           |
| C2+MnO <sub>2</sub> | 700                 | $t/qt=0,0089t+0,2412$          | 0,2412               | 0,0089         | 0,9877                          | $t/qt = 0,01t$                 | 0,0000               | 0,0100         | 1,000                           |
| C2+MnO <sub>2</sub> | 900                 | $t/qt=0,0022t+2,0622$          | 2,0622               | 0,0022         | 0,0463*                         | $t/qt = 0,01t$                 | 0,0000               | 0,0100         | 1,000                           |
| C3+MnO <sub>2</sub> | 600                 | $t/qt= 0,009t+0,2104$          | 0,2104               | 0,009          | 0,9932                          | $t/qt = 0,01t$                 | 0,0000               | 0,0100         | 1,000                           |
| C3+MnO <sub>2</sub> | 700                 | $t/qt=0,0089t+0,493$           | 0,4930               | 0,0089         | 0,9027                          | $t/qt = 0,01t$                 | 0,0000               | 0,0100         | 1,000                           |
| C3+MnO <sub>2</sub> | 900                 | $t/qt=0,0082t+0,8482$          | 0,8482               | 0,0082         | 0,8665                          | $t/qt = 0,01t$                 | 0,0000               | 0,0100         | 1,000                           |

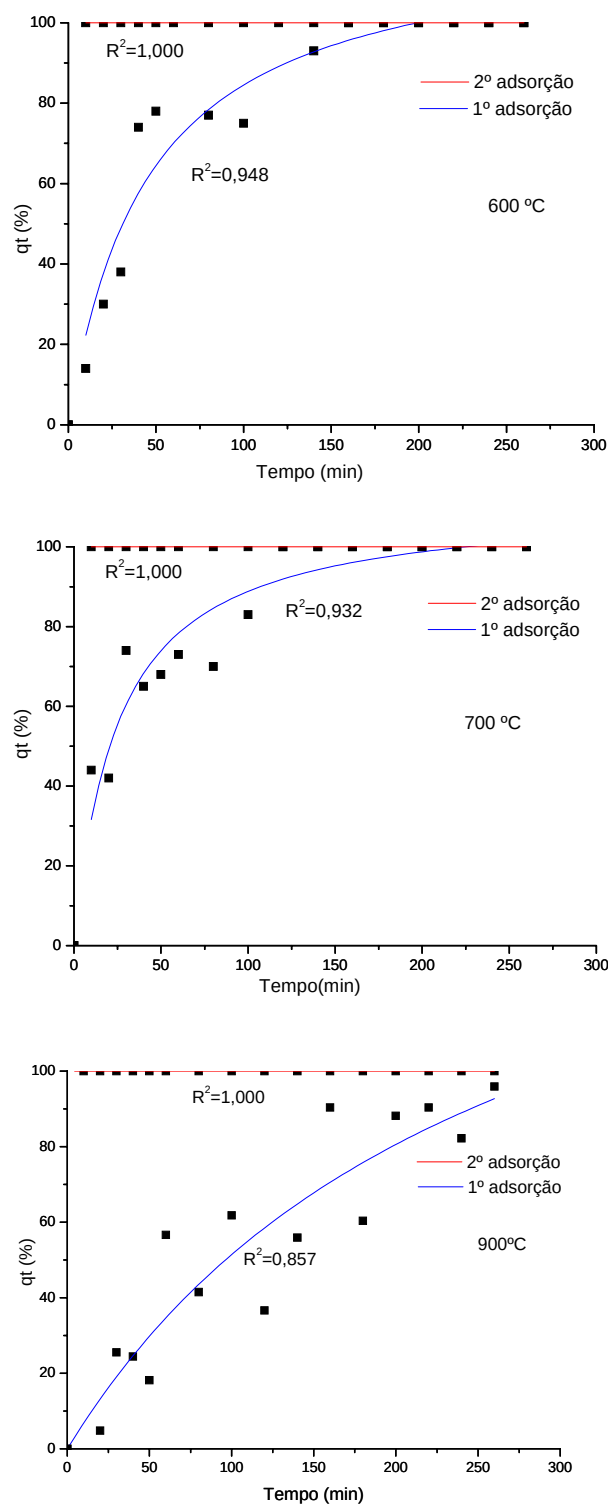
Legenda – (-) não houve correlação linear.

\* apesar do baixo coeficiente de correlação linear, a cinética de adsorção do adsorvente C2+MnO<sub>2</sub> 900 °C ajustada pelo modelo de Lagergren não-linearizado, fazendo uso das constantes A (2,0622) e B (0,0022), apresenta coeficiente de correlação 0,857 e pode ser observado na Figura 34.

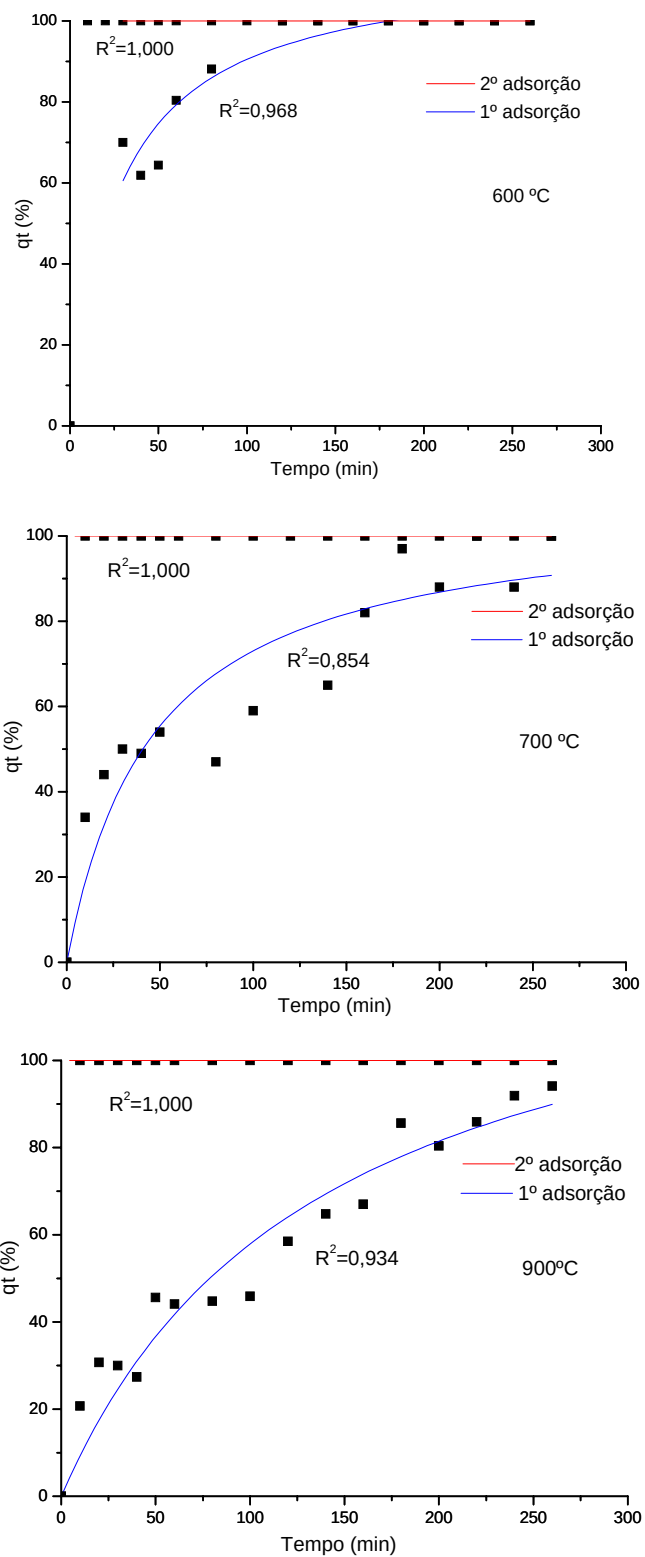




**Figura 33**-Cinética de adsorção dos adsorventes C1+MnO<sub>2</sub>.



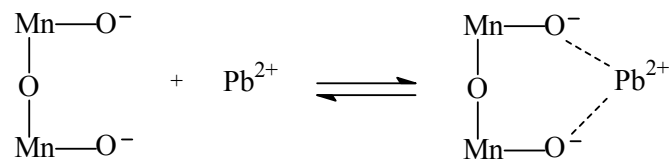
**Figura 34-**Cinética de adsorção dos adsorventes C2+MnO<sub>2</sub>.



**Figura 35-**Cinética de adsorção dos adsorventes C3+MnO<sub>2</sub>.

A presença de outros minerais: quartzo, goethita, muscovita e anatásio detectados no DRX em C2 e C3 contribuíram, em princípio, para o surgimento de novos sítios que ajudam no processo de adsorção. É possível que estas impurezas atuem como agentes cimentantes, fornecendo uniformidade ao material.

Além dos sítios de uma caulinita rompida que estão em todos os adsorventes, pode-se propor também a predominância de sítios da bixbyita pelos oxigênios externos na superfície do mineral, de acordo com a reação abaixo:



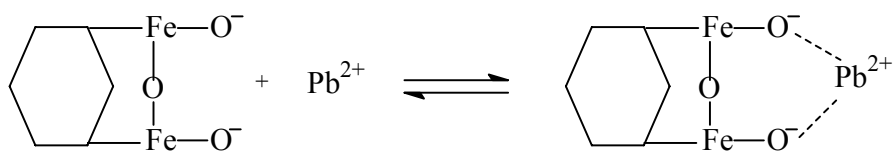
O comportamento do adsorvente C1+MnO<sub>2</sub> submetido a 600 °C foi diferente dos outros, por não apresentar comportamento cinético de adsorção na 1ª adsorção (Figura 33). Este material foi mais sensível à heterogeneidade, por não conter impurezas no material caulínítico de origem. Podendo o óxido de silício, o óxido de alumínio e o óxido de manganês, individualmente, serem responsáveis pela baixa adsorção do material.

De modo geral, somente três dos nove adsorventes sintetizados pela mistura de caulinita + MnO<sub>2</sub> apresentam grande capacidade de adsorver Pb<sup>2+</sup> de uma solução de bateria, são eles: C2+MnO<sub>2</sub> a 600 °C (180 minutos, 97% adsorção), C2+MnO<sub>2</sub> a 700 °C (220 minutos, 99%) e C3+MnO<sub>2</sub> a 600 °C (189 minutos, 100% adsorção) (Figura 34 e 35). É de fundamental importância destacar a resistência desses materiais diante de um meio ambiente tão ácido e também a seletividade, já que a quantidade de Pb<sup>2+</sup> em uma solução de bateria é insignificante diante da quantidade de íons H<sup>+</sup>.

Percebe-se também que na segunda adsorção, a quantidade de Pb<sup>2+</sup> adsorvida aumenta para todos os adsorventes. Acredita-se que os íons acetatos, provindos do processo de dessorção, interagiram com a superfície dos adsorventes, através do átomo de carbono, o que favorece a exposição de novos sítios ativos para o processo de adsorção (POTTER e YONG, 1999).

## 6.2-Adsorventes a base de caulinita e Fe(OH)<sub>3</sub>

Todos os adsorventes sintetizados na temperatura de 600 °C apresentaram 99 % de adsorção de íons de chumbo contidos na solução de bateria (Figura 36, 37 e 38). Sendo que, o adsorvente C3+ Fe(OH)<sub>3</sub> adsorveu em menor tempo, aos 35 minutos, seguido pelo C1+Fe(OH)<sub>3</sub> no tempo de 39 minutos e C2+Fe(OH)<sub>3</sub> no tempo de 52 minutos. Segundo Potter e Yong (1999) o óxido de ferro puro retém grandemente a massa de chumbo em todos os valores de pH, além de adsorver mais do que o óxido de alumínio. A hematita é um óxido de ferro que pode expor cargas negativas na superfície e contribuir para adsorção de Pb<sup>2+</sup>:



É importante observar que a segunda adsorção aumentou pela influência dos íons acetatos nestes mesmos adsorventes, o que lhes tornam materiais reutilizáveis.

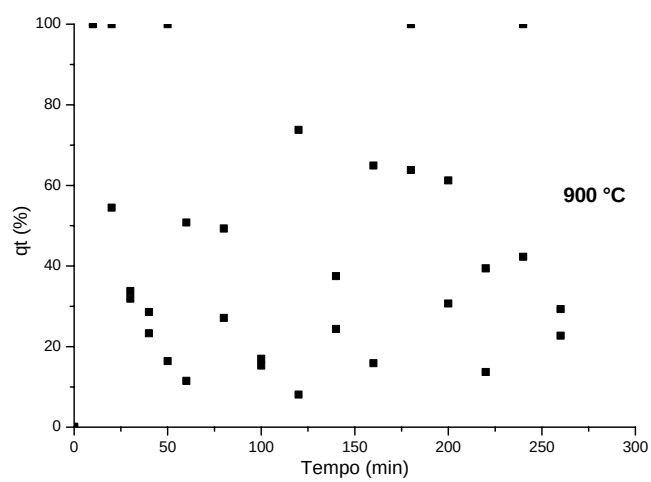
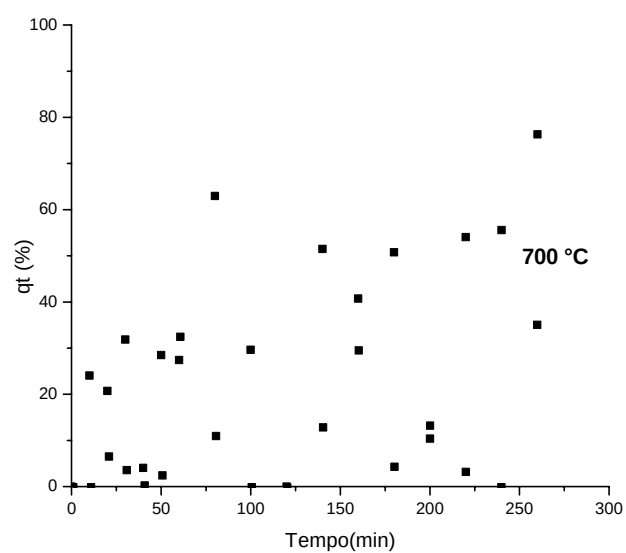
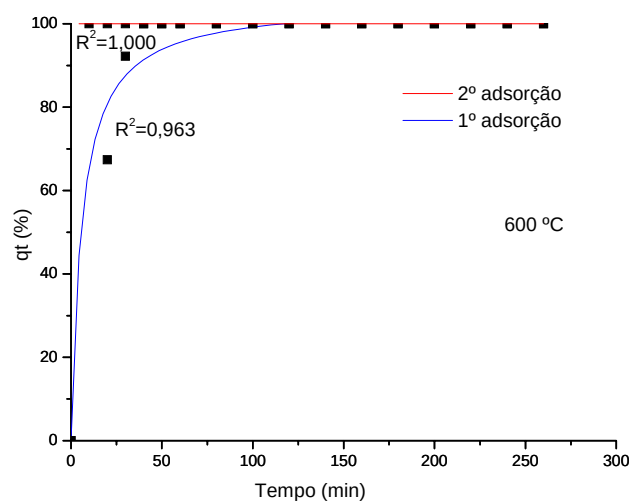
A granulometria dos adsorventes a base de caulinita e Fe(OH)<sub>3</sub> foi o fator decisivo para o seu comportamento no estudo de adsorção. As partículas dos materiais sintetizados a 600 °C possivelmente são maiores do que as de 700 e de 900 °C, devido ao diferente grau de aquecimento. No intervalo de 600 a 700 °C, possivelmente houve a formação de partículas finamente divididas, que começam a se reestruturar no intervalo de 700 a 900 °C, devido à formação de mulita. Com a nova fase cristalina, o número de sítios ativos sobre a superfície dos adsorventes se reduz, havendo perda da capacidade de adsorção.

Os resultados mostram que em temperaturas de 700 e de 900°C não houve correlação dos dados, exceto para C2+Fe(OH)<sub>3</sub> e C3+Fe(OH)<sub>3</sub> a 900°C (Tabela 10 e Figura 37 e 38). Acredita-se que este comportamento ocorre devido à presença de minerais como: quartzo, goethita, muscovita e anatásio.

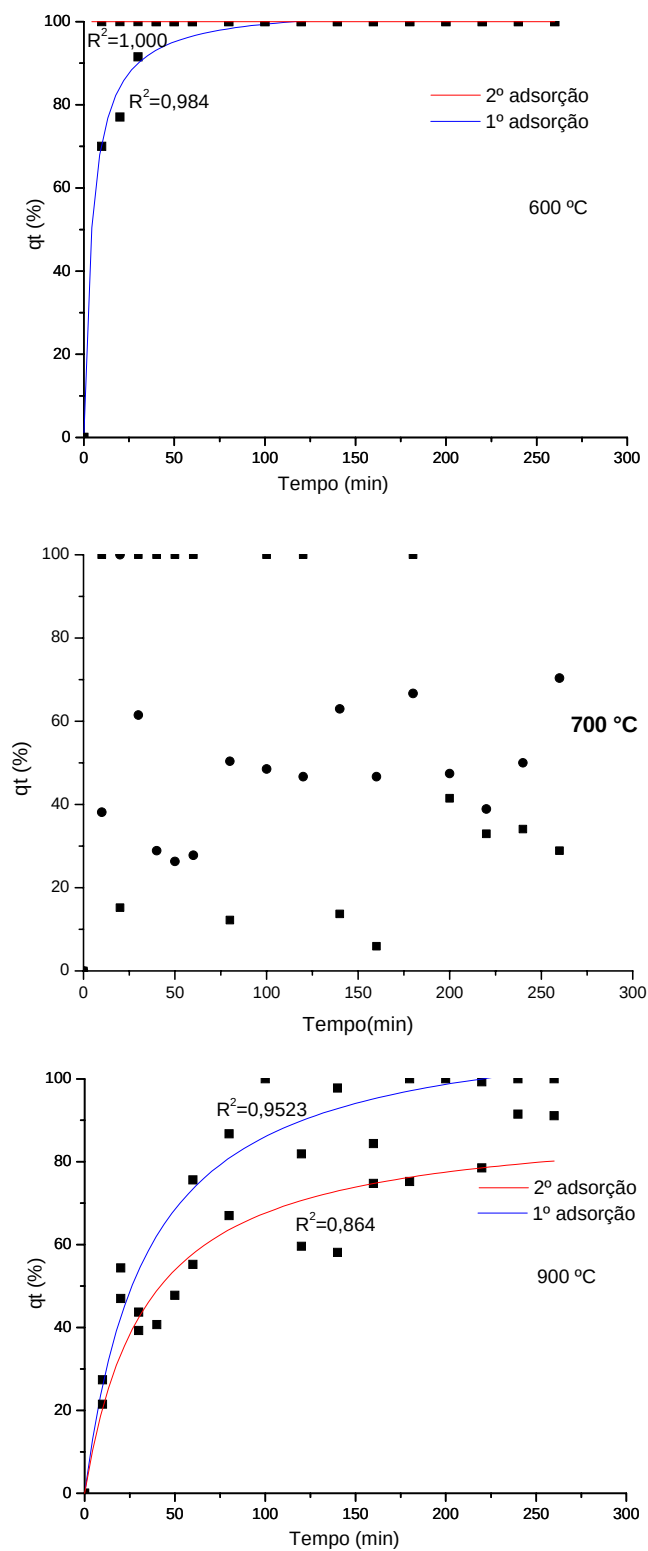
**Tabela 10**–Relação das constantes A e B, calculadas a partir da equação linearizada de Lagergren para os adsorventes sintetizados com Fe(OH)<sub>3</sub>.

| Adsorventes            | Temperatura<br>(°C) | 1° adsorção                    |                      |                | Coeficiente<br>de<br>correlação | 2° adsorção                    |                      |                | Coeficiente<br>de<br>correlação |
|------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------|---------------------------------|
|                        |                     | Equação linear de<br>Lagergren | $1/2k_2q_e^2$<br>(A) | $1/q_e$<br>(B) |                                 | Equação linear de<br>Lagergren | $1/2k_2q_e^2$<br>(A) | $1/q_e$<br>(B) |                                 |
| C1+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600                 | $t/qt=0,0099t+0,026$           | 0,02600              | 0,0099         | 0,9992                          | $t/qt=0,01t$                   | 0,0000               | 0,0100         | 1,0000                          |
| C1+Fe(OH) <sub>3</sub> | 700                 | -                              | -                    | -              | -                               | -                              | -                    | -              | -                               |
| C1+Fe(OH) <sub>3</sub> | 900                 | -                              | -                    | -              | -                               | -                              | -                    | -              | -                               |
| C2+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600                 | $t/qt=0,0099t+0,0233$          | 0,0233               | 0,0099         | 0,9997                          | $t/qt=0,01t$                   | 0,0000               | 0,0100         | 1,0000                          |
| C2+Fe(OH) <sub>3</sub> | 700                 | -                              | -                    | -              | -                               | -                              | -                    | -              | -                               |
| C2+Fe(OH) <sub>3</sub> | 900                 | $t/qt=0,0087t+0,2993$          | 0,2993               | 0,0087         | 0,9787                          | $t/qt=0,0101t+0,4814$          | 0,4814               | 0,0101         | 0,9361                          |
| C3+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600                 | $t/qt=0,0099t+0,0144$          | 0,0144               | 0,0099         | 0,9999                          | $t/qt = 0,01t$                 | 0,0000               | 0,0100         | 1,0000                          |
| C3+Fe(OH) <sub>3</sub> | 700                 | -                              | -                    | -              | -                               | -                              | -                    | -              | -                               |
| C3+Fe(OH) <sub>3</sub> | 900                 | $t/qt=0,0084t+0,3837$          | 0,3837               | 0,0084         | 0,9684                          | $t/qt=0,0102t+0,4858$          | 0,4858               | 0,0102         | 0,8783                          |

Legenda – (-) não houve correlação linear.

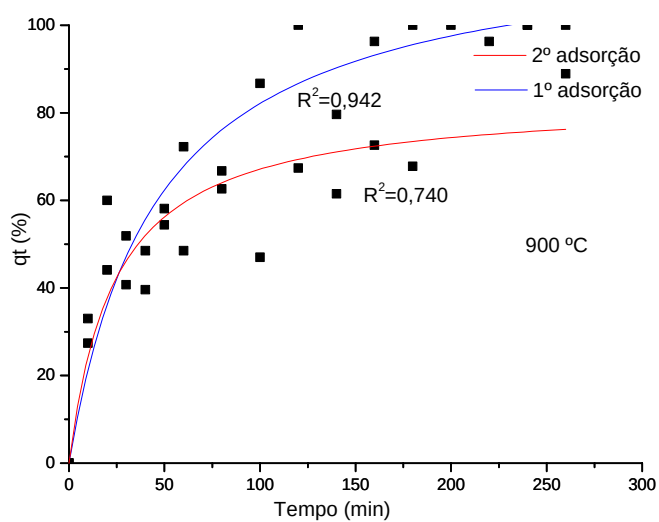
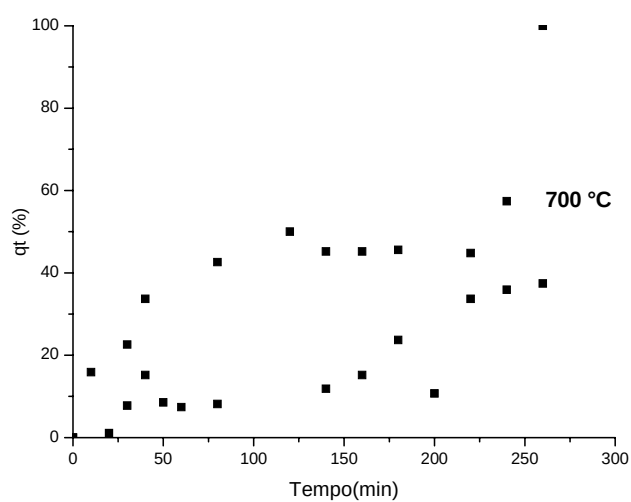
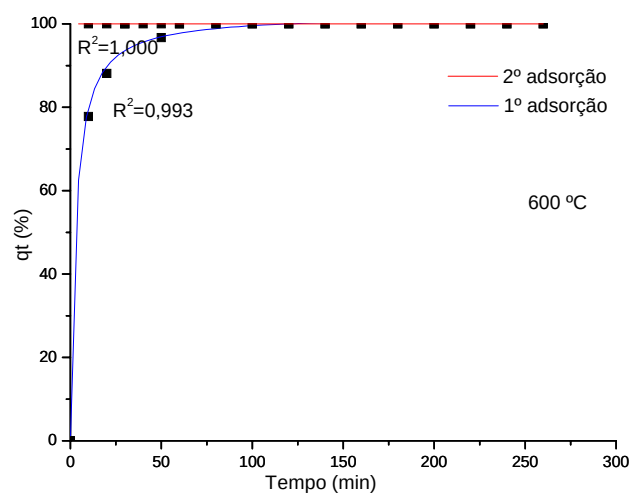


**Figura 36**-Cinética de adsorção dos adsorventes C1+Fe(OH)<sub>3</sub>.



**Figura 37-**Cinética de adsorção dos adsorventes C2+Fe(OH)<sub>3</sub>.





**Figura 38**-Cinética de adsorção dos adsorventes C3+Fe(OH)<sub>3</sub>.

### 6.3-Adsorventes a base de caulinita e $\text{Al(OH)}_3$

O adsorvente  $\text{C3+Al(OH)}_3$  submetido a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  é o único que apresenta capacidade de adsorver o metal da solução de bateria e mostra sua eficiência nos primeiros 60 minutos, quando adsorve 99 % dos  $\text{Pb}^{2+}$  (Figura 41).

Os adsorventes sintetizados com óxidos de alumínio são homogêneos, apresentando sítios ativos a base de óxidos de silício e óxidos de alumínio amorfos. Devido à falta de unidade cristalina, o óxido de alumínio adicionado durante a preparação dos adsorventes não contribui para criação de novos sítios e, conseqüentemente, para adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ . Os resultados mostram a grande dispersão dos dados e pouca capacidade de adsorção desses materiais (Tabela 11 e Figura 39, 40 e 41).

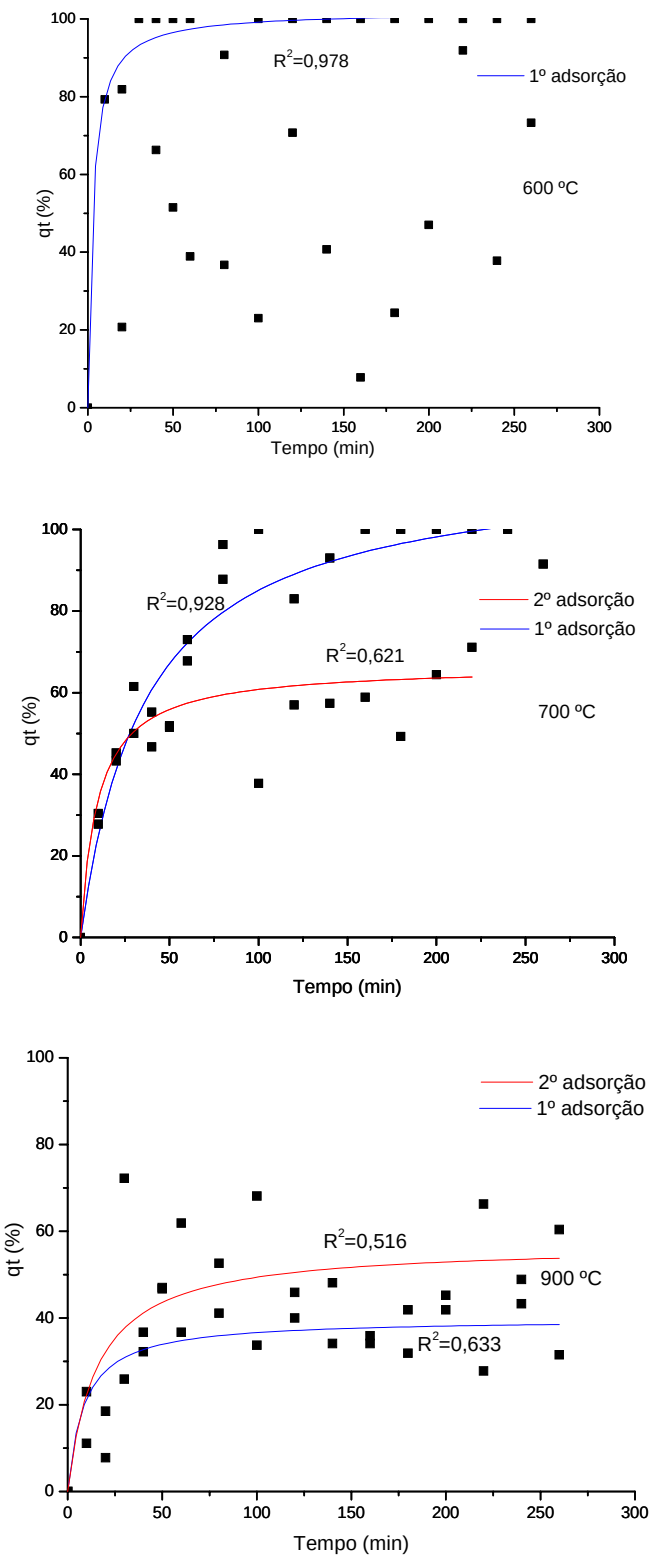
Os adsorventes sintetizados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  perdem eficiência no segundo teste de adsorção, não sendo adequados para adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ .

De modo geral, os resultados concordam com os obtidos por Dong *et al.* (2000) quando estima a baixa capacidade de adsorção do óxido de alumínio por íons  $\text{Pb}^{2+}$ .

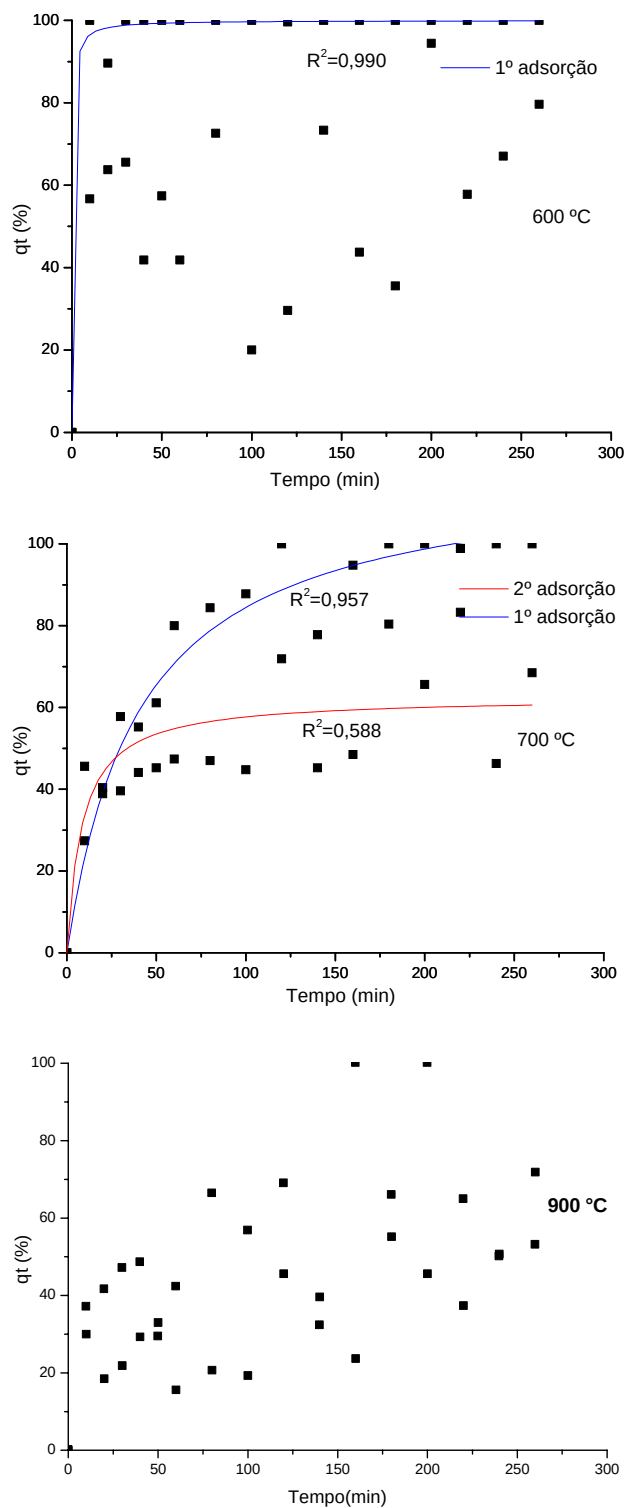
**Tabela 11**–Relação das constantes A e B, calculadas a partir da equação linearizada de Lagergren para os adsorventes sintetizados com Al(OH)<sub>3</sub>.

| Adsorventes            | Temperatura<br>(°C) | 1° adsorção                    |                      |                | Coeficiente<br>de<br>correlação | 2° adsorção                    |                      |                | Coeficiente<br>de<br>correlação |
|------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------|---------------------------------|
|                        |                     | Equação linear de<br>Lagergren | $1/2k_2q_e^2$<br>(A) | $1/q_e$<br>(B) |                                 | Equação linear de<br>Lagergren | $1/2k_2q_e^2$<br>(A) | $1/q_e$<br>(B) |                                 |
| C1+Al(OH) <sub>3</sub> | 600                 | $t/qt=0,0099t+0,0216$          | 0,0216               | 0,0099         | 0,9993                          | -                              | -                    | -              | -                               |
| C1+Al(OH) <sub>3</sub> | 700                 | $t/qt=0,0088t+0,2991$          | 0,2991               | 0,088          | 0,9706                          | $t/qt=0,0157t+0,1660$          | 0,1660               | 0,0157         | 0,8861                          |
| C1+Al(OH) <sub>3</sub> | 900                 | $t/qt=0,0287t-0,0044$          | -0,0044              | 0,0287         | 0,9200                          | $t/qt=0,0172t+0,5414$          | 0,5414               | 0,0172         | 0,7979                          |
| C2+Al(OH) <sub>3</sub> | 600                 | $t/qt=0,01t+0,0044$            | 0,0044               | 0,0100         | 1,000                           | -                              | -                    | -              | -                               |
| C2+Al(OH) <sub>3</sub> | 700                 | $t/qt=0,0085t+0,3369$          | 0,3369               | 0,0085         | 0,9791                          | $t/qt=0,015t+0,2957$           |                      |                | 0,8305                          |
| C2+Al(OH) <sub>3</sub> | 900                 | -                              | -                    | -              | -                               | -                              | -                    | -              | -                               |
| C3+Al(OH) <sub>3</sub> | 600                 | $t/qt=0,0099t+0,0234$          | 0,0234               | 0,0099         | 0,9994                          | -                              | -                    | -              | -                               |
| C3+Al(OH) <sub>3</sub> | 700                 | -                              | -                    | -              | -                               | -                              | -                    | -              | -                               |
| C3+Al(OH) <sub>3</sub> | 900                 | $t/qt=0,0095t+0,1031$          | 0,1031               | 0,0095         | 0,9853                          | $t/qt=0,01t$                   | 0,0000               | 0,0100         | 1,000                           |

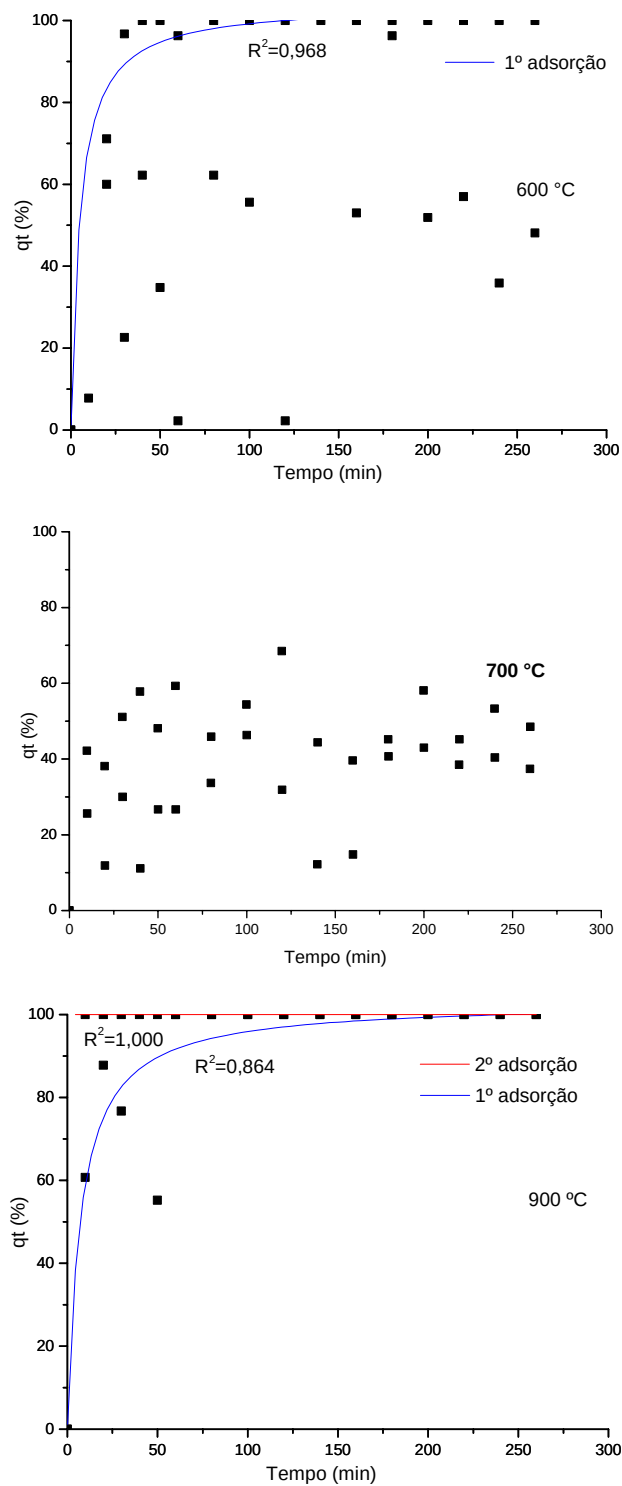
Legenda – (-) não houve correlação linear.



**Figura 39-**Cinética de adsorção dos adsorventes C1+Al(OH)<sub>3</sub>.



**Figura 40-**Cinética de adsorção dos adsorventes C2+Al(OH)<sub>3</sub>.



**Figura 41-**Cinética de adsorção dos adsorventes C3+Al(OH)<sub>3</sub>.

Dentre os 27 adsorventes sintetizados, apenas 7 são adequados para serem utilizados como adsorventes de íons  $Pb^{2+}$  presentes em uma solução de bateria. A escolha dos adsorventes foi baseada na resistência, na seletividade e na eficiência da adsorção dos íons  $Pb^{2+}$ . A Tabela 12 relaciona estes adsorventes e destaca a influência da temperatura de 600°C no processo de adsorção.

**Tabela 12-** Adsorventes classificados como adequados para adsorção de íons  $Pb^{2+}$  presentes em uma solução de bateria

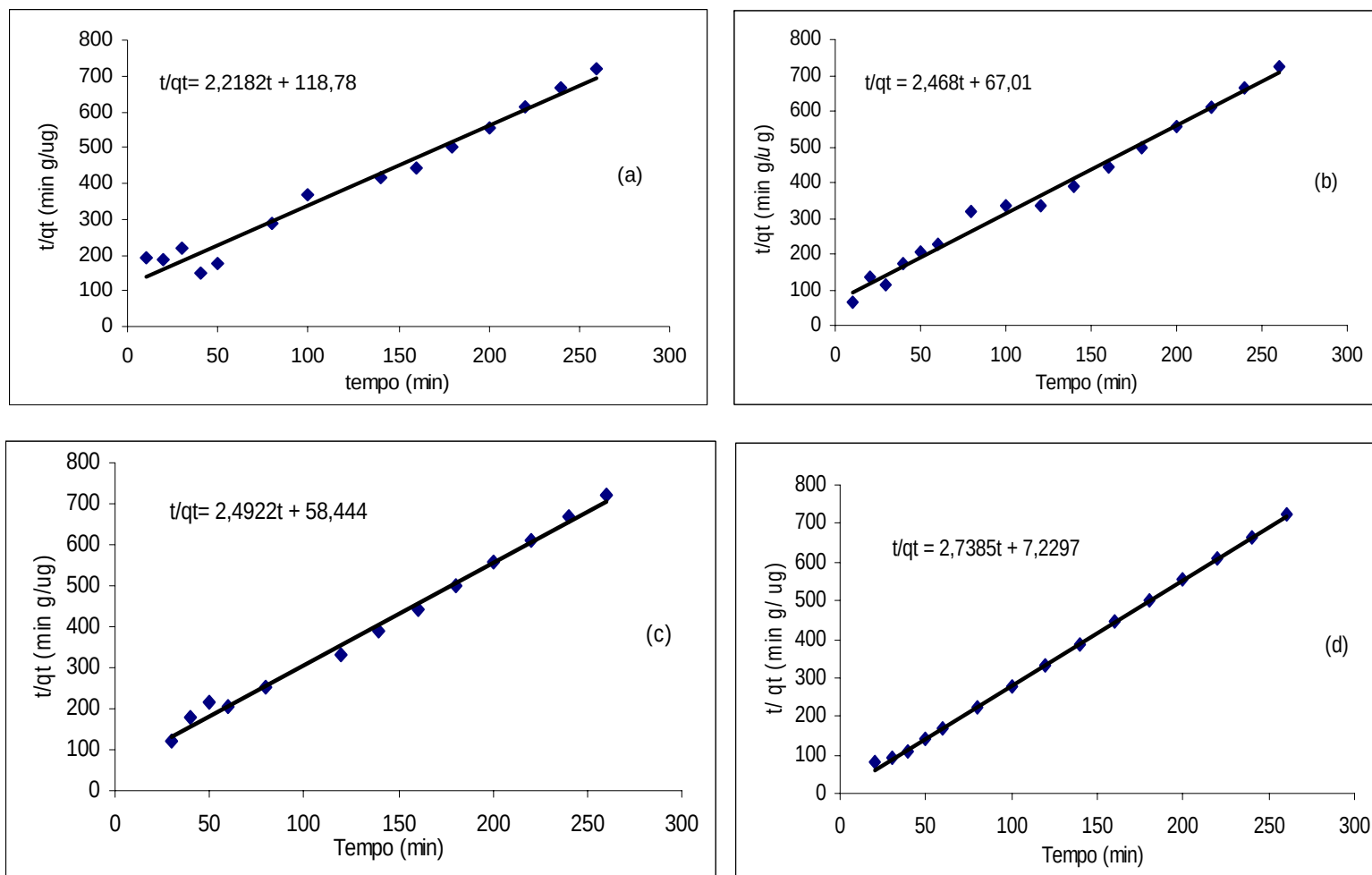
| ID  | Adsorvente             | Temperatura<br>(°C) | T máx. para<br>atingir o eq.<br>(min) | % de<br>adsorção |
|-----|------------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------|
| (1) | C2+MnO <sub>2</sub>    | 600                 | 203                                   | 98               |
| (2) | C2+MnO <sub>2</sub>    | 700                 | 220                                   | 99               |
| (3) | C3+MnO <sub>2</sub>    | 600                 | 189                                   | 100              |
| (4) | C1+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600                 | 39                                    | 99               |
| (5) | C2+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600                 | 52                                    | 99               |
| (6) | C3+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600                 | 35                                    | 99               |
| (7) | C3+Al(OH) <sub>3</sub> | 900                 | 60                                    | 99               |

Os valores calculados da quantidade máxima de íons  $Pb^{2+}$  adsorvidos por massa de adsorvente ( $q_e$ ) pelo modelo de segunda ordem de Lagergren (Figura 42 e 43) promovem boa correlação com os valores experimentais para os 7 adsorventes citados acima. Esta aproximação fornece mais confiabilidade nos valores experimentais obtidos por se aproximar dos valores estimados (Tabela 13).

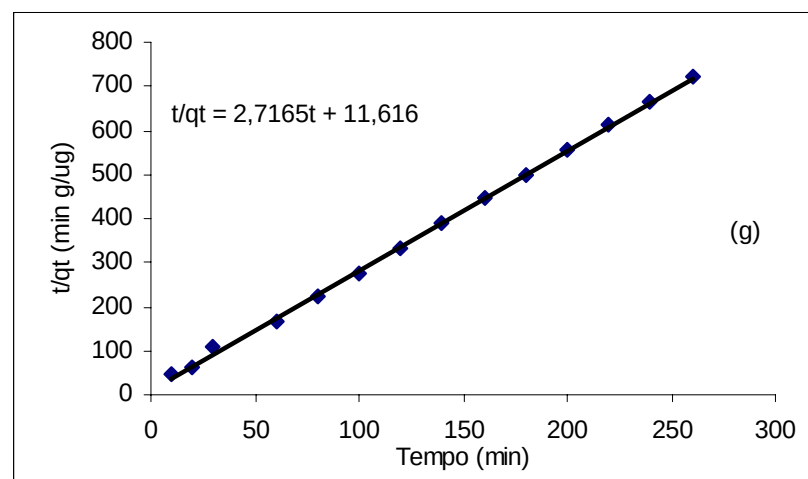
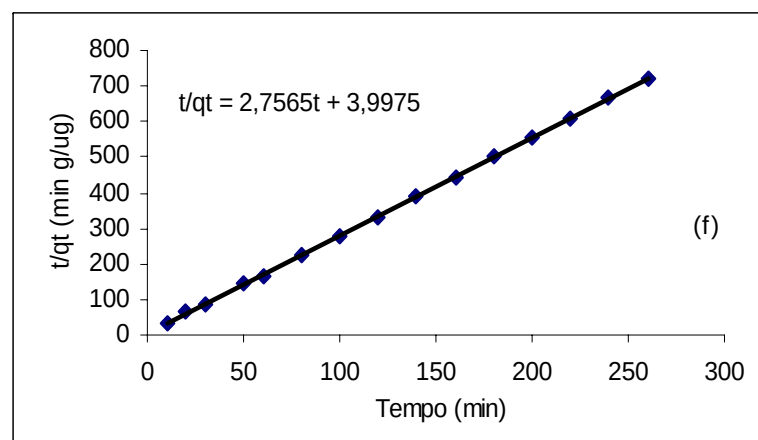
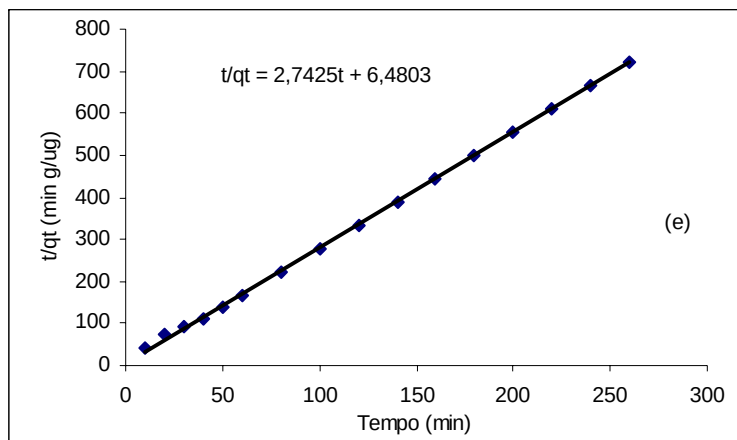
**Tabela 13-** Comparação dos valores calculados de  $q_e$  obtidos pelo modelo de segunda ordem de Lagergren com os valores experimentais dos 7 adsorventes classificados como adequados para adsorção de íons  $Pb^{2+}$  presentes em uma solução de bateria

| ID  | Adsorvente             | Temperatura<br>(°C) | 1° adsorção                       |                                    | Coeficiente de<br>correlação | 2° adsorção                       |                                    | Coeficiente de<br>correlação |
|-----|------------------------|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
|     |                        |                     | $q_e$ exp.<br>( $\mu g\ g^{-1}$ ) | $q_e$ calc.<br>( $\mu g\ g^{-1}$ ) |                              | $q_e$ exp.<br>( $\mu g\ g^{-1}$ ) | $q_e$ calc.<br>( $\mu g\ g^{-1}$ ) |                              |
| (a) | C2+MnO <sub>2</sub>    | 600                 | 0,360                             | 0,451                              | 0,9734                       | 0,360                             | 0,360                              | 1,0000                       |
| (b) | C2+MnO <sub>2</sub>    | 700                 | 0,360                             | 0,405                              | 0,9877                       | 0,360                             | 0,360                              | 1,0000                       |
| (c) | C3+MnO <sub>2</sub>    | 600                 | 0,360                             | 0,401                              | 0,9932                       | 0,360                             | 0,360                              | 1,0000                       |
| (d) | C1+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600                 | 0,360                             | 0,365                              | 0,9992                       | 0,360                             | 0,360                              | 1,0000                       |
| (e) | C2+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600                 | 0,360                             | 0,365                              | 0,9997                       | 0,360                             | 0,360                              | 1,0000                       |
| (f) | C3+Fe(OH) <sub>3</sub> | 600                 | 0,360                             | 0,363                              | 0,9999                       | 0,360                             | 0,360                              | 1,0000                       |
| (g) | C3+Al(OH) <sub>3</sub> | 900                 | 0,360                             | 0,368                              | 0,9993                       | 0,360                             | 0,360                              | 1,0000                       |





**Figura 42-**Modelo de Lagergren (segunda-ordem) aplicado aos dados experimentais para o calculo de  $q_e$ , sendo (a) C2+MnO<sub>2</sub> a 600° C, (b) C2+MnO<sub>2</sub> a 700°C, (c) C3+MnO<sub>2</sub> a 600°C e (d) C1+Fe(OH)<sub>3</sub> a 600° C.



**Figura 43-**Modelo de Lagergren (segunda-ordem) aplicado aos dados experimentais para o calculo de  $q_e$ , sendo (a) C2+Fe(OH)<sub>3</sub> a 600°C, (b) C3+Fe(OH)<sub>3</sub> a 600°C e (c) C3+Al(OH)<sub>3</sub> a 900°C.

## 7-CONCLUSÃO

As técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier mostraram que os adsorventes sintetizados são constituídos basicamente de uma mistura de óxidos metálicos cristalinos e finamente divididos, tendo granulometrias diferentes de acordo com a temperatura de aquecimento durante o processo de síntese.

Dentre os 27 adsorventes sintetizados, sete podem ser utilizados na remoção de íons chumbo em uma solução de bateria, devido à resistência em meio ácido e à capacidade de remoção de 99 %. Dentre os sete adsorventes, os mais eficientes apresentam a seguinte ordem:  $C3+Fe(OH)_3$  (35 min) >  $C1+Fe(OH)_3$  (39 min) >  $C2+Fe(OH)_3$  (52 min) >  $C3 + Al(OH)_3$  (60 min) >  $C3+MnO_2$  (89 min) >  $C2 + MnO_2$  (203 min-600 °C) >  $C2 + MnO_2$  (220 min-700 °C).

Na temperatura de 600 °C, os adsorventes apresentaram maior capacidade de adsorção do que em outras temperaturas, possivelmente pela formação de partículas finamente divididas.

Amostras C2 e C3 são mais adequadas para síntese dos adsorventes, porque contêm minerais acessórios como: quartzo, goethita, anatásio e mica, que ajudam no processo de adsorção.

## 8-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABDEL-HALIM, S.H.; SHEHATA, A.M.A. e EL-SHAHAT, M.F. **Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials.** *Water Research*, v.37, 1678-1683, 2003.

ADEBOWALE, K.O; UNUABONAH, I.E. e OLU-OWOLABI. **Adsorption of some heavy metal ions on sulfate-and-phosphate-modified kaolin.** *Applied Clay Science*, v. 29, 145-148, 2005.

ADEBOWALE, K.O; UNUABONAH, I.E. e OLU-OWOLABI. **The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 134, 130-139, 2006.

AGARWAL. R. **Lead, Cadmium & Mercury: Global Heavy Metals Pollutants.** Mercury Working Group and IPEN, IFCS FORUM V SIDE MEETING ON HEAVY METALS, Budapest, Hungary, 2006.

AL-DEGS, Y.; KHRAISSHEH, M.A.M. e TUTUNUI, M.F. **Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite.** *Water Research*, v. 35, 3724-3728, 2001.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. e CASAGRANDE, J.C. **Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados.** *Scientia Agrícola*, v. 55, 1998, ISSN 0103-9016.

ATSDR-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Case studies in environmental medicine-lead toxicity.** US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, 1992.

ATSDR-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Draft Toxicological Profile for Lead.** US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, 2005a.

ATSDR-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY-ATSDR. **Lead.** U.S. Department of Health and Human Services, Division of Toxicology and Environmental Medicine ToxFaQs™, Atlanta, 2005b.

**ATSDR-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Lead Toxicity-Who is at Risk (2006).** Disponível em: [www.atsdr.cdc.gov/hec/csem/lead/biologic\\_fate.html](http://www.atsdr.cdc.gov/hec/csem/lead/biologic_fate.html). Acesso em 27/12/06.

AYARI, F.; SRASRA, E. e TRABELSI-AYAD, M. **Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent.** *Desalination*, v. 185, 391-397, 2005.

ANTHEMIDIS, A.N.; IOANNA, K. e IOANNOU, G. **Evaluation of polychlorotrifluoroethylene as sorbent material for on-line solid phase extraction systems: Determination of copper and lead by flame atomic absorption spectrometry in water samples.** *Analytica Chimica Acta*, v. 575, 126-132, 2006.

ARAÚJO, U.C., PIVETTA, F.R. e MOREIRA, J.C. **Avaliação da exposição ocupacional ao chumbo proposta de uma estratégia de monitoramento para prevenção dos efeitos clínicos e subclínicos.** *Caderno Saúde Pública*, v. 15, 123-131, 1999.

BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, M. e ADRIAN, D.D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** *Water Research*, v. 33, 2469-2479, 1999.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2ª edição. Editora: Bookman, New York, 417-431, 2002.

BAGHEL, A.; SINGH, B.; PANDEY, P.; DHAKED, R.K.; GUPTA, A.K. e SEKHAR, G.K. **Adsorptive removal of water poisons from contaminated water by adsorbents.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, 396-400, 2006.

BAYTAK, S. e TÜRKER, A.R. **Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, 130-136, 2006.

BHATTACHARYYA, K.G. e GUPTA, S.S. **Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 277, 191-200, 2006a.

BHATTACHARYYA, K.G. e GUPTA, S.S. **Kaolinite, montmorillonite and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution.** *Separation and Purification Technology*, v. 50, 388-397, 2006b.

BRIGATTI, M.F.; MEDICI, L. e POPPI, L. **Sepiolite and industrial waste-water purification: removal of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions.** *Applied Clay Science*, v. 11, 43-54, 1996.

CALDEIRA, C.; MATTOS, R.C.O.C.; MEYER, A. e MOREIRA, J.C. **Limites de aplicabilidade de determinação do ácido  $\Delta$ -aminolevulínico urinário como teste screening na avaliação da intoxicação profissional pelo chumbo.** *Caderno Saúde Pública*, v. 16, 225-230, 2000.

CARMODY, O.; KRISTÓF, J.; FROST, R.L.; MAKÓ, E.; KLOPROGGE, J.T. e KOKOT S. **A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, 43-56, 2005.

CARNEIRO, R.M.A.; TAKAYANAGUI, A.M.M.; NERY, A.A. e BARBOSA, A.L.M. **Experiências Municipais sobre resíduos perigosos: avaliação, percepção e comunicação de riscos.** *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, v. 2, 5-13, 2004.

CARVALHO, F.M.; NETO, A.M.S.; TAVARES, T.M., COSTA, A.C.A.; CHAVES, C.D.R.; NASCIMENTO, L.D. e REIS, M.A. **Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil.** *Revista Panamericana Salud Pública*, v. 13, 19-24, 2003.

COLES, C.A. e YONG, R.N. **Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd.** *Applied Clay Science*, v. 22, 39-45, 2002.

CORDEIRO, R.; FISCHER, F.M., LIMA FILHO, E.C. e MOREIRA FILHO, D.C. **Ocupação e hipertensão-Workand high blood pressure.** *Revista Saúde publica*, v. 27, 380-387, 1993.

CORDEIRO, R. **Using the current Brazilian value for the biological exposure limit applied to blood lead level as a lead poisoning diagnostic criterion.** *Caderno Saúde Publica*, v. 12, 31-35, 1996.

DA COSTA, M.L. e MORAES, E.L. **Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region.** *Mineralium Deposita*, v. 33, 283-297, 1998.

DA SILVA, A.C.; VIDAL, M. e PEREIRA, M.G. **Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim.** *Revista Escola de Minas*, v. 54, 94-99, 2001.

DA SILVA, L.R.D e GARLA, L. C. **Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado.** *Química nova*, v. 22, 169-174, 1999.

DAS, N. e JANA, R.K. **Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by manganese nodule leached residues.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 293, 253-262, 2006.

DE AZEVEDO, F.A. e DA MATTA CHASIN, A.A. **Metais: gerenciamento da toxicidade.** 1º edição. Editora: *Atheneu InterTox*, São Paulo, 353-398, 2003.

DENG, Y.; WHITE, G.N. e DIXONAL, J.B. **Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 250, 379-393, 2002.

DE OLIVEIRA, T.C.S. **Distribuição de metais pesados em sedimento na região do Distrito Industrial de Manaus-Amazonas.** (2002). 92f. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais)-Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

DE SANTANA, H.; TONI, L.R.M.; BENETOLI, L.O.B.; ZAIA, C.T.B.; Jr. ROSA, M. e ZAIA, D.A.M. **Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by FT-IR spectroscopy.** *Geodema*, v. 136, 738-750, 2006.

DE SENA, L.F. **Adsorção de Pb por caulinita tratada com ácidos acético e cítrico.** (2005). 67f. Dissertação (Mestrado em Geociências)-Universidade Federal do Pará, Belém.

**DNPM-** Departamento Nacional de Produção Mineral. **Chumbo.** Disponível em: [www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/chumbo.pdf](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/chumbo.pdf). Acesso em 01/02/07.

DE SOUZA SANTOS, P. **Ciências e Tecnologia de Argilas.** 2º edição. Editora: Edgard Blücher, São Paulo, v.1, 1-408, 1989.

DE SOUZA SANTOS, P. **Ciências e Tecnologia de Argilas**. 2º edição. Editora: Edgard Blücher, São Paulo, v.3, 1-1071, 1992.

DUARTE, M.M.B.; DA SILVA, J.E.; PASSAVANTE, J.Z.O.; PIMENTEL, M.F.; DE BARROS NETO, B.; DA SILVA, V.L. **Macroalgae as Lead Trapping Agents in Industrial Effluents- A Factorial Design Analysis**. *Journal Chemical Society*, v. 12, 499-506, 2001.

DONG, D.; NELSON, Y.M.; LION, L.W.; SHULER, M.L. e GHIORSE, W. **Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coating as determined by selective extractions: New evidence for the importance of Mn and Fe oxides**. *Water Reserch*, v. 34, 427-436, 2000.

EPA-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2006). **Lead**. Disponível em: [www.epa.gov/lead](http://www.epa.gov/lead). Acesso em 27/12/2006.

ESPINOSA, A.J.F.; RODRIGUEZ, M.T.; ROSA, F.J.B. e SÁNCHEZ, J.C.J. **Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain)**. *Atmospheric Environmental*, v. 35, 2595-2601, 2001.

FARMER, V.C. **Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite**. *Spectrochimica Acta Part. A*, v. 56, 927-930, 2000.

FEA-FEDERAL ENVIRONMENTAL AGENCY. **Guidance for the use of environmentally sound substances-Considerations on the substitution of hazardous substances Part 5.3: “Pigments and stabilizers” (alternatives to cadmium and lead compounds) –Germany** (2003). Disponível em: [www.umweltbundes-amt.de](http://www.umweltbundes-amt.de). Acesso em 27/10/06.

FELIPPELLI, G.M.; LAIDLAW, M.A.S., LATIMER, J.C. e RAFTIS, R. **Urban Lead Poisoning and Medical Geology: An unfinished story**. *GSA Today*, v. 15, 1052-5173, 2005.

FIFIELD, F.W. e HAINES, P.J. **Environmental Analytical Chemistry**. 2º edição. Editora: Chapman & Hall, New York, 1996.



FRASER, A.R. e RUSSEL, J.D. **Infrared methods-Chapter 2**. 1º edição. Editora: Chapman&Hall, New York, 11-67, 1994.

FROST, R.L.; KRISTÓF, J.; HORVATH, E. e KLOPROGGE, T. **Modification of the kaolinite hydroxyl surfaces through the application of pressure and temperature, part III**. *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 214, 380-388, 1999.

FROST, R.L.; MAKÓ, É.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E. e KLOPROGGE, J.T. **Mechanochemical treatment of kaolinite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 239, 458-466, 2001.

FROST, R.L., MAKÓ, É.; KRISTÓF, J. e KLOPROGGE, J.T. **Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment-a mid-IR and near-IR spectroscopic study**. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 58, 2849-2859, 2002.

FROST, R.L.; HORVÁTH, E.; MAKÓ, É e KRISTÓF, J. **Modification of low-and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 270, 337-346, 2004.

GANOR, J.; CAMA, J. e METZ, V. **Surface protonation data of kaolinite-reevaluation based on dissolution experiments**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 264, 67-75, 2003.

GREENPEACE BRASIL-**Metal pesado**. Disponível em: [www.greepeace.org.br](http://www.greepeace.org.br). Acesso em 07/12/06.

GRIM, R.E. **Clay Mineralogy**. 2º edição. Editora: McGraw-Hill Book Company, Estados Unidos, 1-596, 1968.

GOMES, C.F. **Argilas-O que são e para que servem**. 1º edição. Editora: Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, v. 1, 1-457, 1986.

GUPTA, S.S. e BHATTACHARYYA, K.G. **Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II)**. *Applied Clay Science*, v. 30, 199-208, 2005.

HAJJAJI, M.; KACIM, S. e BOULMANE, M. **Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco)**. *Applied Clay Science*, v. 21, 203-212, 2002.

HEIDMANN, L.L.; CHRISTL, I.; LEU, C. e KRETZSCHMAR. **Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 282, 270-282, 2005.

HONG, S., CANDELONE, J.P., PATTERSON, C.C. e BOUTRON, C.F. **Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations.** *Science*, v. 265, 1841-1843, 1994.

HPA-HEALTH PROTECTION AGENCY. **Lead-General information**, Chapd HQ, versão 1, 2006.

HUI-HUANG, Y.H.; HSUEH, C.L.; HUANG, C.P.; SU, L.C. ECHEN, C.Y. **Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported iron oxide.** *Separation Purification Technology*, v. 55, 23-29, 2007.

IKHSAN, J.; JOHNSON, B. e WELLS, J.D. **A comparative study of the adsorption of transition metals on kaolinite.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 217, 403-410, 1999.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S. e BADOGIANNIS, E. **Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity.** *Applied Clay Science*, v. 20, 73-80, 2001.

KHRAISHEH, M.A.M.; AL-DEGS, Y.S.; MCMINN, W.A.M. **Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite.** *Chemical Engineering Journal*, v. 99, 177-184, 2004.

KOYUNCU, H.; KUL, A.R.; YILDIZ, N.; ÇALIMLI, A. e CEYLAN, H. **Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, 128-139, 2007.

KRISTÓF, J.; FROST, R.L.; FELINGER, A. e MINK, J. **FTIR spectroscopic study of intercalated kaolinite.** *Journal of Molecular Structure*, v. 410-411, 119-122, 1997.

LEE, J.D. *Química Inorgânica- Não tão concisa*. 5ª edição. Editora: Edgard Blücher, São Paulo, 1999, p 544.

LEWIS, J. **Lead Poisoning: A Historical Perspective (1985): EPA-Environmental Protection Agency**. Disponível em: [www.epa.gov/history/topics/perspect/lead.html](http://www.epa.gov/history/topics/perspect/lead.html). Acesso em 27/12/06.

LOUIS, E. D.; JUREWICZ, E.C.; APPLGAT, L.; FACTOR-LITVAK, P.; PARIDE, M.; ANDREWS, L.; SLAVKOVICH, V.; GRAZIANO, J.H.; CARROL, S. e ANDREW TODD. **Association between Essential Tremor and Blood Lead Concentration**. *Environmental Health Perspectives*, v. 111, 1707-1711, 2003.

MADHUSOODANA, C.D.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K.; KOGURE, T. e MACKENZIE, J.D. **Synthesis of high surface area Al-containing mesoporous silica from calcined and acid leached kaolinites as the precursors**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, 724-731, 2006.

MAKÓ,E.; FROST, R.L.; KRISTÓF, J. e HORVÁTH, E. **The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 244, 359-364, 2001.

MATTOS, U.A.O.; FORTES, J.D.N.; SHUBO; A;M;R.; PORTELA, L.F.; GÓMEZ, M.B.; TABALIPPA, M e SHUBO, T. **Avaliação e diagnóstico das condições de trabalho em duas industrias de baterias chumbo-ácido no Estado do Rio de Janeiro**. *Ciências e Saúde Coletiva*, v. 8, 1047-1056, 2003.

MIER, M.V.; CALLEJAS, R.L.P.; GEHR, R.; CISNEROS, B.E.J. e ALVAREZ, P.J.J. **Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange**. *Water Research*, v. 36, 373-378, 2001.

MIRANDA-TREVINO, J.C e COLES, C.A. **Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH**. *Applied Clay Science*, v. 23, 133-139, 2003.

MOREIRA, F.R. e MOREIRA, J.C. **A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde**. *Química Nova*, v. 27, 251-260, 2004a.

MOREIRA, F.R. e MOREIRA, J.C. **A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde**. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 9, 167-181, 2004b.

MORRE, D.M. e JÚNIOR REYNOLDS, R.C. **X-Ray Diffraction and the identification and analysis of Clay Minerals**. 1º edição. Editora: Oxford University Press, New York, 1-3321, 1989.

NASEEM, R. e TAHIR, S.S. **Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent**. *Water Research*, v. 35, 3982-3986, 2001.

NACHTEGAAL, M. e SPARKS, D. **Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex**. *Environmental Science Technology*, v. 37, 529-534, 2003.

NAH, I.W.; HWANG, K.Y.; JEON, C. e CHOJ, H.B. **Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite**. *Minerals Engineering*, v. 19, 11452-1455, 2006.

NIEHS-NATIONAL INSTITUTE ENVIRONMENTAL HEALTH SCIENCE. **Lead and your health**. U.S. Department of Health and Human Services National Institute. National Institute of Health. Disponível em: [www.niehs.nih.gov](http://www.niehs.nih.gov), 2005.

PADULA, N.A.M.R.; DE ABREU, M.H.; MIYAZAKI, L.C.Y. e TOMITA, N.E. **Intoxicação por chumbo e saúde infantil: ações intersetoriais para o enfrentamento da questão**. *Caderno Saúde Pública*, v. 22, 163-171, 2006.

PAOLIELLO, M.M.B.; GUTIERREZ, P.R.; TURINI, C.A.; MATSUO, T.; MEZZARROBA, L.; BARBOSA, D.S.; CARVALHO, S.R.Q.; ALVARENGA, A.L.P.; REZENDE, M.I.; FIGUEIROA, G.A.; LEITE, V.G.M.; GUTIERREZ, A.C.; LOBO, B.C.R. e CASCALES, R.A. **Valores de referência para plumbemia em uma população urbana do Sul do Brasil**. *Revista Panamericana de Salud Publica/ Pan. Am. J. Public Health*, v. 9, 315-319, 2001.

PALERMO de AGUIAR, M.R.M.; NOVAES, A.C. e GUARINO, A.W.S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. *Química Nova*, v.25, 1145-1154, 2002.

PARK, J.H. e SHIN, W.S. **Immobilization of Pb Contaminated Soil using Modified Clay**. *Water Practice & Technology*, v. 1, 1-10, 2006.

POTGIETER, J.H., POTGIETER-VERMAAK, S.S. e KALIBANTONGA, P.D. **Heavy metals removal from solution by palygorskite clay**. *Minerals Engineering*, v. 19, 463-470, 2006.

POTTER, H.A.B. e YONG, R.N. **Influence of iron/aluminium ratio on the retention of lead and copper by amorphous iron-aluminium oxides.** *Applied Clay Science*, v. 14, 1-26, 1999.

POURREZA, N. e HOVEIZAVI, R. **Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination.** *Analytica Chimica Acta*, v. 549, 124-128, 2005.

QUITÉRIO, S.L.; DA SILVA, C.R.S.; VAITSMAN, D.S.; MARTINHON, P.T.; MOREIRA, M.F.R.; ARAÚJO, U.C.; MATTOS, R.C.O.C. e SANTOS, L.S.C. **Uso da poeira e do ar como indicadores de contaminação ambiental em áreas circunvizinhas a uma fonte de emissão estacionária de chumbo.** *Caderno Saúde Pública*, v. 17, 501-508, 2001.

QUITERIO, S.L.; DA SILVA, C.R.S., ARBILLA, G. MOREIRA, M.F.R., ARAÚJO, U.C.; MATTOS, R.C.O.C. e SANTOS, L.S.C. **Controle das emissões de chumbo particulado no entorno de uma reformadora de baterias da cidade do Rio de Janeiro usando ar como indicador.** *Caderno Saúde Pública*, v. 19, 475-480, 2003.

QUITERIO, S.L.; MOREIRA, M.F.R., DA SILVA, C.R.S., ARBILLA, G., ARAÚJO, U.C. e MATTOS, R.C.O.C. **Avaliação da poluição ambiental causada por particulado de chumbo emitido por uma reformadora de baterias na cidade do Rio de Janeiro, Brasil.** *Caderno Saúde Pública*, v. 22, 1817-1823, 2006.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**, 2ª edição. Editora: Makron Books, New York, v. 2, 1075-1077, 1994.

SAIKIA, N.J.; BHARALI, D.J.; SENGUPTA, P.; BORDOLOI, D.; GOSWAMEE, R.L., SAIKIA, P.C. e BORTHAKUR, P.C. **Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India.** *Applied Clay Science*, v. 24, 93-103, 2003.

SANTOS FILHO, E.; DE SOUZA e SILVA, R.; SAKUMA, A.M. e SCORSAFAVA, M.A. **Teores de chumbo e mercúrio em cabelo de crianças residentes em Cubatão, na região sudeste do Brasil.** *Revista Saúde Pública*, v. 27, 81-86, 1993.

SCHWUGER, M.J.; SUBKLEW, G e WOLLER. **New alternatives for waste water remediation with complexing surfactants.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 186, 229-242, 2001.

SEMA – SECRETÁRIA DO ESTADO DE MACAPÁ. Estudo de viabilidade econômica, técnica e operacional de sistemas de reaproveitamento de resíduo sólidos urbanos em Macapá e Santana. *Projeto Gestão Ambiental Urbana no Amapá*, 1º ed, 2001.

SETLLE, D.M. e PATTERSON, C.C. **Lead in Albacore: Guide to lead pollution in Americans.** *Science*, v. 207, 1167-1176, 1980.

SHOVAL, S.; YARIV, S.; MICHAELIAN, K.H.; LAPIDES, I.; BOUDEUILLE e PANCZER, G. **A fifth OH-stretching band in IR spectra of kaolinites.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 212, 523-529, 1999.

SILVERSTEIN, R.M. e WEBSTER, F.X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 6º edição. Editora: JC, Rio de Janeiro, 1-455, 1998.

SINGH, S.P., MA, L.Q. e HENDRY, M.J. **Characterization of aqueous lead removal by phosphatic clay: Equilibrium and kinetic studies.** *Journal of Hazardous Materials*, v 136, 654-662, 2006.

SRIVASTAVA, P.; SINGH, B. e ANGOVE, M. **Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, 28-38, 2005.

SUBRAMANIAN, K. S.; SASTRI, V.S.; ELBOUJDAINI, M.; CONNOR, J.W. e DAVEY, A.B.C. **Water contamination: impact of tin-lead solder.** *Water Research*, v. 29, 1827-1836, 1995.

SURAJ, G., IYER, C.S.P. e LALITHAMBIKA, M. **Adsorption of Cadmium and copper by modified kaolinites.** *Applied Clay Science*, v. 13, 293-306, 1998.

TACK, F.M.G., RANST, E.V., LIEVENS, C. e VANDENBERGHE, R.E. **Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn.** *Geoderma*, 137, 83-89, 2006.

TARASEVICH, Y.I. e KLIMOVA, G.M. **Complex-forming adsorbents based on kaolinite, aluminium oxide and polyphosphates for the extraction and concentration of heavy metal ions from water solutions.** *Applied Clay Science*, v. 19, 95-101, 2001.

TARI, G.; BOBOS, I.; GOMES, C.S.F. e FERREIRA, J.M.F. **Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7Å transformation.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 210, 360-366, 1999.

TOMBÁČZ, E. e SZEKERES, M. **Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite.** *Applied Clay Science*, v. 34, 105-124, 2006.

TOMITA, N.E. E PADULA, N.A.M.R. **Intoxicação por chumbo em crianças e o discurso da imprensa.** *Ciências e Saúde Coletiva*, v. 10, 111-119, 2005.

TRIPATHY, S.S. e KANUNGO, S.B. **Adsorption of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  from 0,5M NaCl and major ion sea water on a mixture of  $\delta\text{-MnO}_2$  and amorphous  $\text{FeOOH}$ .** *Journal of Colloid Interface Science*, v. 284, 30-38, 2005.

TUZEN, M.; MELEK, E. e SOYLAK, M. **Celtek clay as sorbent for separation-preconcentration of metal ions from environmental samples.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, 597-603, 2006.

UNUABONAH E.I., OLU-OWOLABI, ADEBOWALE, K.O. e OFOMAJA, A.E. **Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 292, 202-211, 2007.

USGS-UNIDES STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries-Lead (2007).** Disponível em: [www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/](http://www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/). Acesso em 01/02/07.

VAGLENOV, A.; CREUS, A.; LALTCHEV, S.; PETKOVA, V.; PAVLOVA, S. e MARCOS, R. **Occupational Exposure to Lead and Induction of Genetic Damage.** *Environmental Health Perspectives*, v. 109, 295-298, 2001.

VIZCAYNO, C.; CASTELLO, R.; RANZ, I. e CALVO, B. **Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order.** *Thermochimica Acta*, v. 428, 173-183, 2005.

WHO- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality.** 2º edição. v. 2, 1-16, 1996.

WOWK, G.I.T.H. e MELO, V.F. **Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 9, 613-622, 2005.

YAVUZA, O.; ALTUNKAYNAKB, Y. e GUZEL, F. **Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite.** *Water Research*, v. 37, 948-852, 2003.

XU, Y.; BOONFUENG, T.; AXE, L; MAENG S. e TYSON, T. **Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, 28-40, 2006.

WILSON, I.R. e De SOUZA SANTOS, H. e De SOUZA SANTOS, P. **Caulins brasileiros: Alguns aspectos da geologia e da mineralogia,** *Cerâmica*, v. 44, 118-129, 1998.

ZHANG, X. e XU, Z. **The effect of microwave on preparation of kaolinite/dimethylsulfoxide composite during intercalation process.** *Materials Letters*, v. 61, 1478-1482, 2007.