



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LEONEL VINICIUS CONSTANTINO

CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA E HIDROTALCITA
CALCINADA E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA
SORÇÃO E DESSORÇÃO COM PRATA, SELÊNIO E
ANTIMÔNIO

LEONEL VINICIUS CONSTANTINO

CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA E HIDROTALCITA
CALCINADA E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA
SORÇÃO E DESSORÇÃO COM PRATA, SELÊNIO E
ANTIMÔNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos.

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Constantino, Leonel Vinicius .

Caracterização de bentonita e hidrotalcita calcinada e avaliação do comportamento da sorção e dessorção com prata, selênio e antimônio / Leonel Vinicius Constantino. - Londrina, 2017.
139 f. : il.

Orientador: Maria Josefa Santos.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.
Inclui bibliografia.

1. Química Inorgânica - Tese. 2. Química Ambiental - Tese. 3. Argilominerais - Tese. 4. Hidróxidos duplos lamelares - Tese. I. Santos, Maria Josefa . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

LEONEL VINICIUS CONSTANTINO

CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA E HIDROTALCITA
CALCINADA E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA
SORÇÃO E DESSORÇÃO COM PRATA, SELÊNIO E
ANTIMÔNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Josefa Santos
Universidade Estadual de Londrina - UEL
(Orientadora)

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 26 de maio de 2017.

*“Moldar a argila e ser de música a escultura.
Empreender a viagem dos sentidos sobre a
matéria. Descrever com lentidão a pureza das
formas. Eis a arte inicial do oleiro do caos.”*

Xavier Zarco

Agradecimentos

À minha orientadora Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe, pelos preciosos ensinamentos, paciência e compreensão demonstrada durante estes 4 anos.

Aos amigos de laboratório pela colaboração e árduo trabalho ao meu lado para a execução dos experimentos.

À minha família e amigos pessoais que estiveram comigo durante as minhas conquistas profissionais.

Aos professores que participaram da minha formação acadêmica ao longo de todos esses anos.

Ao CNPq, pela bolsa concedida e apoio financeiro, bem como à Universidade Estadual de Londrina pelo espaço físico concedido e ao programa de Doutorado Associado em Química UEL-UEPG-UNICENTRO pela oportunidade de formação.

CONSTANTINO, Leonel Vinicius. **Caracterização da bentonita e hidrotalcita calcinada e avaliação do comportamento de sorção e dessorção com prata, selênio e antimônio.** 139 p. Tese (Doutorado Associado em Química UEL-UEPG-UNICENTRO) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

À medida que novas tecnologias e produtos são desenvolvidos, aumentam os problemas associados à poluição ambiental. Entre os poluentes emergentes, a prata, o selênio e o antimônio são relevantes para o monitoramento ambiental, devido à alta toxicidade para organismos aquáticos e terrestres. Para isso, é necessária a busca por materiais de baixo custo, com alta capacidade de sorção de cátions e ânions. Portanto, este estudo explora a caracterização de duas bentonitas (BaVC-1 e SWy-2) e hidrotalcita calcinada, além do comportamento da sorção e dessorção com espécies de prata, selênio e antimônio. A bentonita BaVC-1 mostrou características desejáveis para a sorção de íons prata, como área de superfície específica alta e alta capacidade de troca de cátions, resultando em alta eficiência de sorção (>99%). A hidrotalcita calcinada mostrou alta eficiência de sorção para espécies de selênio e antimônio e baixa capacidade de mobilização para a fase líquida. Em geral, a competição de ânions na sorção de hidrotalcita calcinada indicou maior interferência do sulfato sobre as espécies de selênio e antimônio do que nitrato e fosfato. A caracterização físico-química e a modelagem matemática, foram utilizadas para prever o comportamento de sorção das espécies nos materiais. Os parâmetros dos modelos de sorção foram utilizados para prever a interação entre sorvatos e sorventes, além da viabilidade termodinâmica do processo, buscando estabelecer critérios de escolha para materiais de baixo custo e ambientalmente amigáveis.

Palavras-chave: adsorção, contaminantes inorgânicos emergentes, hidróxido duplo lamelar, montmorilonita, trocadores iônicos.

CONSTANTINO, Leonel Vinicius. **Characterization of bentonite and calcined hydrotalcite and evaluation of sorption and desorption behavior with silver, selenium and antimony.** 139 p. Tesis (Associated doctorate in Chemistry UEL-UEPG-UNICENTRO) - State University of Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

As new technologies and products have been developed, problems associated with environmental pollution are growing up. Among emerging pollutants, silver, selenium and antimony have been relevant for environmental monitoring, due to the high toxicity for aquatic and terrestrial organisms. For this, it is necessary to search for low-cost materials with high sorption capacity for contaminant ions. Therefore, this study explored the characterization of two bentonites (BaVC-1 and SWy-2) and a calcined hydrotalcite, besides sorption and desorption of silver, selenium and antimony species. BaVC-1 bentonite showed desirable characteristics for the silver ions sorption, as high specific surface area and high cation exchange capacity, resulting in high sorption efficiency (>99%). Calcined hydrotalcite showed high sorption efficiency for selenium and antimony species, and low mobilization capacity to the liquid phase. In general, anions competition on the calcined hydrotalcite sorption indicated sulfate higher interferer about selenium and antimony species than nitrate and phosphate. Physicochemical characterization and mathematical modeling were drawn up to predict that species sorption behavior on the materials. Parameters from sorption models were applied to predict the interaction between sorbates and sorbents, besides the feasibility thermodynamic of the process, seeking to establish criteria for choice of low-cost materials and environmental friendly.

Keywords: adsorption, inorganic emerging contaminants, ion exchangers, layered double hydroxide, montmorillonite.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Quadros

Lista de abreviaturas e siglas

1	Introdução	20
2	Revisão bibliográfica	22
2.1	Prata, Selênio, Antimônio e suas espécies	22
2.1.1	Prata	22
2.1.2	Selênio	23
2.1.3	Antimônio	25
2.2	Argilominerais	26
2.2.1	Bentonitas	29
2.3	Hidróxidos duplos lamelares	30
2.3.1	Hidrotalcita	30
3	Objetivos	35
3.1	Geral	35
3.2	Específicos	35
	Capítulo I – Caracterização dos materiais	36
4	Princípios e aplicações das principais técnicas de caracterização de materiais inorgânicos	37

4.1	Difratometria de raios X (DRX)	37
4.2	Análise Termogravimétrica (ATG)	38
4.3	Espectroscopia vibracional no Infravermelho (IV)	38
4.4	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)	39
4.5	Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)	40
4.6	Área superficial específica (ASE) e volume de poros (VP)	41
4.7	Espectroscopia de atenuação acústica (EAA)	43
5	Materiais e Métodos	44
5.1	Descrição dos sorventes	44
5.2	Tratamento prévio dos sorventes	44
5.2.1	Purificação e homoionização das bentonitas	44
5.2.2	Calcinação da hidrotalcita	45
5.3	Análises físico-químicas	45
5.3.1	pH	45
5.3.2	Análise Granulométrica	45
5.3.3	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	45
5.3.4	Ponto de Carga Zero	46
5.3.5	Quantificação dos elementos extraíveis a partir de uma solução ácida	47
5.4	Análises espectroscópicas, térmicas e de superfície	47
6	Resultados e Discussão	49
6.1	Caracterização físico-química dos materiais	49
6.2	DRX	53
6.3	ATG	54
6.4	IV	57
6.5	MEV e MET	58
6.6	FRX	61
6.7	EAA	61

7 Conclusão	64
Capítulo II – Modelagem matemática dos processos de Sorção e Dessorção	65
8 Fundamentos dos processos de Sorção e Dessorção	66
8.1 Aspectos históricos	67
8.2 Modelos matemáticos	70
8.3 Modelagem matemática aplicada à Química Ambiental	72
8.4 Ensaio de Competição de ânions sobre hidrotalcita	74
9 Materiais e métodos	75
9.1 Reagentes e Vidrarias	75
9.2 Ensaio de Sorção em batelada	75
9.3 Dessorção em batelada por diluição sequencial fracionada	76
9.4 Isotermas de sorção-dessorção	76
9.4.1 Fator de mobilização (<i>FM</i>)	78
9.5 Análise dos dados	78
10 Resultados e Discussão	79
10.1 Sorção de íons prata sobre as bentonitas BaVC-1 e SWy-2	79
10.2 Sorção de Se(IV) e Se (VI) sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato	83
10.3 Sorção de Sb(III) e Sb(V) sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato	89
11 Conclusão	94
Capítulo III – Caracterização pós-sorção dos materiais por FRX	95
12 Fundamentos da técnica de Fluorescência de raios X	96

13 Materiais e métodos	103
13.1 Análise dos dados	103
14 Resultados e Discussão	104
14.1 Caracterização das bentonitas pós-sorção com prata	104
14.2 Caracterização do HDL pós-sorção com selênio	104
14.3 Caracterização do HDL pós-sorção com antimônio	107
15 Conclusão	110
16 Considerações finais	111
Apêndices	113
Apêndice A – Caracterização dos materiais	114
Apêndice B – Dados suplementares referentes à sorção e dessorção	115
Apêndice C – Variação do pH na sorção e dessorção.	116
Referências	122

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de Pourbaix do selênio.	24
2.2	Diagrama de Pourbaix do antimônio.	26
2.3	Diagrama esquemático da especiação de Sb em função do pH.	26
2.4	Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica e octaédrica dos filossilicatos, respectivamente. Nos tetraedros, os círculos brancos representam oxigênios, os pretos representam Si^{4+} ou Al^{3+} . Nos octaedros, os círculos nos vértices representam oxigênios e hidroxilas e no interior Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}	27
2.5	Diagrama esquemático da estrutura da montmorilonita, principal argilomineral do grupo das esmectitas.	28
2.6	Representação do modelo de Stern, mostrando a distribuição dos íons em função da distância da superfície dos argilominerais.	29
2.7	Representação esquemática dos politipos de HDL.	32
2.8	Representação genérica da estrutura da hidrotalcita, intercalada por ânions carbonato e moléculas de água.	32
2.9	Representação esquemática do efeito de memória dos HDL.	33
2.10	Esquema comparativo das características da bentonita e da hidrotalcita.	34
6.1	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 de BaVC-1, SWy-2 e HTC para determinação da área superficial específica e tamanho de poros.	51
6.2	Classificação (a) das isotermas de adsorção de N_2 e (b) dos ciclos de histerese, de acordo com a IUPAC.	52
6.3	Difratogramas de raios X das bentonitas SWy-2 e BaVC-1, da hidrotalcita (HT) e hidrotalcita calcinada (HTC). As letras M, Q e C remetem-se aos minerais montmorilonita, quartzo e caulinita, respectivamente.	55
6.4	Curvas TG/DTG dos materiais (a) BaVC-1, (b) SWy-2 e (c) HT.	56
6.5	Espectros de absorção na região do infravermelho médio dos materiais BaVC-1, SWy-2, HT e HTC.	57

6.6	Imagens de MEV (à esquerda) e de MET (à direita) dos materiais - (a) BaVC-1 e (b) SWy-2.	59
6.7	Imagens de MEV (à esquerda) e de MET (à direita) dos materiais - (a) HT e (b) HTC.	60
6.8	Espectros de distribuição do tamanho de partículas dos materiais BaVC-1, SWy-2 e hidrotalcita calcinada (HTC).	63
8.1	Representação da complexação de esfera interna pelo K^+ e de esfera externa pelo Ca^{2+} hexacoordenado com os grupos siloxanos da montmorilonita.	68
8.2	Formas possíveis de isothermas de sorção; q_e é a concentração do sorvato na fase sólida e C_e a concentração do sorvato na fase líquida.	69
10.1	Isothermas de sorção-dessorção de íons prata nas bentonitas (a) BaVC-1 e (b) SWy-2. A curva em vermelho é a isoterma de sorção e em azul a isoterma de dessorção, ambas ajustadas com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich.	80
10.2	Comparação das capacidades máximas de sorção de íons prata sobre bentonitas em estudos realizados nos últimos 10 anos.	82
10.3	Isothermas de sorção-dessorção de selenito (à esquerda) e selenato (à direita) em competição com (a) nitrato, (b) sulfato e (c) fosfato. A curva em vermelho é a isoterma de sorção, ajustada com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich, e em azul a isoterma de dessorção, ajustada com o modelo de Langmuir.	84
10.4	Comparação da capacidade de sorção de selenito e selenato em Mg-Al-HDL.	86
10.5	Estruturas dos ânions envolvidos neste estudo e faixa de pH em que ocorrem as principais espécies de selênio, antimônio e dos ânions competidores.	89
10.6	Isothermas de sorção-dessorção de Sb(III) (à esquerda) e Sb(V) (à direita) em competição com (a) nitrato, (b) sulfato e (c) fosfato. A curva em vermelho é a isoterma de sorção, ajustada com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich, e em azul a isoterma de dessorção, ajustada com o modelo de Langmuir.	90
10.7	Comparação da capacidade de sorção de antimonito e antimonato por diversos sorventes.	92
12.1	Representação esquemática da configuração básica de um espectrômetro de EDXRF.	97
12.2	Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos do ferro.	99
12.3	Energia dos raios X – $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ em função do número atômico.	99

12.4	Rendimento da fluorescência das camadas K, L e M em função do número atômico.	100
12.5	Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata.	101
12.6	Representação esquemática das variáveis envolvidas na equação fundamental da fluorescência de raios X.	102
14.1	Espectros de EDXRF: (a) BaVC-1, (b) SWy-2, (c) soluções-padrão de prata em HNO ₃ (2%, m/m) CertiPUR [®] (MERCK, Alemanha), a partir da concentração de 1000 mg L ⁻¹ ; (d) bentonitas pós-sorção com Ag ⁺ 10 meq L ⁻¹	105
14.2	Espectros de EDXRF: (a) HT e HTC; (b) soluções-padrão de selênio a partir do SeO ₂ em HNO ₃ (2-3%) CertiPUR [®] (MERCK, Alemanha), a partir da concentração de 1000 mg L ⁻¹ ; HDL formados após a sorção com (c) selenito e (d) selenato 10 meq L ⁻¹	106
14.3	Espectros de EDXRF: (a) HT e HTC; (b) soluções-padrão de antimônio em HNO ₃ (2%, m/m) CertiPUR [®] (MERCK, Alemanha), a partir da concentração de 1000 mg L ⁻¹ ; HDL formados após a sorção com (c) antimonito e (d) antimonato 10 meq L ⁻¹	108
1	Curvas da variação do pH em função da força iônica do meio para determinação do PCZ - (a) BaVC-1; (b) SWy-2 e (c) HTC.	114
1	Variação do pH na sorção de íons prata nas bentonitas BaVC-1 e SWy-2 . . .	116
2	Variação do pH na dessorção de íons prata nas bentonitas (a) BaVC-1 e (b) SWy-2	117
3	Variação do pH na sorção das espécies de selênio em HTC	118
4	Variação do pH na dessorção das espécies de selênio em HTC	119
5	Variação do pH na sorção das espécies de antimônio em HTC	120
6	Variação do pH na dessorção das espécies de antimônio em HTC	121

Lista de Tabelas

6.1	Média(\pm desvio-padrão) dos valores referentes aos atributos físico-químicos das bentonitas BaVC-1, SWy-2 e hidrotalcita calcinada (HTC)	49
6.2	Composição química (% , m/m) da BaVC-1, SWy-2 e HTC por FRX.	61
10.1	Parâmetros ajustados das isotermas de sorção-dessorção de íons Ag^+ sobre as bentonitas BaVC-1 e SWy-2; coeficiente de determinação do modelo (R^2) e raiz quadrada do erro médio associado ao modelo ($RMSE$)	79
10.2	Fator de separação (R_{Li}); índice de histerese (IH), fator de mobilização (FM), capacidade máxima de sorção (b_1+b_2) e Energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}) para íons prata sobre as bentonitas BaVC-1 e SWy-2.	81
10.3	Parâmetros ajustados do modelo duplo de Langmuir-Freundlich para a sorção de selenato e selenito sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato; coeficiente de determinação do modelo (R^2); raiz quadrada do erro médio associado ao modelo ($RMSE$); e fator de mobilização (FM)	85
10.4	Fator de separação (R_L), Energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}) e capacidade máxima de sorção ($b_1 + b_2$, meq kg^{-1}) de selenito e selenato sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato	88
10.5	Raios iônicos de alguns ânions de acordo com David (2003) e Claude (2004) e suas respectivas geometrias espaciais segundo o modelo de repulsão dos pares de elétrons na camada de valência (VSEPR) e densidade de carga	88
10.6	Parâmetros ajustados do modelo duplo de Langmuir-Freundlich para a sorção de Sb(III) e Sb(V) sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato; coeficiente de determinação do modelo (R^2); raiz quadrada do erro médio associado ao modelo ($RMSE$); e fator de mobilização do sorvato (FM)	91
10.7	Fator de separação (R_L), Energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}) e capacidade máxima de sorção ($b_1 + b_2$, meq kg^{-1}) de Sb(III) e Sb(V) sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato	93
14.1	Intensidade de emissão de Se (média \pm desvio padrão, cps μA^{-1} , N=3) referente à sorção competitiva de selenito e selenato com nitrato, sulfato e fosfato.	106

- 14.2 Intensidade de emissão de Sb (média±desvio padrão, cps μA^{-1} , N=3) referente à sorção competitiva de antimonito e antimonato com nitrato, sulfato e fosfato. 108
- 1 Concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e sorvida (C_{sorb}) referentes à $C_{i,min} \approx 0.1$ meq L^{-1} – $C_{i,max} \approx 10.0$ meq L^{-1} ; coeficiente de distribuição (K_d) e eficiência de sorção (ES) de íons prata em BaVC-1 e SWy-2. 115
- 2 Concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e sorvida (C_{sorb}) referentes à $C_{i,min} \approx 0.1$ meq L^{-1} – $C_{i,max} \approx 10.0$ meq L^{-1} ; coeficiente de distribuição (K_d) e eficiência de sorção (ES) das espécies de Se em competição com nitrato, sulfato e fosfato. 115
- 3 Concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e sorvida (C_{sorb}) referentes à $C_{i,min} \approx 0.1$ meq L^{-1} – $C_{i,max} \approx 10.0$ meq L^{-1} ; coeficiente de distribuição (K_d) e eficiência de sorção (ES) das espécies de Sb em competição com nitrato, sulfato e fosfato. 115

Lista de Quadros

2.1	Fórmulas estruturais ideais da meia célula unitária dos principais argilomine- rais do grupo das esmectitas.	29
2.2	Nomes dos hidróxidos duplos lamelares quanto à composição e sistema crista- lino.	31
6.1	Bandas de absorção na região do infravermelho dos materiais BaVC-1, SWy-2, HT e HTC	57
9.1	Principais isotópos de prata (Ag), selênio (Se) e antimônio (Sb) e suas respec- tivas abundâncias relativas. Fonte: NC State University (2016)	76
14.1	Linhas de emissão e energias referentes à identificação de Ag, Se e Sb por EDXRF	104
14.2	Raios iônicos de alguns ânions e suas respectivas geometrias espaciais segundo o modelo de repulsão dos pares de elétrons na camada de valência (VSEPR) e densidade de carga.	107

Lista de abreviaturas e siglas

ICP-MS plasma indutivamente acoplado ao espectrômetro de massas

MEV ou SEM microscopia eletrônica de varredura

MET ou TEM microscopia eletrônica de transmissão

EDXRF espectrometria de fluorescência de raios X com detecção por energia dispersiva

FTIR espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier

TGA ou ATG análise termogravimétrica

DRX ou XRD difratometria de raios X

u.a unidades arbitrárias

cps contagem por segundo

BET Brunauer, Emmett e Teller

d espaçamento basal

p.a. Padrão analítico

HT hidrotalcita

HTC hidrotalcita calcinada

SWy-2 bentonita adquirida da *Source Clays Minerals Repository*

BaVC-1 bentonita adquirida da empresa Aligra Ltda (SP)

BJH Barret, Joyner e Halenda

Å ângstrom

HDL hidróxido duplo lamelar

1 Introdução

Um dos problemas mais sérios que afetam o ambiente atualmente é a poluição química de natureza inorgânica, decorrente de atividades antrópicas. A ausência de fiscalização e o despejo frequente de passivos ambientais contribuem para o aumento da concentração de espécies consideradas contaminantes em sistemas aquáticos.

A importância da preservação dos sistemas aquáticos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a concentração de contaminantes inorgânicos nestes ambientes, já que a poluição aquática provoca mudanças nas características das águas interferindo na sua qualidade e impossibilitando seu uso (FELLENBERG, 1980).

Com o desenvolvimento de métodos e técnicas mais sensíveis, algumas espécies químicas passaram a ser quantificadas em amostras ambientais para definição de normas e leis para o seu controle. Este é o caso dos contaminantes emergentes, que são espécies utilizadas há décadas, mas avaliadas e monitoradas apenas recentemente (PEDROSO, 2007; UNGUREANU et al., 2015).

Os contaminantes emergentes são provenientes de diversas classes de compostos com amplas aplicações, como os fármacos, produtos de beleza, produtos químicos industriais, hormônios e pesticidas (GHISELLI, 2006; FILHO; SANTOS; VIEIRA, 2007). Muitos compostos ainda não são considerados problemáticos pelo desconhecimento de seus efeitos nos diferentes compartimentos ambientais e em sistemas biológicos (BARCELO, 2003).

A maioria das espécies químicas potencialmente tóxicas não são biodegradáveis e persistem no ambiente, tendendo a se acumular nos sistemas biológicos, provocando distúrbios nos sistemas enzimáticos e impossibilitando a ocorrência natural do ciclo metabólico dos seres vivos (FRANCHI et al., 2004). Neste contexto, a prata, o selênio e o antimônio, destacam-se como importantes contaminantes inorgânicos emergentes.

A acentuada utilização da prata implica em sua descarga para o ambiente, representando risco para organismos aquáticos e terrestres, devido ao seu potencial tóxico (GORSUCH; KLAINE, 1998; PURCELL; PETERS, 1998). São relatados na literatura os diversos problemas ambientais causados pela contaminação por prata em rios, sedimentos, água e organismos aquáticos (GROSELL; NIELSEN; BIANCHINI, 2002; BENDASSOLLI et al., 2003).

Boa parte das categorias de resíduos sólidos e efluentes líquidos, são altamente enriquecidos com selênio, quando comparados à crosta terrestre e aos sistemas aquáticos (LEMLY, 2004). O selênio ocorre principalmente como Se(IV) e Se(VI) nas formas de selenito (SeO_3^{2-}) e selenato (SeO_4^{2-}), respectivamente. Selenato apresenta maior toxicidade que o selenito (LI; HU; HE, 2008).

As formas mais frequentes de antimônio no ambiente são Sb(III) e Sb(V), ocorrendo predominantemente como Sb(OH)_3 e Sb(OH)_6^- , respectivamente (FILLELA; BELZILE; CHEN, 2002; RIVAS; LÓPES-GARCIA; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, 2009). Sb(III) apresenta uma toxicidade dez vezes mais alta quando comparada a Sb(V) (MICHALSKI et al., 2012; ZHENG; OHATA; FURUTA, 2000). Este elemento é considerado um poluente prioritário pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos e pela União Européia (Council of the European Communities, 1976; EPA, 1982; EPA, 1999; ZHENG; OHATA; FURUTA, 2000; UNGUREANU et al., 2015)

Materiais sorventes são amplamente utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de ambientes aquáticos. No entanto, a viabilidade deste processo depende da disponibilidade de materiais, além de suas características como alta capacidade de troca iônica e elevada área superficial (ULIBARRI et al., 1995; ALI; EL-BISHTAWI, 1997; REED et al., 1997; COSTA; SCHNEIDER; RUBIO, 1999; BAILEY et al., 1999; SCHNEIDER; RUBIO, 1999; ZAFAR et al., 2002; TRIANTAFYLLIDIS et al., 2010; MA et al., 2012; UNGUREANU et al., 2015).

Diversos estudos têm reportado a utilização de diferentes sorventes para a sorção de contaminantes inorgânicos em ambientes aquáticos, de natureza catiônica e aniônica, como: quitosana (SALEHIZADEH; SHOJAOSADATI, 2003), zeólitas (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004), leveduras (FERREIRA et al., 2007), bactérias (NOURBAKHSH et al., 2002), carvão ativado (BUENO; CARVALHO, 2007), bagaço de cana de açúcar (JR et al., 2007), resíduos agroindustriais (GURGEL et al., 2008), compósitos (MULINARI et al., 2007), argilominerais (SCHLEGEL et al., 1999; AGUIAR; NOVAES, 2002; BOSCO et al., 2006; GALUNIN et al., 2009; NETO; NETO, 2009) e hidróxidos duplos lamelares (GOH; LIM; DONG, 2008; CUNHA et al., 2010; KAMEDA; NAKAMURA; YOSHIOKA, 2012; ISAACS-PAES et al., 2014).

Visando a remoção de contaminantes inorgânicos a partir de soluções aquosas, duas bentonitas foram caracterizadas para a sorção de íons prata, e uma hidrotalcita para as espécies de selênio e antimônio. Além disso, o comportamento sortivo e dessortivo das espécies de interesse nos materiais foi avaliado a partir da modelagem matemática associada à técnica de fluorescência de raios X.

Com este estudo, espera-se disponibilizar materiais com alto desempenho sortivo, e de baixo custo, para viabilizar a remoção de contaminantes inorgânicos de soluções aquosas, além de contribuir para o monitoramento ambiental de prata, selênio e antimônio em sistemas aquáticos por aplicação destes materiais em dispositivos de pré-concentração.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Prata, Selênio, Antimônio e suas espécies

2.1.1 Prata

A prata (Ag) é um elemento de ocorrência natural que foi descoberta a 4000 a.C. muito utilizado em jóias, moedas e utensílios domésticos. A partir do século XX, a maior parte da produção de Ag foi utilizada na indústria fotográfica, mas sua demanda também inclui outros setores e produtos como: pilhas, brasagem, soldagem, catalisadores e eletrônicos (KABATA-PENDIAS, 2011). Há um grande interesse na recuperação da prata do ambiente devido ao seu alto valor econômico e sua grande aplicabilidade em diversos setores da sociedade (BENDASSOLLI et al., 2003; GHAFAR; MOHAMED; ELWAKEEL, 2009).

A prata é comumente encontrada no estado de oxidação (1+), formando compostos relativamente insolúveis com haletos (Cl^- , Br^- , I^-), sulfatos (SO_4^{2-}) e sulfetos (S^{2-}), e complexos multialetos solúveis como AgCl_4^{3-} , na água do mar (JACOBSON et al., 2005). Ligantes inorgânicos como cloretos e bicarbonatos, e orgânicos como substâncias húmicas, diminuem a concentração de prata livre em águas superficiais (CAMPBELL, 1995).

A prata tem reconhecida ação biocida para muitos microorganismos. Acredita-se que a alta afinidade da prata com o enxofre ou fósforo, abundantes nas membranas celulares, é responsável pela sua propriedade antibacteriana (LANSDOWN, 2002). Mastsumure et al. (2003) propuseram que os íons Ag^+ , podem interagir com o fósforo no DNA, comprometendo sua replicação, ou se ligar a proteínas com enxofre inibindo sua função enzimática (MORONES et al., 2005).

Em ambientes marinhos, se a salinidade aumenta, o grau de sorção de prata diminui. Neste caso, a sorção é principal mecanismo que controla a dissolução da prata na água. Em alta salinidade, quase 80% da prata sorvida ao sedimento é dessorvida. Mas não ocorre dessorção quando a prata está associada ao fitoplâncton. No solo, a lixiviação da prata aumenta com o decréscimo do pH. Além disso, a prata sorve fortemente em óxidos de Mn, Fe e em argilominerais presentes nos solo. (HOWE; DOBSON, 2002).

A prata representa um sério problema em ambientes aquáticos. Sua toxicidade depende

basicamente da forma química. A prata iônica é rapidamente complexada e sorvida por materiais suspensos e dissolvidos presentes. O nitrato de prata é extremamente tóxico em ambientes marinhos, apresentando menor toxicidade aos peixes mas altamente letal aos invertebrados (WOOD et al., 1995).

As pessoas estão expostas diariamente a níveis muito baixos de prata devido ao uso de alguns medicamentos e/ou efeitos diretos e indiretos das atividades industriais. A Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, 2015) indica que a concentração de prata encontrada em água doce pode variar de 0,20 a 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A legislação brasileira estabelece 10 mg L^{-1} de prata como quantidade máxima permitida em água doce de classe tipo I, 50 mg L^{-1} de prata total em água doce de classe tipo III e 5 mg L^{-1} de prata total em águas salinas (BRASIL, 2005). No entanto, outras agências de proteção ambiental estabeleceram critérios mais rigorosos para a concentração de prata em águas doces, permitindo até 3,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (EPA, 1980; PASCALICCHIO, 2002; MARKARIAN, 2006).

2.1.2 Selênio

O selênio (Se) é um elemento essencial para plantas e animais, mas em elevadas concentrações pode se tornar tóxico. A faixa de concentração que distingue a essencialidade da toxicidade do selênio é muito estreita. A ingestão diária recomendada para adultos é de 55–70 μg , enquanto a ingestão de mais de 400 μg pode provocar efeitos tóxicos severos (VAITSMAN, 2001).

Compostos de selênio protegem as membranas celulares de danos oxidativos, catalisam reações de metabolismo intermediário e inibem a toxicidade de alguns metais como, Cd, Pb, Tl, Hg e Sn. O selênio é componente de algumas enzimas e proteínas com um papel antioxidante, que pode influenciar na produção de hormônios da tireóide (BERTOLINO et al., 2006).

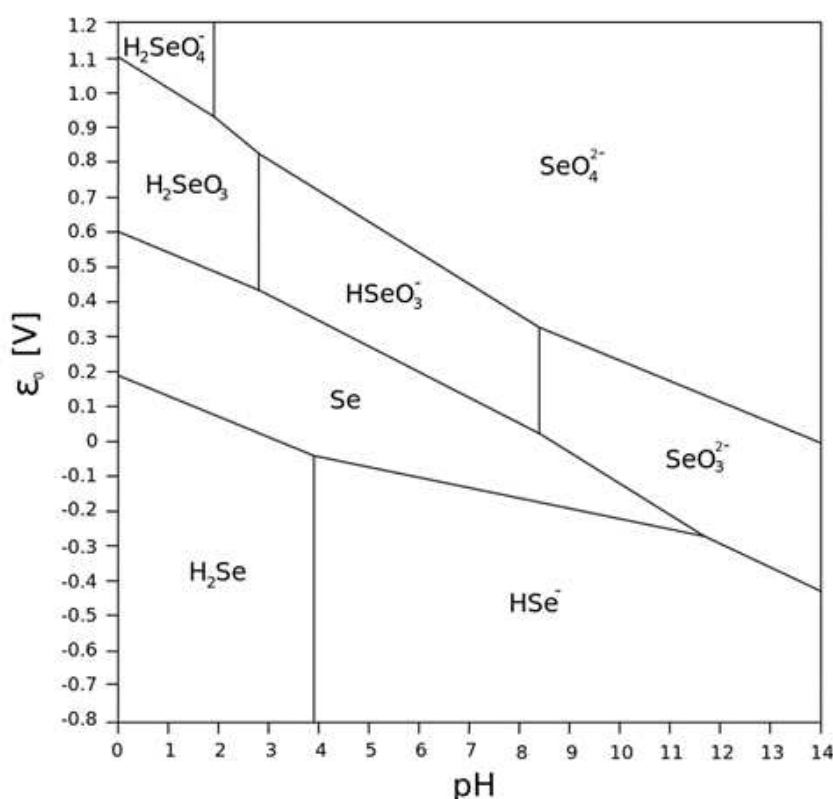
O selênio ocorre associado ao enxofre e ao telúrio em minérios de cobre e apresenta comportamento idêntico ao enxofre em propriedades, formas alotrópicas e reações. Além disso, este elemento contribui para a absorção da vitamina E pelo organismo, e interage com aminoácidos sulfurados, retardando o envelhecimento precoce e o endurecimento das artérias (BERTOLINO et al., 2006; RIZZO et al., 2007).

As fontes antrópicas de selênio são indústrias de metalurgia, pigmentos, borracha (em processo de vulcanização), fotografias, formulação de xampus anticaspas, óleos lubrificantes, combustão de carvão. A atividade de usinas termoelétricas também pode provocar o aumento de selênio em águas e sedimentos devido a utilização de carvão mineral e fundições de chumbo e zinco (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A toxicidade do selênio depende de suas espécies químicas e suas formas inorgânicas mais comuns e móveis no ambiente são selenito (SeO_3^{2-}) e selenato (SeO_4^{2-}). Apesar do selênio estar normalmente presente como selenito em águas superficiais, o selenato apresenta maior toxicidade (LI; HU; HE, 2008). Em sistemas biológicos, o selênio se liga a compostos orgânicos, formando selenoaminoácidos, selenoproteínas e seus derivados (BERTOLINO et al., 2006; MISSANA; ALONSO; GUTIÉRREZ, 2009).

O diagrama de Pourbaix do selênio, apresentado na Figura 2.1, indica as espécies de selênio termodinamicamente estáveis nos sistemas aquáticos em função do pH e do potencial redox.

Figura 2.1 – Diagrama de Pourbaix do selênio.



Fonte: Sandy e DiSante (2010).

Lemly (1999) sugeriu que o selênio em contato com o ecossistema aquático pode ser absorvido ou ingerido pelos organismos, podendo se ligar ao material particulado ou à superfície do sedimento, ou pode permanecer livre em solução.

O Se(IV) pode ocorrer principalmente nas formas HSeO_3^- ou SeO_3^{2-} dependendo do pH da solução, apresentando $\text{p}K_{a1}$ e $\text{p}K_{a2}$ de 2,6 e 8,4, respectivamente. A espécie Se(VI) ocorre predominantemente como selenato (SeO_4^{2-}) em pH acima de 1,7. (PEAK, 2006; SHRIVER; ATKINS; LANGFORD, 2010).

O Brasil estabelece $10 \mu\text{g L}^{-1}$ como limite máximo de selênio total em águas doces

classe I, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas doces classe III e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas salinas (BRASIL, 2005, 2011). A agência de proteção ambiental americana (EPA - *Environmental Protection Agency*) estabelece a concentração máxima de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de selênio em águas doces (EPA, 2014). A organização mundial da saúde (OMS) estabelece o limite de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ para água potável, e a União Européia (UE) preconiza a concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (SANTOS et al., 2015).

2.1.3 Antimônio

O antimônio (Sb) é um metal que possui uma variedade de estados de oxidação (3-, 0, 3+, 5+), mas no ambiente são frequentes as formas Sb(III) e Sb(V) (FILLELA; BELZILE; CHEN, 2002; RIVAS; LÓPES-GARCIA; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, 2009; WILSON et al., 2010). A espécie Sb(III) é mais tóxica que Sb(V) e ambas apresentam maior toxicidade que as formas orgânicas de antimônio (MICHALSKI et al., 2012; ZHENG; OHATA; FURUTA, 2000). A maior toxicidade do Sb(III) está relacionada à sua alta afinidade com enzimas contendo grupos sulfidrila, enquanto Sb(V) permanece livre no plasma e é facilmente excretado pelo organismo (SMICHOWSKI; MADRID; CAMARA, 1998; KRACHLER; EMONS; ZHENG, 2001; UNGUREANU et al., 2015).

De acordo com a agência de proteção ambiental dos EUA, o antimônio é considerado um contaminante prioritário (EPA, 1999). Sua ocorrência no ambiente se deve ao intemperismo de rochas e atividades antrópicas como o desenvolvimento de semicondutores, produtos retardantes de chama, baterias, metalurgia, entre outros (MICHALSKI et al., 2012).

As espécies Sb(III) e Sb(V) sofrem hidrólise facilmente em soluções aquosas. Este fato dificulta a estabilidade dos íons de antimônio em solução, exceto em meio fortemente ácido. Sb(III) pode ser estabilizado em sistemas aquáticos por ligantes orgânicos, por exemplo, o ácido tartárico (SUN; SHAN; NI, 1982) e a taxa de conversão de Sb(III) para Sb(V) também diminui com o pH (GEBEL, 1997; ZAKAZNOVA-IAKOVLEVA; SEWARD, 2000).

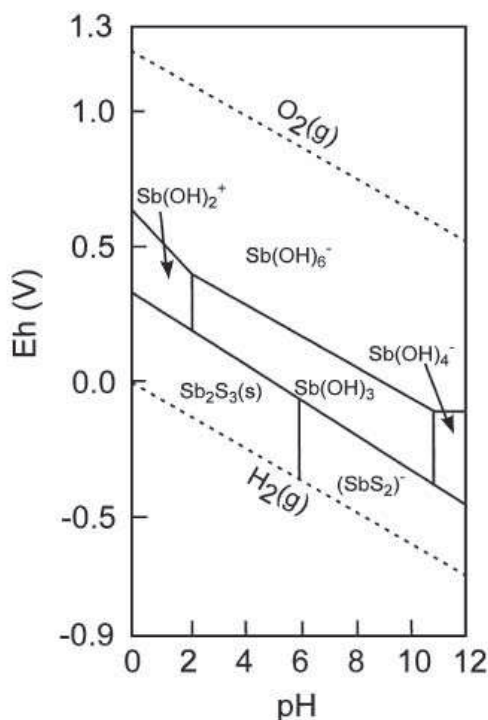
Em meio aquoso, na faixa de pH de 2,7 a 10,4, a espécie de Sb(V) predomina como íon antimonato, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, enquanto a forma Sb(III) ocorre como ácido antimonioso – $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ou antimonito – $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$, dependendo do pH (ZHENG; OHATA; FURUTA, 2000; FILLELA; BELZILE; CHEN, 2002; BUSCHMANN; SIGG, 2004; WATKINS et al., 2006; UNGUREANU et al., 2015).

O diagrama de Pourbaix do antimônio (Figura 2.2) mostra as suas espécies termodinamicamente estáveis, em função do pH e do potencial redox. Um diagrama esquemático resumido das espécies de antimônio em função do pH pode ser visualizado na Figura 2.3.

A união européia estabelece um limite máximo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb em águas superficiais (ZHENG; OHATA; FURUTA, 2000), enquanto o Brasil estabelece a concentração máxima de

$5 \mu\text{g L}^{-1}$, em águas doces de classe I (BRASIL, 2005, 2011). Concentrações de antimônio típicas em águas não poluídas são inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto nas proximidades de fontes antrópicas, as concentrações podem atingir até 100 vezes os níveis naturais (FILELLA; BELZIE; CHEN, 2002).

Figura 2.2 – Diagrama de Pourbaix do antimônio.



Fonte: Fillela, Belzile e Chen (2002).

Figura 2.3 – Diagrama esquemático da especiação de Sb em função do pH.

Sb(III)	Sb(OH)_2^+	$\text{H}_3\text{SbO}_3, \text{Sb(OH)}_3$	$\text{H}_2\text{SbO}_3^-, \text{Sb(OH)}_4^-$
Sb(V)	SbO_2^+	H_3SbO_4	$\text{H}_2\text{SbO}_4^-, \text{Sb(OH)}_6^-$
pH	2	2.7	10.4

Fonte: Kang et al. (2000), Ungureanu et al. (2015).

2.2 Argilominerais

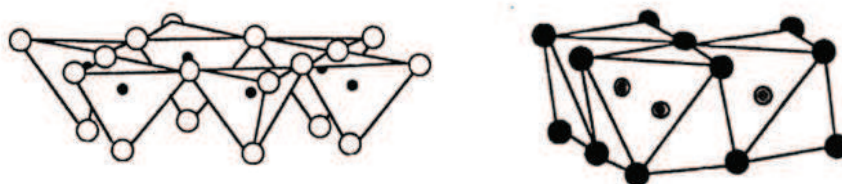
Argilominerais são comumente definidos como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. De modo geral, o termo “argila” refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a $2 \mu\text{m}$ e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares, quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. O termo “argilominerais” é usado especificamente para silicatos lamelares com alta afinidade com a água e grande plasticidade (SANTOS, 1992; BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Os diferentes grupos de argilominerais são definidos de acordo com o arranjo de suas folhas tetraédricas e octaédricas, formando lamelas 1:1, em que apenas uma folha tetraédrica de sílica está ligada a uma folha octaédrica de alumina, e 2:1, na qual uma folha octaédrica está localizada entre duas folhas tetraédricas (VELDE, 1992). A caulinita é o argilomineral 1:1 mais abundante, e a montmorilonita é do tipo 2:1 mais comum e tecnologicamente relevante (NETO; NETO, 2009).

As esmectitas são uma classe de argilominerais pertencente ao grupo dos flossilicatos, estruturado em camadas do tipo 2:1. Possuem carga superficial entre 0,2 e 0,6 por célula unitária, e apresentam capacidade de expansão do espaço interlamelar na presença de água (MOORE; REYNOLDS, 1989).

As folhas tetraédricas das esmectitas são formadas por Si-O com cantos compartilhados, onde cada tetraedro compartilha três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ para a folha, dispostas em lamelas paralelas de hábito monoclinico. As folhas octaédricas são compostas por cátions Al^{3+} ligados a ânions O^{2-} e OH^- , resultando em uma fórmula química efetiva de $\text{Al-O}(\text{OH})_2$, sendo que cada retículo elementar resulta da associação de duas camadas de tetraedros e uma camada de octaedros originando a estrutura do tipo 2:1, conforme apresentado no digrama esquemático da Figura 2.4 (CARLSON, 2004; FAHRENHOLTZ, 2008; NETO; NETO, 2009).

Figura 2.4 – Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica e octaédrica dos flossilicatos, respectivamente. Nos tetraedros, os círculos brancos representam oxigênios, os pretos representam Si^{4+} ou Al^{3+} . Nos octaedros, os círculos nos vértices representam oxigênios e hidroxilas e no interior Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} .



Fonte: Adaptado de Carlson (2004).

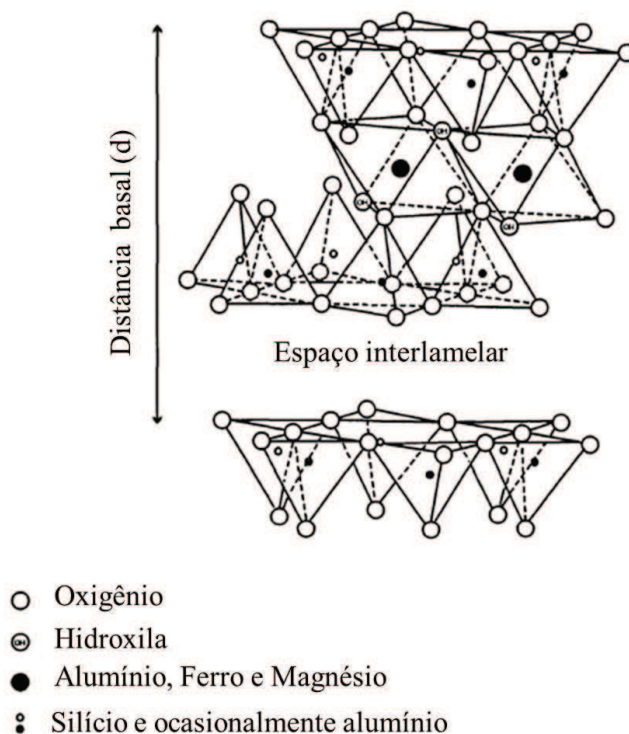
A estrutura das esmectitas é formada por camadas ou lamelas cristalinas nanométricas, empilhadas como um “baralho de cartas”. Essas camadas têm pouco menos que 1 nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio.

A ligação entre as folhas cristalinas octaédricas e tetraédricas é feita quando cada tetraedro Si-O compartilha um oxigênio com um Al-O-OH da folha octaédrica. As ligações químicas entre os átomos dentro de cada folha que formam as lamelas são fortes, do tipo covalente. Em contraste, as ligações entre as lamelas adjacentes são relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão

mecânica (NETO; NETO, 2009).

Montmorilonita, beidelita, nontronita, hectorita, sauconita e saponita, são representantes do grupo das esmectitas (Figura 2.5), distinguindo-se em função da ocupação dos sítios octaédricos. São classificadas em dioctaédricas quando 2/3 dos sítios são ocupados por cátions trivalentes, ou trioctaédricas quando ocupados por cátions divalentes (ARANHA et al., 2002).

Figura 2.5 – Diagrama esquemático da estrutura da montmorilonita, principal argilomineral do grupo das esmectitas.



Fonte: Adaptado de Carlson (2004).

A unidade estrutural ou cela unitária das esmectitas pode ser expressa como: $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para as dioctaédricas, e $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para as trioctaédricas. Os minerais naturais pertencentes a este grupo diferem de sua composição, devido a substituições isomórficas e aos cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar, conforme apresentado no Quadro 2.1.

A substituição isomórfica origina a carga negativa na superfície dos argilominerais, e juntamente com as ligações rompidas nas extremidades da estrutura, justificam a intercalação por cátions no espaço interlamelar (LAGALY, 1981; FONSECA et al., 2005).

Entende-se por substituição isomórfica a substituição, parcial ou total, dos cátions nas folhas tetraédricas e nas folhas octaédricas. O Si^{4+} tetraédrico é substituído por Al^{3+} , e o Al^{3+} octaédrico por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ ou Zn^{2+} (GOMES, 1988).

A hidratação dos cátions interlamelares dos argilominerais causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das esmectitas, e isto promove sua expansão pelo aumento

Quadro 2.1 – Fórmulas estruturais ideais da meia célula unitária dos principais argilominerais do grupo das esmectitas.

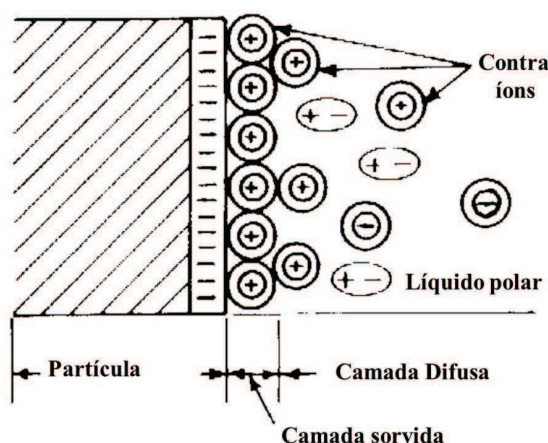
Tipo de esmectita	Nome do argilomineral	Fórmula ideal
Dioctaédrica	Beidelita	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{0,33}[\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}][\text{Al}_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$
	Montmorilonita	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{0,33}[(\text{Si}, \text{Al})_4][(\text{Al}, \text{Mg})_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$
	Nontronita	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{0,33}[(\text{Si}, \text{Al})_4][(\text{Fe}(\text{III}), \text{Al})_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$
Trioctaédrica	Hectorita	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{0,33}[\text{Si}_4][(\text{Mg}_{2,67}\text{Li}_{0,33})]\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$
	Saponita	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{0,33}[\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}][(\text{Mg}, \text{Fe}(\text{II}))_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2.4\text{H}_2\text{O}$
	Sauconita	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{0,33}[\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}][\text{Zn}_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2.4\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Gaines (1997).

das distâncias interlamelares. Esta expansão é maior quando as lamelas são intercaladas pelo íon sódio, devido seu maior raio de hidratação, justificando a maior capacidade expansiva da montmorilonita sódica quando comparada à cálcica (NETO; NETO, 2009).

Ao redor da superfície de um argilomineral pode se formar uma dupla camada iônica, conhecida como dupla camada é o de Stern. Nesta camada, os íons são sorvidos na superfície do material formando uma camada difusa de íons, na qual a concentração de cátions diminui e a de ânions aumenta na solução, à medida que se afasta da partícula (UEHARA; GILLMAN, 1981; ALLEONI; CAMARGO, 1994). Neste modelo, assume-se que existem duas camadas: uma mais próxima à superfície chamada de camada de Stern, representada pelos íons sorvidos, e outra composta por outros íons, formando uma camada difusa, conforme mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Representação do modelo de Stern, mostrando a distribuição dos íons em função da distância da superfície dos argilominerais.



Fonte: Adaptado de Dias e Blanco (2010).

2.2.1 Bentonitas

As bentonitas são conhecidas há centenas de anos e receberam essa denominação devido à localização do primeiro depósito comercial, em Fort Benton no estado de Wyoming (EUA).

Originada da desvitrificação e alteração química das cinzas vulcânicas, a bentonita é uma argila plástica e coloidal, constituída predominantemente por montmorilonita e outros minerais como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, clorita, caulinita, mica e ilita (GRIM, 1968; DARLEY; GRAY, 1988; GALAN, 2006; CAGLAR et al., 2009).

As bentonitas são utilizadas em inúmeras aplicações industriais, agrícolas e ambientais. São interessantes devido à sua capacidade de expansão, capacidade de hidratação, troca catiônica e alta área superficial, e por isso, têm sido utilizadas na sorção de espécies consideradas poluentes ambientais (MURRAY, 1999; DONAT et al., 2005; ZHAO et al., 2008). Além disso, algumas bentonitas provenientes dos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte superam a capacidade de resistência mecânica, comparadas às bentonitas de Wyoming (USA) (SANTOS, 1975).

As reservas nacionais de bentonita são de 31 milhões de toneladas. O estado do Paraná concentra 48,2% do total, a Paraíba 24,5%, São Paulo 17,9% e a Bahia 9,4%. Apesar das maiores reservas de bentonitas no Paraná, a Paraíba é o principal estado produtor de bentonita no Brasil, com destaque para o município de Boa Vista. Outro importante produtor nacional é Vitória da Conquista, localizada no sul do estado da Bahia (ALVES, 2013).

A capacidade de troca catiônica das montmorilonitas é considerada alta e pode variar de 400 a 1500 meq kg⁻¹ (GOMES, 1988; SANTOS, 1992; MAO; THOMAS, 1993; NEUMANN et al., 2000; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007; SARTORI et al., 2011). Outra característica importante das montmorilonitas está relacionada ao processo de expansão lamelar, partindo de 9,5 Å e podendo chegar a 40 Å, como resultado da intercalação por íons hidratados (VELDE, 1992).

2.3 Hidróxidos duplos lamelares

Os Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são hidróxidos metálicos mistos que tem fórmula geral $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos di e trivalentes, e A^{n-} é o ânion de valência n , e x é um valor entre 0,2 e 0,33. A estrutura cristalina destes compostos consiste em camadas carregadas positivamente e uma região interlamelar negativa composta de ânions e moléculas de água, conforme apresentado no Quadro 6.1.

2.3.1 Hidrotalcita

A hidrotalcita é a espécie mais comum e comercialmente relevante de HDL (LAZARIDIS; KARAPANTSIOS; GEORGANTAS, 2003). Sua estrutura é baseada na brucita – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, com substituição parcial do Mg^{2+} por Al^{3+} , no centro do octaedro e tendo nos vértices ânions hidroxila. Os octaedros são unidos pelas arestas, e mantidas coesas por forças de Van der

Quadro 2.2 – Nomes dos hidróxidos duplos lamelares quanto à composição e sistema cristalino.

M ²⁺	M ³⁺	A ^{m-}	Romboédrico (3R)	Hexagonal(2H)
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Manasita
Mg	Al	OH ⁻	Meixnerita	—
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Mg	Fe	Cl ⁻	Iowaita	—
Mg	Mn	CO ₃ ²⁻	Desautelsita	—
Mg, Fe	Al	Cl ⁻	Cloromagalumita	—
Ca	Al	OH ⁻	—	Hidrocalumita
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	Eardliyita	Tacovita
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesita	—
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honesita	—

Fonte: Crepaldi e Valim (1998), Conceição e Pergher (2007).

Walls e ligações de hidrogênio (CARLINO, 1997).

A estrutura da hidrotalcita possui íons carbonato e moléculas de água intercalados entre as lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. no entanto, outros ânions podem ocupar esse espaço interlamelar (BELLOTTO et al., 1996; CONCEIÇÃO; PERGHER, 2007).

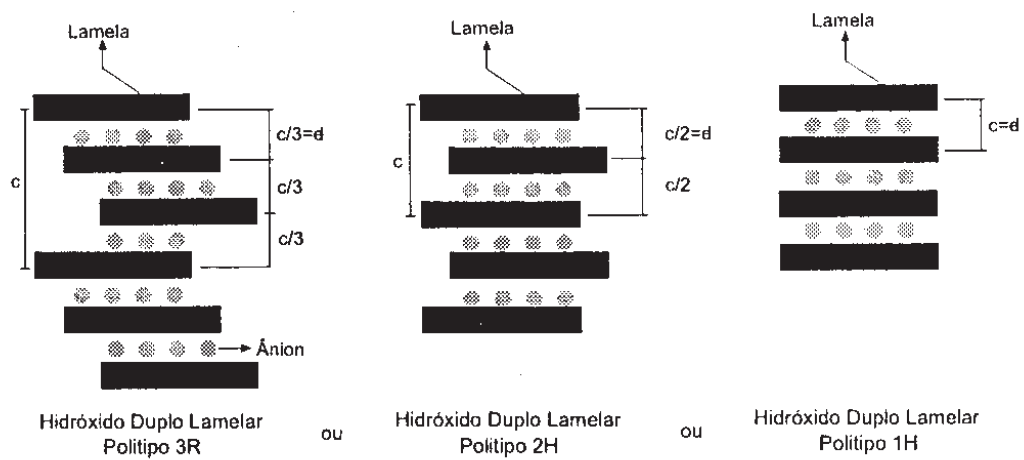
Os HDL podem ser classificados em três tipos, de acordo com o tipo de simetria do sistema cristalino, resultando na diferença do empilhamento das lamelas. O primeiro tipo é característico do sistema romboédrico, considerando o parâmetro c da célula unitária três vezes o espaçamento basal d , pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}m$ de notação 3R, que é caso da hidrotalcita. Um outro tipo é relativo ao sistema hexagonal, e pertence ao grupo espacial $P6_3mmc$ de notação 2H, admitindo c o dobro espaçamento basal d . Existe uma terceira sequência de empilhamento mas pouco frequente, também pertencente ao sistema hexagonal, designada pela notação 1H (CREPALDI; VALIM, 1998; RODRIGUES, 2007). A esses diferentes arranjos e simetria de um mesmo material, dá-se o nome de politipo (BAILEY, 1977). A Figura 2.7 ilustra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H.

Nos HDL ocorre a substituição do cátion divalente pelo trivalente, resultando no predomínio de cargas positivas. Para a estabilização da estrutura é necessária a intercalação de ânions (Figura 2.8). A síntese HDL teve início com Feitknecht em 1933, a partir da reação de precipitação controlada de sais metálicos em meio alcalino (RODRIGUES, 2007).

Uma das propriedade mais interessantes dos HDL é o “efeito de memória”, relacionada à capacidade de regeneração da estrutura original dos materiais em meio aquoso, após sua decomposição térmica (REICHLE, 1986; CREPALDI et al., 2002; BASTIANI et al., 2004).

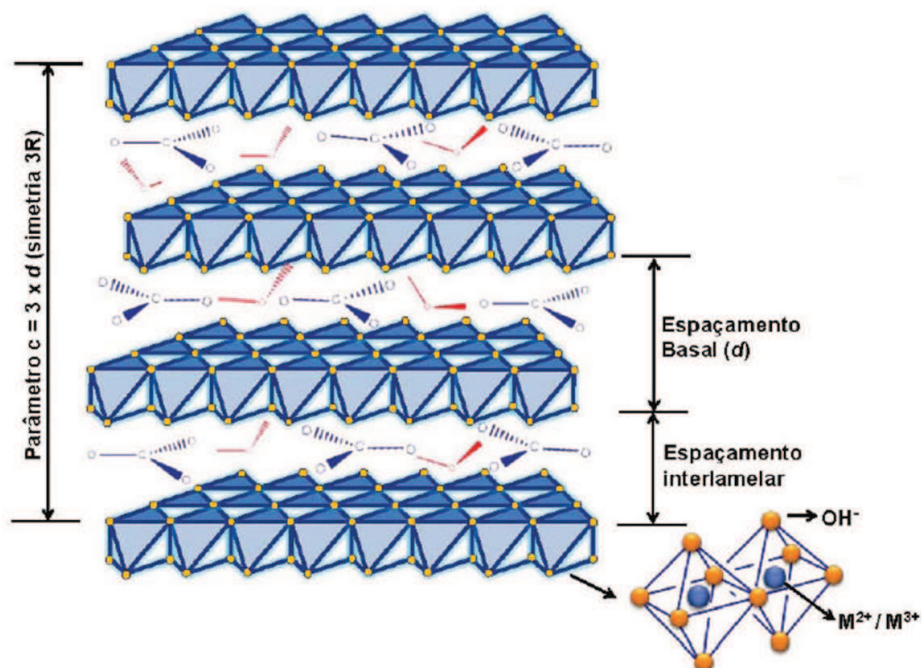
A decomposição térmica (ou calcinação) do HDL resulta em um óxido misto que quando reidratado, recupera a estrutura de hidróxido e permite a intercalação por outros ânions

Figura 2.7 – Representando esquemática dos politipos de HDL.



Fonte: Crepaldi e Valim (1998).

Figura 2.8 – Representação genérica da estrutura da hidrotalcita, intercalada por ânions carbonato e moléculas de água.

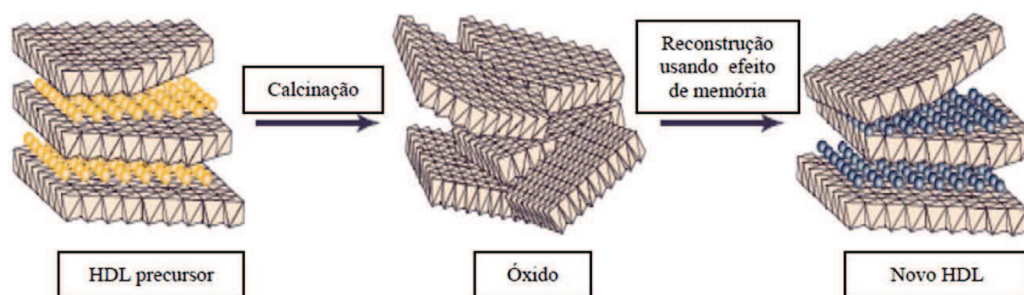


Fonte: Cunha et al. (2010).

(RODRIGUES, 2007), conforme observado na Figura 2.9. Este processo de regeneração resulta no aumento do pH do meio. Além disso, a calcinação do HDL provoca a desidroxilação e decarbonatação, aumentando a capacidade de troca de ânions, a área superficial específica e o volume de poros do material (TAYLOR, 1973; MIYATA, 1975, 1980; CHATELET et al., 1996).

A decomposição da hidrotalcita é reversível se a temperatura de calcinação for inferior a 600°C, resultando no óxido misto de fórmula $Mg_{(1-x)}Al_xO_{(1+\frac{x}{2})}$ (MIYATA, 1980; SATO; WAKABAYASHI; SHIMADA, 1986).

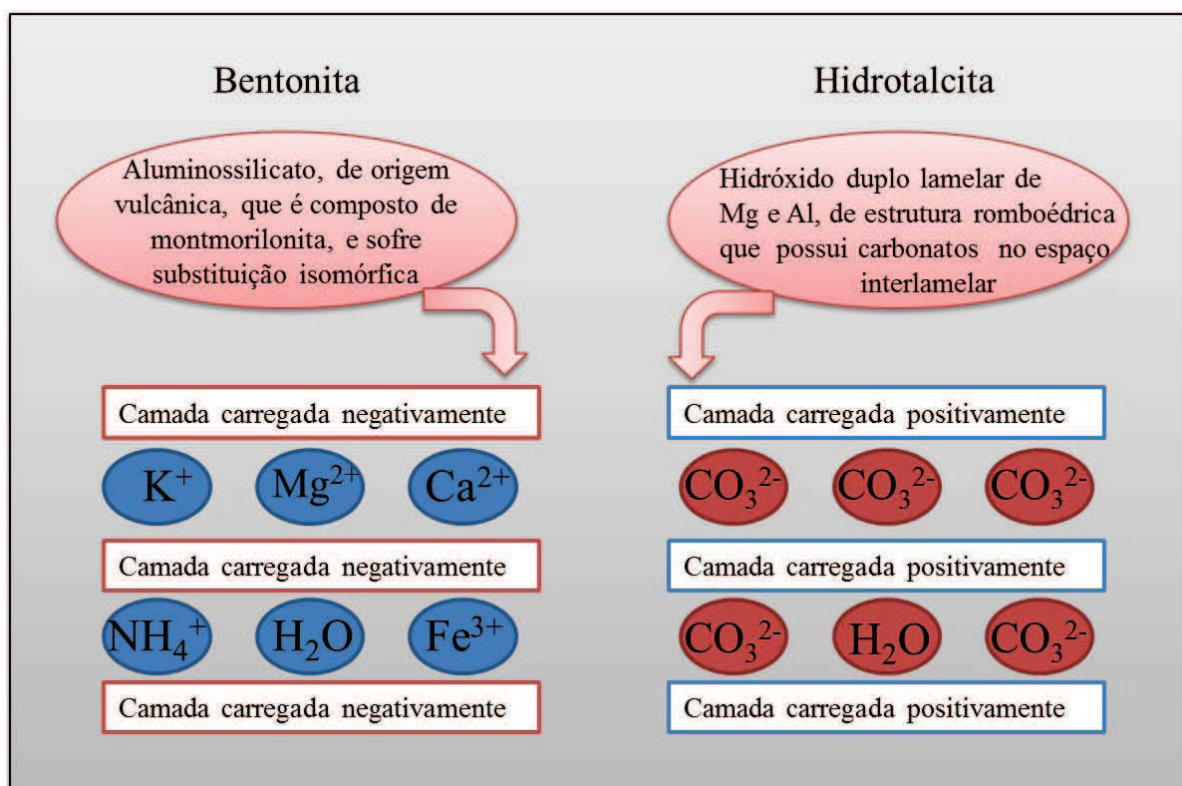
Figura 2.9 – Representação esquemática do efeito de memória dos HDL.



Fonte: Rodrigues (2007).

Os HDL são amplamente estudados devido seu potencial de aplicação em diversas áreas da química. As suas propriedades mais interessantes são a elevada área superficial e alta capacidade de troca aniônica, quando comparadas a resinas de troca aniônica, constituindo-se uma das principais classes de trocadores de ânions. Recentemente, tem-se investigado o desempenho dos HDL no processo de remoção de contaminantes de ambientes aquáticos (CHATELET et al., 1996; LI et al., 2006; GOH; LIM; DONG, 2008).

A Figura 2.10, mostra uma representação comparativa das estruturas da bentonita e hidrotalcita, em relação à sua constituição estrutural e composição de íons interlamelares.

Figura 2.10 – Esquema comparativo das características da bentonita e da hidrotalcita.

3 Objetivos

3.1 Geral

Determinar e avaliar as características físico-químicas, sortivas e dessortivas de bentonitas e de hidrotalcita calcinada para posterior aplicação em monitoramento ambiental de contaminantes catiônicos e aniônicos como prata, selênio e antimônio em sistemas aquáticos.

3.2 Específicos

- Caracterizar os materiais quanto às suas propriedades físico-químicas;
- Modelar matematicamente os processos de sorção e dessorção dos materiais em relação às espécies de interesse;
- Aplicar a técnica de fluorescência de raios X na identificação dos elementos de interesse após ensaios de sorção;

Capítulo I – Caracterização dos materiais

4 Princípios e aplicações das principais técnicas de caracterização de materiais inorgânicos

4.1 Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é a ferramenta mais importante na determinação de estruturas cristalinas. O equipamento utilizado é composto de uma fonte de raios X, a partir das radiações da camada K do cobre (Cu K α).

A determinação da estrutura cristalina de um sólido através da análise por difração de raios X é feita a partir da identificação dos planos reticulares dos sólidos. Quando a radiação atinge o cristal, mais especificamente uma determinada família de planos com determinada orientação, a radiação será sucessivamente espalhada pela estrutura periódica desta família de planos. Entretanto, o caminho percorrido pela radiação não será o mesmo.

Como o comprimento de onda da radiação usada é da ordem das distâncias entre planos (d), a diferença do caminho percorrido pode coincidir com o valor do comprimento de onda. Quando isso acontece, tem-se uma interferência construtiva e um máximo de difração. A obtenção da interferência construtiva está relacionada com o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra. William Bragg estabeleceu uma relação matemática entre o valor da distância interplanar (d) e o ângulo θ de incidência da radiação sobre a família de planos, conhecida como equação de Bragg, apresentada na Equação (4.1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

na qual n é um número inteiro que representa uma família de planos, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (no caso de utilizar o cobre, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$), d é a distância entre os planos do cristal e θ é o ângulo de incidência da radiação sobre o plano, que será igual ao ângulo de reflexão no caso de um máximo de difração.

Como resultado da análise por difração de raios X, obtém-se um gráfico com registro da intensidade da radiação de todos os ângulos de análise, sendo que para os ângulos cuja condição de Bragg é satisfeita, são registrado picos conhecido como difratogramas, com valores para o ângulo 2θ no eixo das abscissas, e de intensidade no eixo das ordenadas (número de contagem por segundo).

A interpretação de um difratograma consiste na identificação dos planos cristalográficos correspondentes a cristais que constituem uma amostra, relacionados com um tipo de sistema cristalino específico, permitindo identificar a composição mineralógica do material (BENVENUTTI, 2003).

4.2 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica é útil para avaliar a estabilidade térmica de um dado material, e fundamenta-se na determinação quantitativa de variações de massa em uma amostra em atmosfera controlada, em função do aumento da temperatura, geralmente a uma velocidade constante (EWING, 1988).

Os resultados são apresentados sob a forma de uma curva termogravimétrica, também chamada de termograma, na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura e do tempo. Como essas curvas são quantitativas pode-se estimar o grau de hidratação, perdas de compostos instáveis termicamente, além de identificar as possíveis mudanças de fases característico da natureza de cada material (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

4.3 Espectroscopia vibracional no Infravermelho (IV)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica muito importante na identificação molecular que baseia-se na propriedade de determinadas moléculas absorverem radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, que compreende as radiações com comprimento de onda na faixa de 0,78 a 2,5 μm . Quando absorvida pela amostra, essa energia converte-se em energia vibracional e rotacional da molécula, dando origem a um espectro de vibração-rotação na forma de uma série de bandas (STUART; GEORGE B. MLCNTYRE, 1998).

As posições das bandas no espectro infravermelho são expressas por meio do número de onda ($1/\lambda$), dado em cm^{-1} , com intensidade em Transmitância (T) ou Absorvância (A).

As vibrações moleculares podem ocorrer por estiramentos axiais e deformações angulares. A vibração de estiramento axial corresponde ao movimento ao longo do eixo de ligação, enquanto a deformação angular corresponde a variações de ângulos das ligações. O espectro vibracional molecular pode ser observado no infravermelho sempre que as vibrações resulta-

rem na variação do momento dipolar da molécula. Apenas nessa condição, o campo elétrico da radiação pode interagir com a molécula.

4.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica é uma técnica que pode fornecer informações sobre a morfologia e tamanho das partículas de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (WATT, 1997; MANNHEIMER, 2002).

No caso da microscopia eletrônica de varredura, uma característica importante da técnica é a visualização tridimensional das amostras, no qual a imagem é gerada a partir da varredura da superfície de uma amostra sólida por um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons finamente colimados e focalizados por lentes condensadoras, acelerados a partir de altas tensões.

O processo de obtenção da imagem consiste no deslocamento do feixe de elétrons sobre uma superfície em linha reta (direção x), que retorna à posição inicial e desloca-se para baixo (direção y). Esse processo é repetido até que uma área desejada da superfície xy tenha sido totalmente coberta. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z) e armazenado em um computador pelos elétrons refletidos da superfície da amostra (denominados de secundários ou retroespalhados) e coletados por detectores, nos quais o sinal é finalmente convertido em imagens (pixels) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Os elétrons primários resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50 eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Os elétrons secundários possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Esses elétrons com energia próxima à dos elétrons primários, sofrem espalhamento elástico e formam a maior parte da imagem (WATT, 1997). O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, principal modo de formação de imagem no microscópio eletrônico de varredura.

A técnica tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios X, permitindo determinar a composição química da amostra. Por meio da captação da radiação emitida pela amostra característicos de cada elemento,

resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons (GOLDSTEIN; NEWBURY, 1992).

Atualmente, quase todos os microscópios eletrônicos de varredura são equipados com detectores de raios X, sendo que a maioria deles faz uso do detector de energia dispersiva (EDX ou EDS) (MANNHEIMER, 2002).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) também pode ser aplicada para a caracterização de materiais, já que permite não só visualizar a morfologia como também permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros. Acoplado com as técnicas espectroscópicas de dispersão de energia característica como EDS e de perda de energia de elétrons (EELS), a técnica de MET apresenta-se como um instrumento poderoso para determinação estrutural com alta resolução espacial (MEEK, 1976). Este instrumento usa elétrons como fonte de iluminação devido a seu pequeno comprimento de onda, o qual é inversamente proporcional a energia do feixe incidente na amostra, permitindo assim, observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica (BOZZOLA; RUSSEL, 1999).

4.5 Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)

A Fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra, bem como, estabelecer a concentração em que cada elemento se encontra presente na amostra (PRANGE, 1993).

Na espectrometria de Fluorescência de raios X uma fonte de radiação de elevada energia provoca a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia, ele a absorve, promovendo elétrons a níveis mais energéticos (SIMABUCO; FILHO, 1994). O resultado desse fenômeno é a emissão de energia na forma de fluorescência, característica do elemento presentes na amostra. Este sinal é processado por um analisador multicanal (MCA) que produz um espectro digital acumulado, usado posteriormente para obtenção de dados analíticos (REUS, 1991; NAGATA, 2001).

A Fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF - *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*), teve seu início dez anos após o aparecimento da Fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF - *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*), que consiste na análise por dispersão de comprimento de onda e o sinal emitido pela amostra é dirigido para um monocromador de rede de difração.

A EDXRF trata-se de uma técnica instrumental, multielementar e simultânea baseada nas intensidades de radiação de raios X, emitidos pelos elementos que constituem a amos-

tra (ALEXANDRE; BUENO, 2006). A técnica EDXRF, embora não alcance limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas de espectrometria de absorção e de emissão atômica, possui grandes vantagens como o baixo custo de análise e rapidez das análises (NAGATA, 2001; PATACA; BORTOLETO; BUENO, 2005). Com base no banco de dados, contido no *software* do equipamento, atribui-se para cada energia de emissão (em keV) a presença de um dado elemento. É uma técnica versátil, não-destrutiva, exige pouco ou nenhum preparo da amostra e pode ser aplicada em amostras sólidas e líquidas.

Dentre as variações da espectrometria de Fluorescência de raios X, destacam-se a detecção por reflexão total (TRXRF – *Total Reflection X-ray Fluorescence*), possuindo vantagens como menores quantidades de amostras (na ordem de 5 μL) além de alcançar menores valores de limites de detecção em relação à EDXRF e à microfluorescência de raios X ($\mu\text{-XRF}$). Nestas variações da técnica, normalmente se utiliza outras fontes de raios X como Mo e Ag (SILVA; FILHO; APPOLONI, 2013).

4.6 Área superficial específica (ASE) e volume de poros (VP)

A determinação da área superficial específica de um sólido por unidade de massa, determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller), consiste na determinação do volume de gás adsorvido em uma monocamada, a partir da isoterma, obtida a partir da temperatura de ebulição do gás. Essa isoterma relaciona a quantidade do gás adsorvido, em equilíbrio com sua pressão de vapor ou concentração na fase gasosa (EMMET; BRUNAUER; LOVE, 1938; BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938).

O método BET considera o equilíbrio estabelecido entre a fase gasosa e a fase adsorvida, a qual conduz a uma distribuição de partes da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero a infinito, sendo essa distribuição uma função da pressão em equilíbrio. Admite-se que formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorvato líquido sobre a superfície. O gás mais utilizado para essa determinação é o N_2 , além do Ar e do He (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

O modelo de adsorção de BET considera que:

- em cada camada, a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção;
- o calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação;
- quando $P=P_0$ o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas é infinito

A partir dessas premissas, chega-se então na equação BET, mostrada na Equação (4.2).

$$\frac{P}{n(P_0-P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{P}{P_0} \quad (4.2)$$

Na qual,

P = pressão de equilíbrio

P_0 = pressão de saturação ou pressão de vapor do adsorvato

n = quantidade do gás adsorvido (em mol)

n_m = quantidade do gás adsorvido em uma monocamada (em mol)

$C = \exp[(E_2-E_1)/RT]$

E_2 = energia de adsorção a partir da 2^a camada

E_1 = energia de adsorção a partir da 1^a camada

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

O método BET consiste em encontrar o termo n_m , a partir da isoterma determinada experimentalmente (THOMMES et al., 2015).

O gráfico de $\frac{P}{n(P_0-P)}$ em função de $\frac{P}{P_0}$ resulta em uma reta. A partir dos valores dos coeficientes linear $a = 1/n_m C$ e angular $b = (C-1)/n_m C$ da reta, a área superficial específica pode ser obtida pela Equação (4.3)

$$S_{BET} = \frac{1}{a+b} N a_m \quad (4.3)$$

Na qual, S_{BET} = área superficial, N = número de Avogadro e $a_m(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$, a área da molécula.

A técnica de determinação da área superficial específica por adsorção de nitrogênio (N_2) também pode ser aplicada para estimar a distribuição de tamanho e volume de poros. Para isto, os dados são tratados pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda), que utiliza a equação de Kelvin para a condensação capilar, considerando que os poros são capilares (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951). A Equação (4.4) apresenta a função para determinação do volume de poros pelo método BJH (THOMMES et al., 2015).

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_{molar} \cos \theta}{RT r_m} \quad (4.4)$$

Na qual, P = pressão, P_0 = pressão de vapor do adsorvato, γ = tensão superficial do líquido, V_{molar} = volume molar do adsorvato, R = constante universal dos gases, T = temperatura absoluta, θ = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada e r_m = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

As medidas são feitas nas curvas de dessorção. Isto porque a evaporação ocorre a uma pressão mais baixa que a condensação. O valor mínimo de diâmetro de poro em que se pode considerar condensação capilar pelo equilíbrio $N_{2(liq)} / N_{2(gas)}$ é de cerca de 10 Å com um limite máximo de 250 Å (THOMMES et al., 2015).

4.7 Espectroscopia de atenuação acústica (EAA)

A técnica de espectroscopia de atenuação acústica é comumente utilizada para medir a distribuição do diâmetro de partículas com tamanho entre 5 nm e 100 μm , em solução aquosa ou suspensão (DUKIN; GOETZ; HAMLET, 1996; TEBBUTT; CHALLIS, 1996). Essa técnica, conhecida como análise do tamanho aerodinâmico de partícula (*APS-Aerodynamic Particle Sizer*), utiliza uma fonte de ultrassom e registra medidas de atenuação acústica (dB cm^{-1}) em função da frequência do som no intervalo de 1 a 100 MHz. Simultaneamente à determinação do tamanho do diâmetro também são medidos: pH, condutividade, temperatura e densidade da suspensão (EPSTEIN; CARHART, 1953; ALLEGRA; HAWLEY, 1972; TEMPKIN, 1998).

O equipamento determina o potencial zeta a partir da combinação de ondas acústicas geradas pela aplicação de uma campo elétrico ao redor das partículas em suspensão. O instrumento também pode medir o tamanho das partículas pela análise da atenuação da onda acústica em um intervalo de frequência (O'BRIEN; CANNON; ROWLANDS, 1995).

Os parâmetros referentes às partículas da amostra e o solvente são utilizados pelo programa do equipamento para calcular o tamanho de partículas em suspensão, a partir da atenuação acústica. Os valores das propriedades físicas fundamentais do soluto e do solvente que devem ser inseridos no programa são: densidade, calor específico, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica.

A distribuição do tamanho das partículas tem influência direta sobre as propriedades dos materiais, como: taxa de reatividade ou de dissolução – estabilidade em suspensão, textura, viscosidade, densidade da solução e porosidade.

5 Materiais e Métodos

5.1 Descrição dos sorventes

- Bentonita BaVC-1, proveniente da região de Vitória da Conquista-Ba, cedida pela empresa Aligra Ltda de Taubaté-SP e comercializada sob o nome de “Argila verde”;
 $(\text{Ca}_{0,10}\text{K}_{0,22})[\text{Si}_{2,92}\text{Al}_{1,08}][\text{AlFe(III)}_{0,83}\text{Mg}_{0,25}\text{Ti}_{0,16}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2^*$
 *Calculada a partir dos resultados da espectrometria de fluorescência de raios X, seguindo a metodologia descrita por Ross e Hendricks (1945) e Essington (2004).
- Bentonita SWy-2 (90–100% de montmorilonita e 5–10% de quartzo), proveniente de Crook, Wyoming (EUA) e adquirida da *Source Clays Minerals Repository* (EUA);
 $(\text{Ca}_{0,06}\text{Na}_{0,16}\text{K}_{0,025})[\text{Si}_{3,99}\text{Al}_{0,01}][\text{Al}_{1,505}\text{Fe(III)}_{0,205}\text{Mn}_{0,005}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
 (PRAUS; TURICOVÁ; KLEMENTOVÁ, 2009; ESSINGTON, 2004)
- Hidrotalcita sintética, adquirida da Sigma-Aldrich.
 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

5.2 Tratamento prévio dos sorventes

Por se tratar de materiais naturais, as bentonitas foram padronizadas por processos de purificação, para retirada de carbonato e matéria orgânica, e homoionização sódica, para promover máxima expansão do espaço interlamelar das montmorilonitas. A hidrotalcita foi calcinada para promover o “efeito de memória”.

A seguir, são descritos os métodos de tratamento das bentonitas e da hidrotalcita.

5.2.1 Purificação e homoionização das bentonitas

Os métodos descritos a seguir são adaptações de Guerra (2006) e Camargo et al. (2009).

As bentonitas foram purificadas utilizando uma solução tampão de acetato de sódio com ácido acético 1 mol L⁻¹ pH 5,0, para a retirada de carbonatos e, em seguida, tratadas com peróxido de hidrogênio 30% (v/v) para retirada de matéria orgânica. Após a purificação, as amostras foram lavadas com água deionizada.

A homoionização sódica das bentonitas foi realizada por meio da saturação das amostras com solução de NaNO_3 1 mol L^{-1} por 16 horas, na proporção de 1:10 (m/v) (ANJOS et al., 2014). A suspensão foi centrifugada e o sólido foi seco a 50°C . Posteriormente, as bentonitas foram tamizadas em malha de 250 *mesh*, obtendo-se tamanhos de partículas menores que $63 \mu\text{m}$, e mantidas em dessecador.

5.2.2 Calcinação da hidrotalcita

A hidrotalcita (HT) foi calcinada seguindo as condições adotadas por Li et al. (2006), mantendo em forno mufla a 500°C por 4 horas, condição que promove uma maior área superficial do material (DOUSOVA et al., 2003; LIM et al., 2009). Após o resfriamento, a hidrotalcita calcinada (HTC) foi mantida em dessecador.

5.3 Análises físico-químicas

Os métodos descritos foram baseados em Embrapa (1997) e Camargo et al. (2009).

5.3.1 pH

A leitura do pH foi realizada na suspensão contendo os materiais e água ultrapurificada em sistema Milli-Q[®], na proporção 1:2,5 (m/v).

5.3.2 Análise Granulométrica

A análise granulométrica é geralmente aplicada em solos e permite a quantificação de areia, silte e argila nas amostras. Nesse estudo, utilizou-se o método da Pipeta, que baseia-se na velocidade de queda das partículas que compõem o material. Para isto, fixa-se o tempo para o deslocamento vertical na suspensão do material em água, após a adição de um dispersante químico como, por exemplo, solução de NaOH 1 mol L^{-1} . Um volume da suspensão foi pipetado e a massa determinada, referente à fração argila. A fração de areia foi separada por tamização, seca em estufa e, posteriormente, determinada a sua massa para obtenção da respectiva quantidade. O silte é obtido por diferença das outras frações em relação à amostra original.

5.3.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) é definida como sendo a soma total dos cátions retidos na superfície coloidal de um dado material, permitindo estimar o número de sítios

sortivos presentes nas bentonitas envolvidas neste estudo.

De acordo com Botelho (2006), cerca de 80% da CTC das esmectitas se devem às cargas resultantes da substituição isomórfica na estrutura cristalina, enquanto 20% se devem às cargas produzidas por quebra de ligações nas extremidades da estrutura.

Os cátions trocáveis presentes nas amostras podem ser removidos por soluções salinas de potássio, amônio, cálcio, bário e soluções de ácidos e, posteriormente, quantificados por métodos volumétricos e instrumentais. As espécies de maior relevância nos solos e, conseqüentemente, para os argilominerais, são: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ e Al^{3+} em que a CTC efetiva é dada pelo somatório das concentrações dos íons trocáveis (CAMARGO et al., 2009).

Para a determinação de Ca^{2+} e Mg^{2+} , foram pesadas 7,5 g das amostras e extraídas com 150 mL de solução de KCl 1 mol L^{-1} , por 24 horas. Após o equilíbrio, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e a quantificação foi realizada por titulação complexométrica. A quantificação de H^+ + Al^{3+} também foi realizada por titulometria.

Para a quantificação de Na^+ e K^+ , foi feita extração dos íons com 100 mL de solução de HCl 0,05 mol L^{-1} , utilizando 5,0 g das amostras, e agitou-se por 24 horas. O sobrenadante foi então retirado e analisado em fotômetro de chama.

5.3.4 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ) é o pH na qual as cargas superficiais sobre um dado material são neutralizadas, em que a diferença entre o quantidade de H^+ e de OH^- é constante com a variação da concentração salina do meio (SPOSITO, 1984). Esta é uma característica eletroquímica de grande importância para o comportamento dos materiais como solo, pois o balanço de cargas eletroquímicas interfere diretamente no comportamento das argilas, afetando propriedades como floculação, dispersão, sorção, troca catiônica, dentre outras (GARCIA et al., 2003).

Quando o pH do material apresenta valor abaixo do PCZ, as cargas elétricas positivas predominam nos sítios de interação, o que favorece a sorção de ânions, enquanto valores de pH acima do PCZ indica predominância de cargas elétricas negativas, favorecendo a sorção de cátions (MEURER, 2000).

Neste estudo, o PCZ foi determinado pela intersecção de duas ou mais curvas de titulação, obtidas a partir de soluções com diferentes forças iônicas, adicionados diferentes volumes de ácido e base (ALLEONI; CAMARGO, 1993). Para isto, foram necessários 45 tubos falcon de 50 mL contendo 4,0 g de amostra, ordenados em três filas (I, II e III) e numerados de 1 a 15. Foram adicionados 10 mL de solução de KCl 0,2 mol L^{-1} em cada tubo da fila I, 0,02 mol L^{-1} aos tubos da fila II e 0,002 mol L^{-1} aos tubos da fila III, resultando em grupos com

forças iônicas diferentes.

Nos tubos numerados de 1 a 7 adicionou-se HCl 0,01 mol L⁻¹, enquanto nos tubos de 9 a 15 adicionou-se NaOH 0,01 mol L⁻¹. Nos tubos de número 8, não houve adição de ácido ou base.

A cada um dos tubos foi adicionada água, de modo que o volume final de cada tubo completasse 20 mL. Os tubos foram mantidos a temperatura ambiente, e foram agitados duas vezes ao dia, por 4 dias. Após este período, o pH foi determinado em cada tubo, permitindo plotar três curvas para cada força iônica, e determinar ponto de intersecção que é o PCZ.

5.3.5 Quantificação dos elementos extraíveis a partir de uma solução ácida

Para a extração dos elementos presentes previamente nos materiais foi agitado 1,00 g de amostra com 10 mL de HNO₃ 1 mol L⁻¹, em triplicata, por 24 horas e temperatura de 20°C. Posteriormente, os sobrenadantes foram coletados, filtrados e analisados em ICP-MS (ANJOS et al., 2014).

5.4 Análises espectroscópicas, térmicas e de superfície

A análise por DRX foi realizada em um espectrômetro da PANalytical (X'PertPROMPD) radiação CuK α , instalado no Laboratório de raios X (LARX), usando o programa X'Pert HighScore, fazendo-se uso do método do pó. Foram utilizadas tensão 40 kV, corrente 30 mA, intervalo de varredura de 2 a 80° e passo angular de 0,030° e tempo de contagem de 2 segundos.

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento da Shimadzu[©] modelo TGA-50, instalado no Laboratório de Espectroscopia (LABESPEC), variando a temperatura de 25 a 1000°C para as bentonitas, 25 a 900°C para laponita e 25 a 600°C para a hidrotalcita, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ em atmosfera de ar.

Para realizar as análises de IV foram utilizadas pastilhas de KBr, contendo cerca de 1% de amostra. O material foi moído e homogeneizado e então prepararam-se pastilhas finas que, posteriormente, foram levadas a um espectrômetro Shimadzu[©] modelo IR Prestige-21, instalado no LABESPEC. As leituras foram realizadas em 4000-400 cm⁻¹ e resolução de 2 cm⁻¹ com 20 varreduras.

Para a Microscopia eletrônica de Varredura, as amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro e analisadas em microscópio FEIQuanta 200. Para a microscopia

eletrônica de transmissão (FEI Tecnai 12), foi utilizado 10 μL de suspensão 2% (m/v) do material em etanol puro, após ultrassonicar por 1 hora e, posteriormente, colocado em uma tela de cobre recoberta com Formvar. Ambos os equipamentos estão instalados no laboratório de Microscopia eletrônica e de Microanálise (LMEM).

A composição das amostras por EDXRF foi determinada por um espectrômetro Shimadzu EDX-720 com tubo de Rh e detector de silício dopado com lítio – Si(Li), instalado no LARX. Os materiais foram colocados em porta-amostras de polietileno suportadas em um filme fino de poliéster (Chemplex, Palm City, USA). As medidas foram realizadas em dois canais: Ti–U usando 50kV, 13 μA e Na–Sc usando 15 kV, 202 μA , com tempo de análise de 100 segundos, fenda de colimação de 10 mm, atmosfera de vácuo e modo de aquisição quali-quantitativo – “*easy system group*”.

As áreas superficiais específicas e volume de poros dos materiais deste estudo foram determinadas por isotermas de adsorção de N_2 a 77K, utilizando o equipamento Quantachrome instruments[©], modelo NOVA 1200e, instalado no Departamento de Química da UEL. As amostras foram secas previamente a 110°C por 21 horas.

O diâmetro médio das partículas das amostras foi determinado em um espectrômetro APS-100 (Matec Applied Science, Northborough, USA), instalado no LABESPEC, utilizando suspensões de 2% (m/v) dos materiais em água destilada.

6 Resultados e Discussão

6.1 Caracterização físico-química dos materiais

A Tabela 6.1 apresenta os resultados referentes aos atributos físico-químicos dos materiais estudados.

Tabela 6.1 – Média(\pm desvio-padrão) dos valores referentes aos atributos físico-químicos das bentonitas BaVC-1, SWy-2 e hidrotalcita calcinada (HTC)

Atributos	BaVC-1	SWy-2	HTC
Granulometria		(%)	
Areia (0,05 - 2 mm)	21	20	—
Silte (0,002 - 0,05 mm)	20	7	—
Argila (< 0,002 mm)	59	73	—
pH	8,0 \pm 0,3	9,9 \pm 0,2	11,5 \pm 0,5
pH no ponto de carga zero ⁽¹⁾	7,2	8,9	12,2
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	109 \pm 2,1	86,8 \pm 1,3	301 \pm 1,9 ⁽²⁾
Diâmetro de poros (nm)	189 \pm 3	188 \pm 3	169 \pm 4
Diâmetro médio das partículas ⁽³⁾ (μ m)	0,467 \pm 0,03	3,31 \pm 0,05	0,574 \pm 0,06
Capacidade de troca catiônica (meq kg ⁻¹)	782,0 \pm 9,8	904,0 \pm 7,3	—

⁽¹⁾As curvas para determinação do ponto de carga zero se encontram na Figura 1 do Apêndice A ; ⁽²⁾Para o material antes da calcinação (HT) o valor foi de 80,3 \pm 2,0 m² g⁻¹; ⁽³⁾ Obtidos a partir da espectroscopia de atenuação acústica.

Os valores de pH em água das bentonitas são maiores que os respectivos valores de PCZ, indicando que a superfície é carregada negativamente, enquanto para hidrotalcita calcinada, o PCZ foi maior que o pH do material em suspensão aquosa, indicando predomínio de cargas positivas na superfície do material. Além disso, o formato das curvas titulométricas para determinação do PCZ seguem um padrão similar para as bentonitas, com as curvas iniciando em valores de pH menores para valores maiores, ao contrário do que foi observado para a hidrotalcita calcinada. Araujo et al. (2013) estudando uma bentonita natural da Paraíba para a sorção de Zn²⁺ encontraram um PCZ de 6,0, enquanto Kim (2003) encontrou o valor de 8,0. No entanto, um valor menor de PCZ foi encontrado por Mekhamer (2010) estudando uma bentonita saudita (PCZ=3,0). Na revisão feita por Kosmulski (2009) há reportado o PCZ de diversos materiais, além de citar algumas montmorilonitas que apresentaram valores similares ao deste estudo, como em trabalhos realizados por Balomenou et al. (2008) e por Rozalén, Brady e Huertas (2009), que encontraram valores de 9,4 para uma bentonita grega e 7.6–8.1 para uma bentonita espanhola, respectivamente.

Para HTC, Li et al. (2006) encontraram PCZ de 11,6 para HTC, enquanto para HT, o mesmo autor encontrou PCZ de 11,8. Han et al. (1998) cita que os valores de PCZ para HDL podem variar de 12,0–12,5.

Portanto, os valores de PCZ deste estudo foram próximos ao encontrado por outros autores, utilizando materiais similares.

Os valores de CTC para as duas bentonitas foram similares e consistentes com os valores usualmente encontrados para montmorilonitas, podendo variar de 60 a 150 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (600 a 1500 meq kg^{-1}) (SPOSITO, 1984; ESSINGTON, 2004; SPOSITO, 2008). Praus, Turicová e Valaskova (2008) estudaram uma bentonita da mesma procedência que a SWy-2 (Wyoming, EUA), e verificaram uma capacidade de troca catiônica de 700 meq kg^{-1} , similar ao encontrado para a bentonita BaVC-1 e menor do que a obtida para SWy-2. O alto valor de CTC do material SWy-2 pode ser atribuído ao maior teor da fração argila, onde ocorrem predominantemente as reações de superfície.

Infelizmente, não foi possível discutir a capacidade de troca aniônica para a HTC, devido à ausência de metodologia confiável para uma estimativa precisa. No entanto, Chatelet et al. (1996) encontrou uma capacidade de troca aniônica de 2100 meq kg^{-1} para hidrotalcita, após calcinação a 450°C por 18 horas. Alguns autores reportaram que a capacidade de troca aniônica dos hidróxidos duplos lamelares pode variar de 2000–3000 meq kg^{-1} (BISH, 1980; CAVANI; TRIFIR; VACCARI, 1991; VACCARI, 1998).

Os valores de área superficial específica (ASE) e tamanho de poros foram maiores para BaVC-1 quando comparados aos da SWy-2. Praus, Turicová e Valaskova (2008) encontraram ASE de até 112 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para uma bentonita de Wyoming, enquanto Geyikçi e Buyukgungor (2013) ao caracterizar uma bentonita turca, encontraram 73,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Desta forma, os valores de ASE do presente estudo estão em acordo com outras pesquisas envolvendo bentonitas.

Para a hidrotalcita calcinada a área superficial foi de 300,3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, com volume de poros de 16,91 Å. De acordo com Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999), o material apresenta alta ASE, uma vez que o valor supera 100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Para a hidrotalcita, o valor encontrado foi similar ao obtido por Triantafyllidis et al. (2010), de 83 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, e dentro do intervalo de variação proposto por Crepaldi e Valim (1998), podendo variar de 50 a 80 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os materiais: BaVC-1, SWy-2, e HTC são apresentadas na Figura 6.1. Praus, Turicová e Valaskova (2008) encontraram um comportamento isotérmico similar ao das bentonitas deste estudo. De acordo com a IUPAC, estas apresentaram formatos típicos de isoterma de adsorção do tipo IIb e ciclo de histerese do tipo H3, mostradas na Figura 6.2 (SING et al., 1985; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Figura 6.1 – Isotermas de adsorção-desorção de N₂ de BaVC-1, SWy-2 e HTC para determinação da área superficial específica e tamanho de poros.

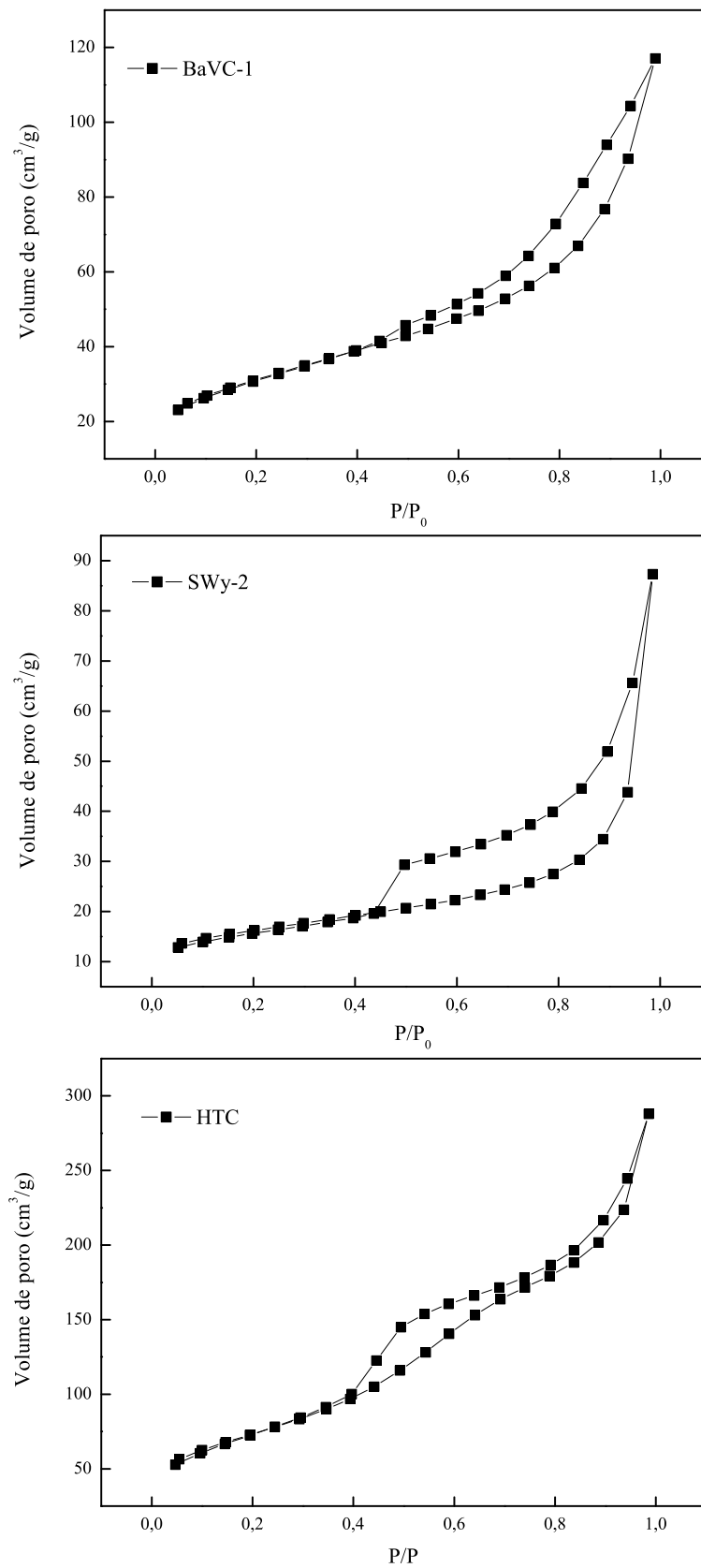
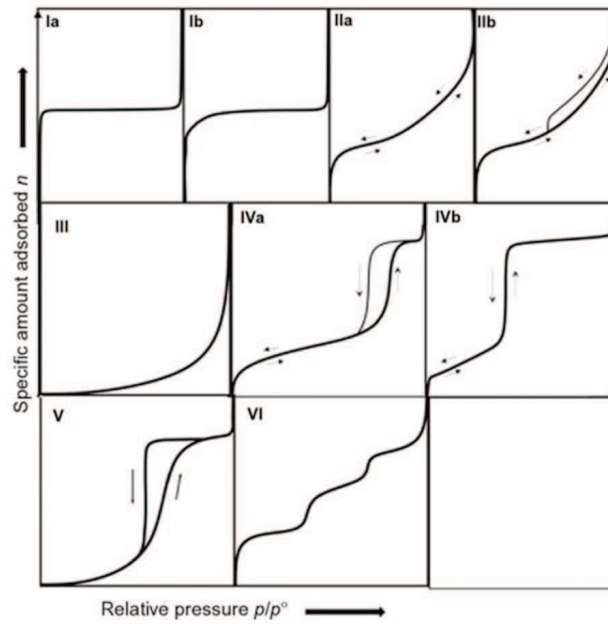
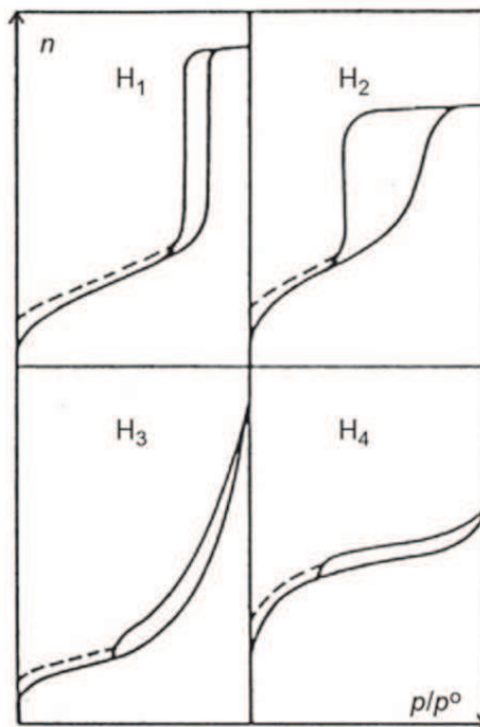


Figura 6.2 – Classificação (a) das isotermas de adsorção de N_2 e (b) dos ciclo de histerese, de acordo com a IUPAC.



(a)



(b)

Fonte: Sing et al. (1985), Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999) e Thommes et al. (2015).

A forma da isoterma do tipo II, à baixas pressões, é côncava em relação ao eixo da pressão relativa (p/p_0), aumenta de forma linear se tornando convexa, formando uma camada adsorvida cuja espessura é progressivamente aumentada com o aumento da pressão. Este tipo de isoterma é característica de sorventes macroporosos. O formato desta isoterma é característico de agregados não rígidos de partículas em forma de placas. Além disso, o ciclo de histerese do tipo H3 está relacionado com poros do tipo fenda e a grupos de poros em placas paralelas, como é o caso dos argilominerais e hidróxidos duplos lamelares (SING et al., 1985; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Em relação ao tamanho de poros, a IUPAC classifica-os em: microporos (< 2 nm), mesoporos (2–50 nm) e macroporos (> 50 nm) (SING et al., 1985). O tamanho de poro das bentonitas e da HTC (ver Tabela 6.1) indicou se tratar de materiais macroporosos. No entanto, em um estudo similar a este, Praus, Turicová e Valaskova (2008) verificaram o predomínio de micro- e mesoporos na bentonita estudada.

6.2 DRX

Os difratogramas das bentonitas e da hidrotalcita antes e após a calcinação são mostrados na Figura 6.3.

Os picos em 5,95, 19,78, 34,97, 42,51 e 61,92° no difratograma da SWy-2 estão relacionados à montmorilonita com espaçamento basal de 15,0 Å. Geyikçi e Buyukgungor (2013) observaram um padrão de picos similar ao deste estudo, investigando uma bentonita turca, além de também constatar a presença de caulinita e quartzo. A semelhança cristalina entre BaVC-1 e uma montmorilonita de espaçamento basal de 22 Å foi verificada nos picos em 19,81, 35,03 e 62,09°. Além do pico característico do quartzo em 26,7°, também foi verificada a presença de caulinita na amostra de BaVC-1, pelos picos em 12,21 e 24,97°. Considerando a espessura da camada de 9,6 Å para argilominerais do tipo 2:1 (GUERRA, 2006), foi possível calcular o tamanho do espaço interlamelar, de 5,4 Å para SWy-2 e de 11,9 Å para BaVC-1.

Para a hidrotalcita, os planos (003), (006) e (012) confirmaram a simetria romboédrica do HDL. O espaçamento basal encontrado foi de 7,59 Å, que corresponde à soma da espessura lamelar e do espaço interlamelar, atingindo até 7,8 Å (STUART; GEORGE B. MLCNTYRE, 1998; VELU et al., 1999; ARCO et al., 2007). O parâmetro c encontrado correspondente à altura da célula unitária, em que $c = 3 \times d(003) = 22,77$ Å, e os parâmetros a e b correspondem à distância entre os cátions na camada do tipo brucita; $a = b = 2 \times d(110) = 3,04$ Å, no qual $d(110) = 1,52$ Å. Desta forma, foi possível calcular o espaço interlamelar da hidrotalcita: $7,59 - 3,04 = 4,55$ Å, valor próximo de 4,8 Å relatado por Goh, Lim e Dong (2008).

O difratograma da HTC apresenta os picos relacionados aos óxidos de magnésio e alumínio,

resultando também na perda de cristalinidade, caracterizada pelo alargamento do pico e diminuição da intensidade relativa (CHATELET et al., 1996; LI et al., 2006). Este padrão de picos também foi encontrado por Triantafyllidis et al. (2010), verificando a presença de MgO periclásio.

6.3 ATG

Os termogramas (TG) das bentonitas e da hidrotalcita e suas respectivas derivadas (DTG) são apresentados na Figura 6.4. Em ambas as bentonitas, o primeiro pico em torno de 50°C corresponde à perda de água livre sobre a superfície do material, podendo ocorrer entre 25 e 100°C (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013). Em ambas as amostras, a perda de hidroxilas estruturais e liberação de água por condensação foram confirmadas pelos picos em 600–700°C.

De acordo com Foldvári (2011), a desidroxilação de montmorilonitas consideradas “anormais”, ocorre em duas etapas, com é o caso da BaVC-1, podendo ser observados dois picos em 550 e 650°C. Este comportamento está relacionado com a diferente composição do cátion no sítio octaédrico e da origem do mineral, bem como da distribuição do cátions na estrutura. Além disso, considera-se também a isomeria cis e trans das hidroxilas coordenadas aos íons intercalantes, na qual a configuração cis de hidroxilas é mais estável e a trans caracterizada por temperaturas mais baixas para desidroxilação.

Os TG mostraram uma perda de massa de 11,50% para BaVC-1 e 9,88% para SWy-2, com desidratação de 4,0% e 5,5%, respectivamente. Caglar et al. (2009) obteve perda de massa de 13% para Bentonita sódica. De acordo com Colella (1999), o maior grau de hidratação de um material pode ser relacionado à sua maior capacidade de sorção de íons metálicos e capacidade de troca catiônica (CTC). Neste caso, apesar de não apresentar a maior CTC, a bentonita BaVC-1 apresentou maior grau de hidratação, considerando a maior perda de água do material comparado a SWy-2, qualificando-a para a sorção de íons prata.

A etapa de desidratação referente a saída de água superficial e água interlamelar da hidrotalcita, foi verificada até 275°C, com pico máximo em 250°C. A desidroxilação do material ocorreu na faixa de 275 a 400°C, com pico em 330°C. A decomposição do carbonato se deu no intervalo 400–600°C ocorre, resultando no óxido de magnésio e alumínio, com pico em 450°. A perda de massa, durante todo o processo, foi de 43%, concordando com os dados encontrados por Rodrigues (2007), que obteve 45% de perda de massa.

A análise termogravimétrica mostrou uma perda de quase 50% de massa pela HT devido à eliminação parcial de água, hidroxilas e carbonato, permitindo a substituição de ânions, viabilizando seu uso como material sorvente e de pré-concentração. No entanto, a menor

Figura 6.3 – Difractogramas de raios X das bentonitas SWy-2 e BaVC-1, da hidrotalcita (HT) e hidrotalcita calcinada (HTC). As letras M, Q e C remetem-se aos minerais montmorilonita, quartzo e caulinita, respectivamente.

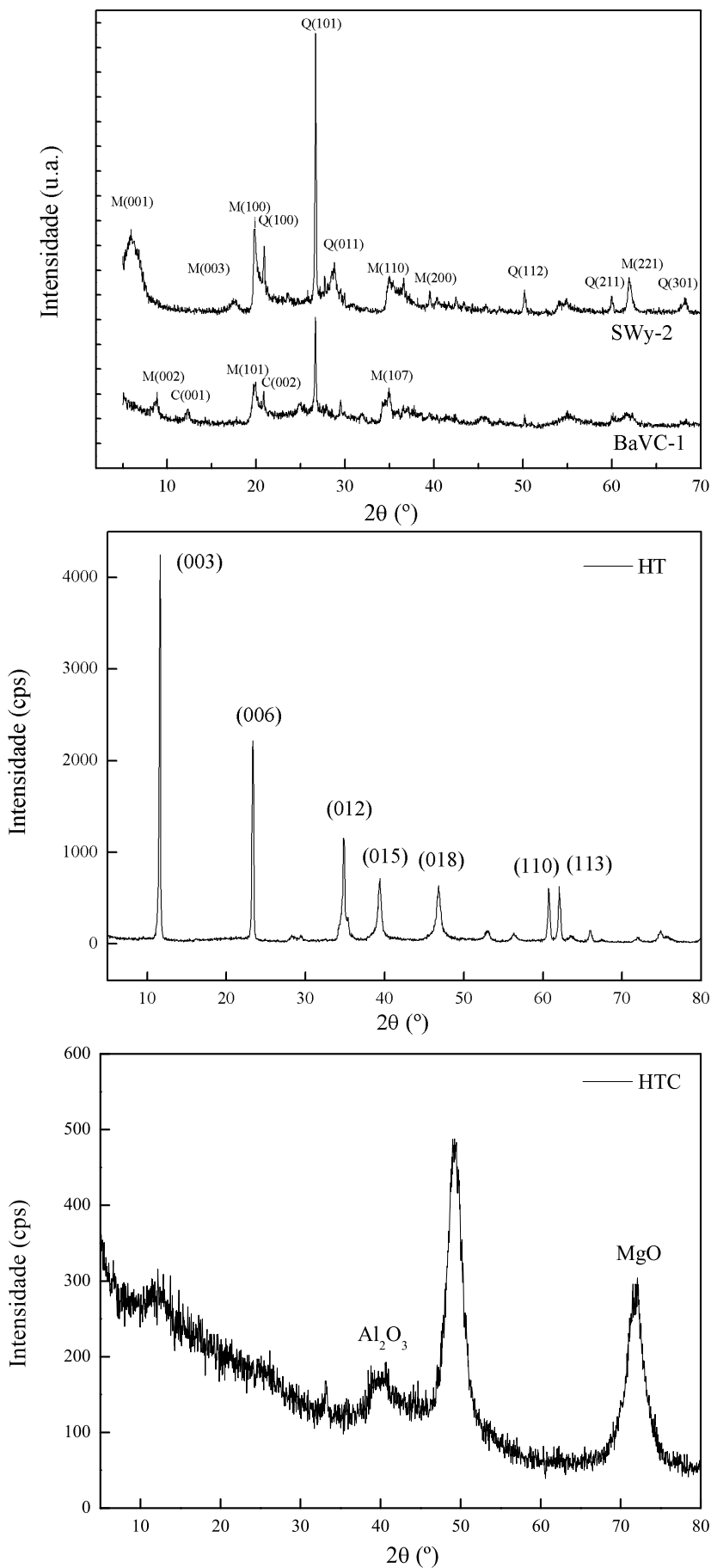
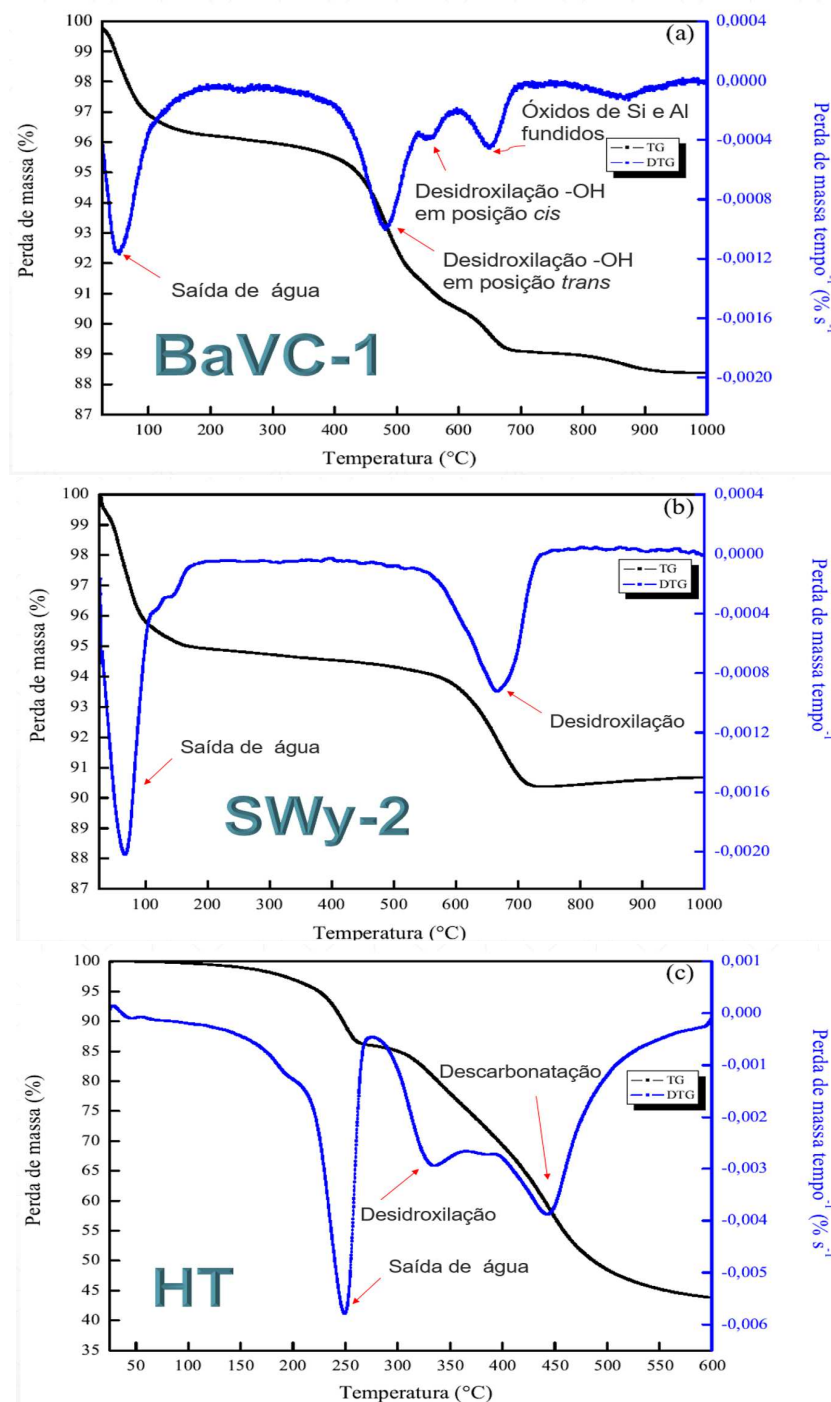


Figura 6.4 – Curvas TG/DTG dos materiais (a) BaVC-1, (b) SWy-2 e (c) HT.



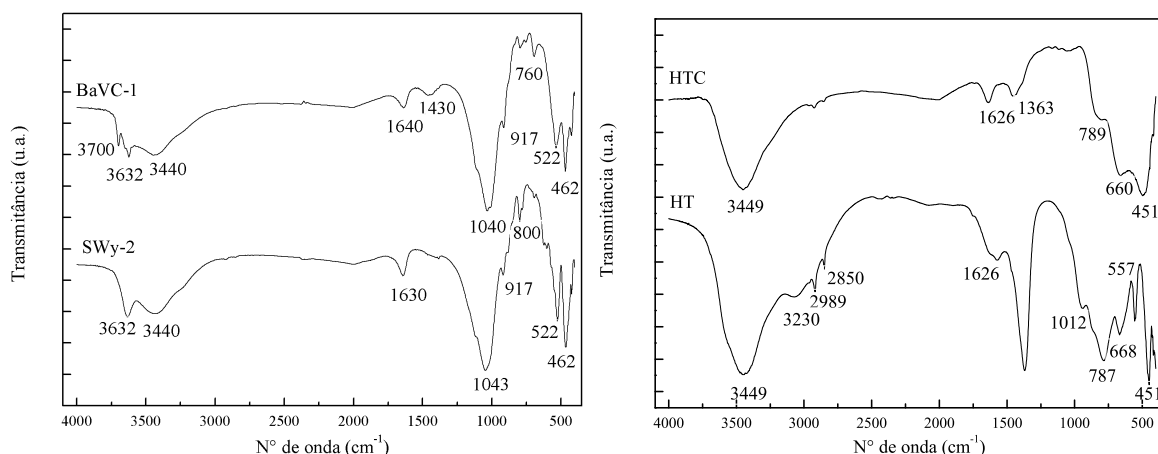
estabilidade térmica da amostra BaVC-1 não compromete sua aplicação em dispositivos de pré-concentração.

Outros estudos indicaram a ocorrência da desidratação para a hidrotalcita até aproximadamente 200°C, seguido de desidroxilação e descarbonatação entre 250 e 450°C; De 450 a 500°C, ocorre a transição de hidróxido para óxido, com o aumento da área superficial (LI et al., 2005; TOLEDO et al., 2011). Além disso, foi verificado a eliminação da maior parte do carbonato pela calcinação a 500°C, em acordo com o que foi reportado por Li et al. (2006).

6.4 IV

A Figura 6.5 e o Quadro 6.1 apresentam os espectros de absorção de luz na região do infravermelho médio e a indexação das bandas referentes aos materiais.

Figura 6.5 – Espectros de absorção na região do infravermelho médio dos materiais BaVC-1, SWy-2, HT e HTC.



Quadro 6.1 – Bandas de absorção na região do infravermelho dos materiais BaVC-1, SWy-2, HT e HTC

Banda (cm ⁻¹)	BaVC-1 / SWy-2	Banda (cm ⁻¹)	HT / HTC
3700	estiramento O-H estrutural	3449	estiramento H ₂ O e O-H estruturais
3632	estiramento H ₂ O	3230	deformação angular H ₂ O
3440	estiramento H ₂ O	2989, 2850	água interlamelar coordenada com CO ₃ ²⁻
1630,1640	deformação angular H ₂ O	1626	deformação angular da água interlamelar
1430	deformação angular de CO ₃ ²⁻ da calcita	1363	deformação angular H ₂ O
1040, 1043	deformação angular Si-O	1012	estiramento simétrico de CO ₃ ²⁻ interlamelar
917	deformação angular Al ₂ -OH	787	deformação angular de CO ₃ ²⁻ interlamelar
760, 800	deformação Si-O do quartzo	668	deformações angulares das ligações Al-O e Mg-O
522	deformação angular Si-O-Al	557	deformações angulares das ligações Al-O e Mg-O
462	deformação Si-O-Si	451	deformações angulares das ligações Al-O e Mg-O

Para as bentonitas, o estiramento da ligação O–H de hidroxilas isoladas é atribuído aos grupos silanóis em 3700 e 3632 cm⁻¹, enquanto a banda na região em 3440 cm⁻¹ está associada às hidroxilas vicinais dos grupos Al–OH da camada octaédrica. A banda em torno de 1630 e 1640 cm⁻¹ são de a vibrações das moléculas de água. As absorções de energia em 1430 e 1040 cm⁻¹ se devem à deformação angular do carbonato da calcita e estiramento assimétrico dos

tetraedros de SiO_2 , respectivamente. A banda pouco intensa em 760 a 800 cm^{-1} corresponde ao estiramento Si–O do quartzo, e a banda em 917 cm^{-1} à deformação de Al–OH, típica de esmectitas dioctaédricas. As absorções em 462 e 522 cm^{-1} são devidas às deformações da ligação Si–O–Si e Si–O–Al, respectivamente (BINITHA; SUGUNAM, 2006; GUERRA, 2006; FERREIRA, 2008; MADEJOVÁ; KONMADEL, 2001).

Para a hidrotalcita, a banda entre $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ é atribuída às vibrações da ligação O–H da estrutura da brucita – $\text{Mg}(\text{OH})_2$. As vibrações das ligações Al–O e Mg–O correspondem às bandas em 450 e 780 cm^{-1} . As bandas em 2889, 2850, 1012 e 787 cm^{-1} foram atribuídas ao carbonato. A diminuição da intensidade das bandas em 3230 e 1363 cm^{-1} indicou perda de CO_2 e H_2O , respectivamente (CAVANI; TRIFIR; VACCARI, 1991; FROST; MUSUMECI, 2006; LI et al., 2006).

A técnica permitiu a verificação de similaridades dos grupos funcionais presentes nas duas bentonitas, além de atestar o efeito da calcinação sobre a hidrotalcita na remoção parcial de carbonato e hidroxilas.

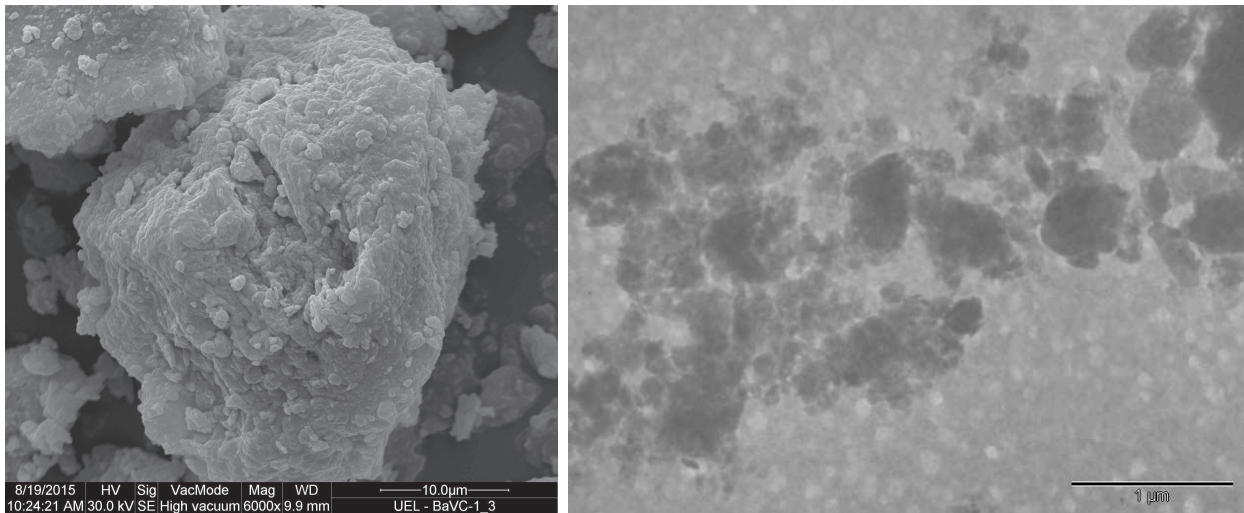
6.5 MEV e MET

As Figuras 6.6 e 6.7 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, respectivamente, das bentonitas e da hidrotalcita antes e após a calcinação. De forma geral, BaVC-1 apresentou tamanho de partículas menores que $1\text{ }\mu\text{m}$, enquanto SWy-2 apresentou tamanho próximos de $10\text{ }\mu\text{m}$. De acordo com Carlson (2004), são esperadas placas extremamente finas para montmorilonitas, com espessura próxima de 1 nm, além da morfologia em “folhas”, típica de filossilicatos. Esta característica é bem evidente para a bentonita SWy-2, e constatada também no estudo de Geyikçi e Buyukgungor (2013), uma vez que esta bentonita apresenta no mínimo 90% de montmorilonita em sua composição.

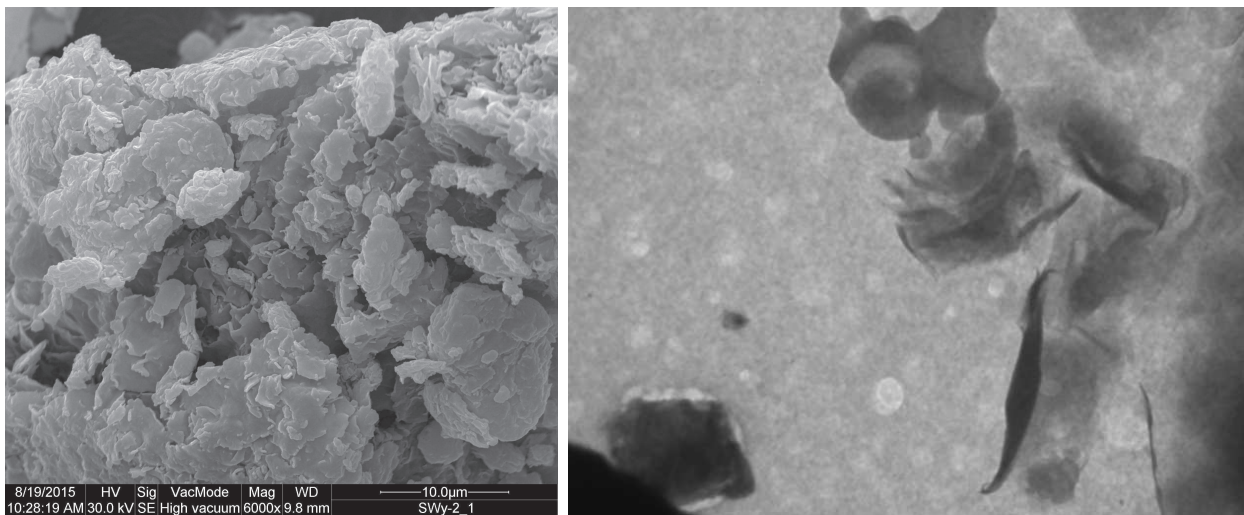
Para a HTC, o tamanho médio das partículas foi de aproximadamente $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Além disso, ficou evidente o aumento do tamanho dos aglomerados de partículas após a calcinação. Resultados similares ao deste estudo foram reportados por Goh, Lim e Dong (2008).

As imagens de microscopiados materiais mostraram um tamanho médio de partículas similar ao obtido pela técnica de atenuação acústica (Tabela 6.1). É importante ressaltar que na microscopia a visualização se dá somente em algumas partículas, enquanto no espectro de atenuação acústica a estimativa do tamanho médio partículas é dado por uma distribuição do material suspenso, com um maior controle do sistema de análise e gerando resultados mais precisos.

Figura 6.6 – Imagens de MEV (à esquerda) e de MET (à direita) dos materiais - (a) BaVC-1 e (b) SWy-2.



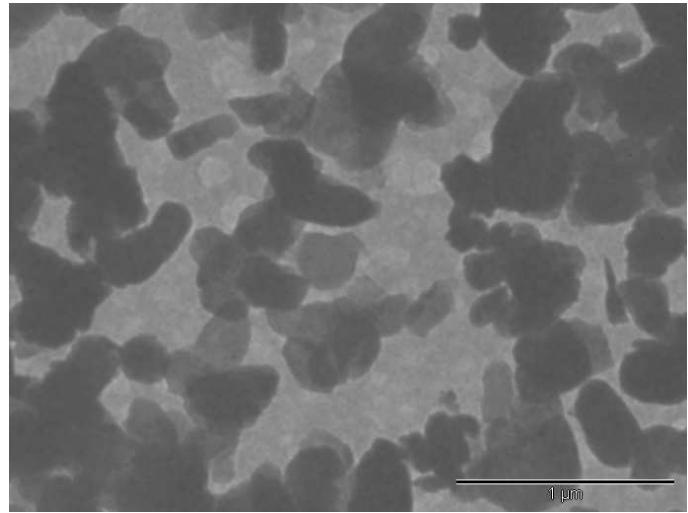
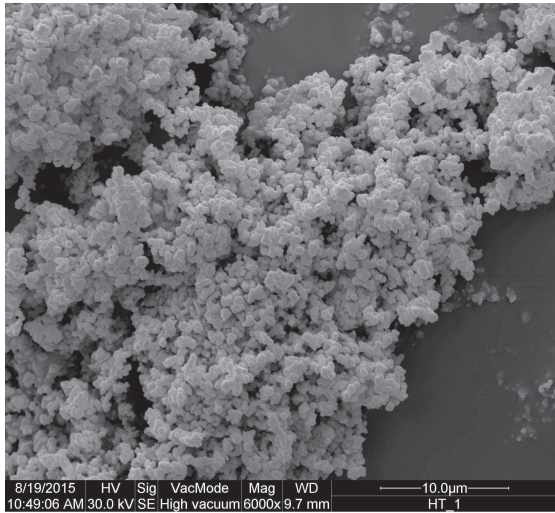
(a)



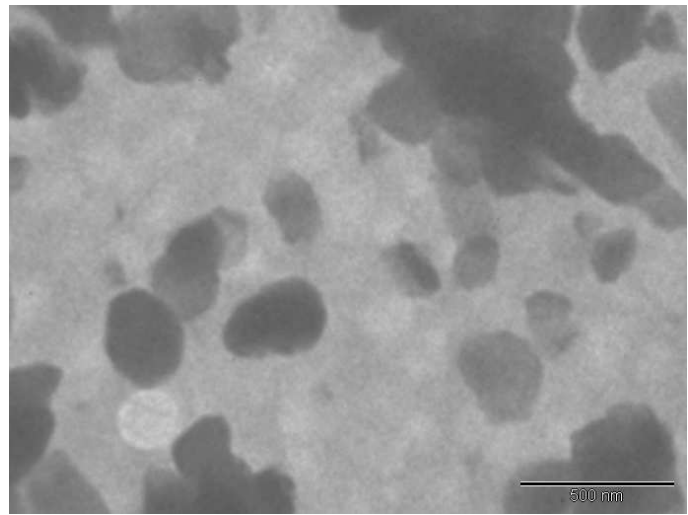
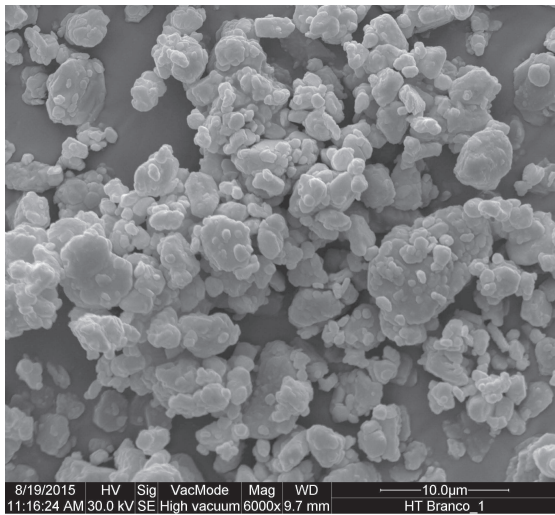
(b)

Fonte: Do autor.

Figura 6.7 – Imagens de MEV (à esquerda) e de MET (à direita) dos materiais - (a) HT e (b) HTC.



(a)



(b)

6.6 FRX

A composição das amostras indicou SiO_2 e Al_2O_3 como os componentes majoritários nas bentonitas, conforme apresentado na Tabela 6.2. A composição das bentonitas foi similar ao que foi encontrado por Geyikçi e Buyukgungor (2013) e Zafar et al. (2002) para bentonitas turca e paquistanesa, respectivamente. BaVC-1 apresentou maior concentração de ferro, seguido de cálcio, titânio e potássio, enquanto as concentrações de magnésio e sódio foram maiores na SWy-2. Altas quantidades de alumínio e ferro em BaVC-1 sugerem um alto potencial sortivo de íons metálicos devido à formação de polímeros e nanoprecipitados na superfície do material (ZHU et al., 2011).

A quantificação por EDXRF foi validada a partir da comparação com dados da literatura para SWy-2 (GERAMIAN et al., 2016) e para hidrotalcita (CHATELET et al., 1996).

A análise por FRX permitiu também determinar a meia célula unitária da montmorilonita presente na bentonita BaVC-1 (apresentada no item Descrição dos materiais), e a sua carga negativa residual sobre a cela unitária de 0,55.

Tabela 6.2 – Composição química (% m/m) da BaVC-1, SWy-2 e HTC por FRX.

Óxidos	BaVC-1	SWy-2		HTC	
		Presente estudo	(literatura*)	Presente estudo	(literatura**)
SiO_2	45,5	61,2	61,5	—	—
Al_2O_3	27,5	19,6	19,6	32,1	33,9
Fe_2O_3	16,7	11,2	4,24	—	—
CaO	2,93	2,01	0,06	4,70	—
K_2O	5,43	1,66	0,09	—	—
MgO	1,31	2,05	2,52	63,0	54,7
TiO_2	1,55	0,09	0,12	—	—
Na_2O	—	1,53	2,61	—	0,07
CuO	—	—	—	0,20	—

* Geramian et al. (2016); ** Chatelet et al. (1996).

No caso da da hidrotalcita calcinada, a análise indicou majoritariamente a presença de MgO, Al_2O_3 e CaO. Resultado similar foi reportado por Chatelet et al. (1996). A presença do cobre possivelmente está relacionada à contaminação do material precursor. Além disso, a técnica permitiu verificar a razão molar Mg:Al de 3,1:1, próximo do esperado para a estrutura dos HDL do tipo hidrotalcita, que é de 3:1. A presença do cálcio, magnésio e alumínio também foi confirmada por outras técnicas como IV, ATG e DRX.

6.7 EAA

A partir dos espectros de atenuação acústica (Figura 6.8), verificou-se que aproximadamente 78% das partículas que compõem BaVC-1 são inferiores a $0,5 \mu\text{m}$ de diâmetro, e 22%

delas são superiores a 15 μm .

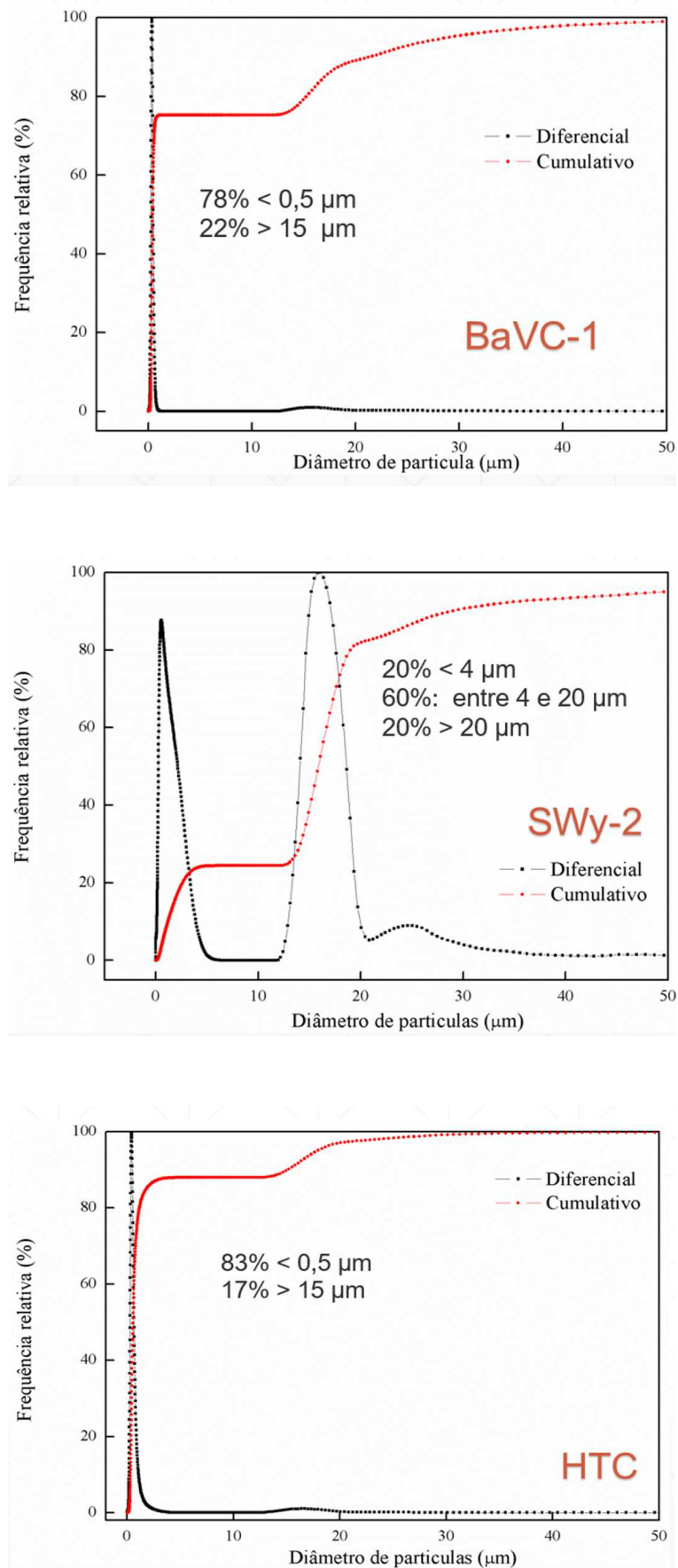
A distribuição de partículas da SWy-2 indicou que 20% das partículas são menores de 4 μm , aproximadamente 60% são de tamanhos entre 4 e 20 μm , e 20% das partículas restantes são superiores a 20 μm de diâmetro.

A distribuição de partículas da BaVC-1 apresenta um perfil homogêneo, quando comparado ao da SWy-2, uma vez que a presença de dois picos no espectro sugere uma distribuição de partículas com maior heterogeneidade.

A HTC, também apresentou um perfil de distribuição homogêneo. As partículas são distribuídas da seguinte forma: aproximadamente 83% das partículas que compõem BaVC-1 são inferiores a 0,5 μm de diâmetro, e 17% delas são superiores a 15 μm . Resultado este similar ao encontrado para BaVC-1.

Os baixos valores de tamanhos médio de partículas para BaVC-1 e HTC justificam em parte as altas áreas superficiais específicas destes materiais.

Figura 6.8 – Espectros de distribuição do tamanho de partículas dos materiais BaVC-1, SWy-2 e hidrotalcita calcinada (HTC).



7 Conclusão

Em comparação à SWy-2, a bentonita BaVC-1 apresentou boa CTC e alta área superficial, associada ao menor tamanho de suas partículas. Além disso, a maior concentração de Fe e Al e maior grau de hidratação, indicam a viabilidade sortiva desta bentonita para íons prata.

Para a HTC, a remoção da maior parte do carbonato via calcinação, contribuirá na intercalação das espécies de Se e Sb no material. Adicionalmente, a evidência de carga positiva na superfície do HDL atrelada à sua elevada área superficial ($300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), constituem características desejáveis para a aplicação deste material como sorvente de espécies aniônicas.

Capítulo II – Modelagem matemática dos processos de Sorção e Dessorção

8 Fundamentos dos processos de Sorção e Dessorção

A sorção é o processo que descreve a transferência seletiva de uma espécie química para a superfície ou interior de um sólido, sendo um termo geral muito utilizado que inclui três fenômenos: a adsorção nas superfícies, absorção (ou difusão) dentro do sólido e condensação capilar que ocorre no interior dos poros (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999; MCBAIN, 1909). De forma geral, o termo “sorção” é empregado quando o mecanismo de retenção na superfície de um material é desconhecido. Adsorção, precipitação em superfície e polimerização são exemplos de mecanismos de sorção (SPARKS, 2005; SITE, 2001)

Uma vez sorvidas na superfície do sólido, as moléculas ou íons podem ser liberados para a solução por um processo denominado dessorção. A intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, referente à mobilidade da espécie química e suas implicações no ambiente. Em alguns casos a sorção é totalmente reversível (dessorção), e em outros, apenas parte da espécie sorvida retorna à solução (BOEIRA; SOUZA, 2004; MELO; ALLEONI, 2009).

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de uma substância ou material na interface entre a superfície do sólido e a solução. Este mecanismo pode incluir a remoção das moléculas ou íons de um soluto em solução, que não inclua a formação de produtos com orientação tridimensional (precipitação) ou espécies multinucleares pequenas que se apresentam como dímeros ou trímeros (polimerização) (SPARKS, 2005).

O adsorvato é o material que acumula na interface entre a solução e a superfície do sólido, o qual é chamado de adsorvente. O íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido é conhecido como adsortivo. A adsorção é um dos mecanismos mais importantes nos processos químicos, determinando por exemplo, a mobilidade de metais, pesticidas e outros compostos em diversos compartimentos ambientais. Este mecanismo também afeta propriedades eletrostáticas, como coagulação e estabilidade de suspensões e colóides (SPARKS, 2005).

Todos os sorventes industriais têm grandes áreas de superfície específicas, geralmente bem superiores a $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, apresentando alta porosidade e formado por partículas muito finas.

Alguns sorventes são utilizados em grande escala como dessecantes, catalisadores, suportes de catalisadores, além de serem utilizados na separação de gases, purificação de líquidos, filtros para retenção de poluentes e máscaras para proteção respiratória. Além disso, os fenômenos de adsorção desempenham um papel vital em muitas reações de estado sólido e mecanismos biológicos. A adsorção de gás tornou-se um dos procedimentos mais utilizados para determinar a área superficial e o tamanho de poros dos materiais (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Os grupos funcionais inorgânicos mais comuns ao siloxano (-Si-O-Si-) associado com o plano de átomos de oxigênio da sílica que compõe a camada tetraédrica dos argilominerais, e hidroxilas (-OH), localizadas nas extremidades de minerais como a caulinita, óxidos metálicos e hidróxidos (SPARKS, 2005).

A interação de um grupo funcional da superfície de um material com um íon ou molécula presente na solução do solo gera um complexo de superfície. Existem dois tipos de complexos de superfície: de esfera externa e de esfera interna. A Figura 8.1 mostra os complexos de superfície entre cátions metálicos com as cavidades ditrigonais dos siloxanos (Si-O-Si) pertencente aos argilominerais do tipo 2:1. Se uma molécula de água está presente entre o grupo funcional do sorvente e o sorvato, onde a água atua como uma ponte entre o íon ou molécula ligante e a superfície, o complexo é considerado de esfera externa. Se o sorvato se ligar diretamente ao grupo funcional do sorvente, o complexo é considerado de esfera interna.

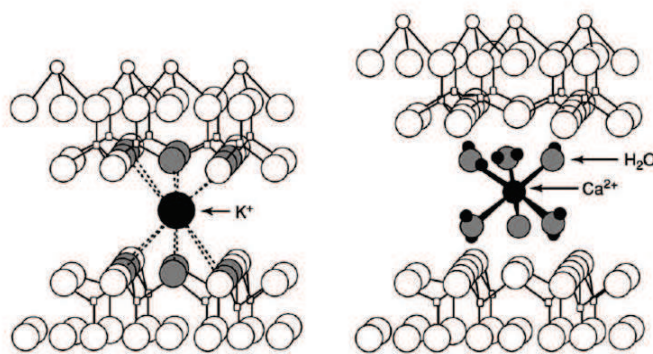
Complexos de esfera externa envolvem interações eletrostáticas coulômbicas e são, portanto, fracas em comparação com complexos de esfera interna nos quais a ligação é predominantemente covalente. Este processo é em geral rápido e reversível, e a adsorção apenas ocorre em superfícies de carga oposta à do adsorvato. Complexação de esfera interna é geralmente mais lenta em relação à complexação de esfera externa, e com energia de interação mais forte. Complexação de esfera interna pode aumentar, diminuir, neutralizar, ou reverter a carga na sorção, independentemente da carga original da superfície. Para determinar o tipo de complexação de superfície deve-se realizar investigações em escala molecular (SPARKS, 2005).

Um experimento para determinar as características de sorção deve sempre ser seguido de experimentos de dessorção. Juntos, estes dois processos mostram se a imobilização do sorvato sobre o sorvente é total ou parcialmente irreversível (ESSINGTON, 2004).

8.1 Aspectos históricos

Vários fenômenos atualmente associados à sorção eram conhecidos desde a antiguidade. Materiais como argila, areia e carvão, eram utilizados para a dessalinização de água, clari-

Figura 8.1 – Representação da complexação de esfera interna pelo K^+ e de esfera externa pelo Ca^{2+} hexacoordenado com os grupos siloxanos da montmorilonita.



Fonte: Adaptado de Sposito (1984).

ficação de óleos e gorduras e tratamento de muitas doenças pelos antigos egípcios, gregos e romanos (ROBENS, 1994). Sabia-se, por exemplo, que o carvão vegetal podia absorver grandes volumes de gás.

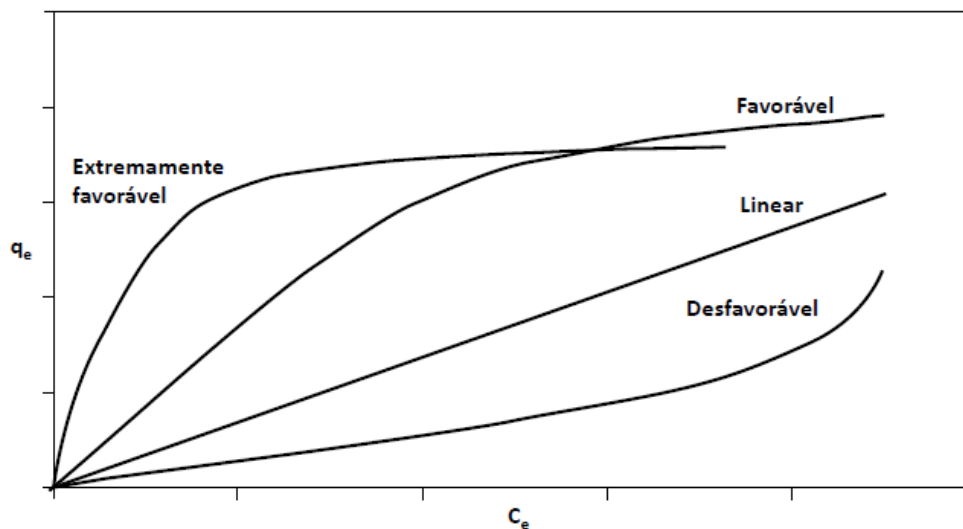
Os primeiros estudos quantitativos envolvendo sorção parecem ter sido feitos por Scheele em 1773, por Priestley em 1775 e Abbé Fontana em 1777 (DEITZ, 1944). As propriedades descolorantes do carvão vegetal foram investigadas primeiramente pelo químico russo Lowitz em 1785. A natureza exotérmica da adsorção do gás foi notada por de Saussure em 1814 e as primeiras medidas do calor da adsorção de vários gases no carvão vegetal foram publicadas por Favre em 1854.

No entanto, as primeiras tentativas foram feitas por Chappuis e Kayser apenas em 1881 para relacionar a quantidade de gás adsorvido sob pressão. Naquele ano, Kayser introduziu o termo “adsorção”, e posteriormente, os termos “isoterma” e “curva isotérmica”, aplicados aos resultados das medidas de adsorção feitas à temperatura constante (Figura 8.2). Em 1802, Leslie já havia observado que o calor foi produzido quando o líquido foi adicionado a um pó e Pouillet (1822) verificou a produção de calor pela imersão de areia seca em solução aquosa. Gore (1894) atribuiu a quantidade de calor liberada na reação à área superficial do pó, enquanto Gurvich (1915) sugeriu que o fenômeno também era dependente da polaridade do líquido e da natureza do pó.

As primeiras isotermas de adsorção registradas foram provavelmente aquelas relatadas por van Bemmelen em 1881. Em suas investigações sobre os processos de sorção nos solos, van Bemmelen notou a importância da estrutura coloidal e chamou a atenção para a relevância da concentração em equilíbrio da solução.

Determinadas isotermas soluto-sólido foram determinadas nos próximos 20 anos, incluindo aquelas para a adsorção de iodo e vários corantes por carvão e outros adsorventes. Freundlich (1907), foi um dos primeiros a discutir o papel da superfície sólida. Ele propôs

Figura 8.2 – Formas possíveis de isotermas de sorção; q_e é a concentração do sorvato na fase sólida e C_e a concentração do sorvato na fase líquida.



Fonte: Vidal et al. (2014).

uma relação matemática empírica para a isoterma, conhecida por equação de adsorção de Freundlich.

Em 1909, McBain relatou que a adsorção de hidrogênio pelo carbono pareceu ocorrer em dois estágios: um inicialmente rápido e outro lento, onde neste último acontece a difusão de H_2 no interior do sólido. Assim, McBain sugeriu o termo “sorção” para abranger ambos os fenômenos. Assim, considerou-se conveniente utilizar esse termo quando não é possível fazer uma distinção clara entre os fenômenos de superfície, e também usá-lo para denotar a difusão de moléculas em poros muito estreitos.

Durante os primeiros anos do século XX, várias investigações quantitativas de adsorção de gás foram realizadas. Os avanços mais importantes na interpretação teórica dos dados de adsorção de gás foram feitos por Zsigmondy, Polanyi e Langmuir; suas idéias estabeleceram o cenário para grande parte da pesquisa realizada nos últimos 80 anos.

Em 1911, Zsigmondy apontou que a condensação de um vapor pode ocorrer em poros muito estreitos a pressões bem abaixo da pressão de vapor normal do líquido. Esta explicação foi dada para a grande absorção de vapor de água pelo gel de sílica e baseou-se numa extensão de um conceito originalmente proposto por Thomson (Lord Kelvin) em 1871.

O ano de 1916 trouxe uma mudança radical para a ciência que trata dos fenômenos de superfície. Naquele ano, Langmuir propôs que a adsorção em superfícies líquida e sólida normalmente envolvia a formação de uma monocamada, característica marcante do modelo proposto por ele.

Outro fato importante para a ciência dos materiais foi o trabalho de Brunauer e Emmett, que precedeu a publicação da teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET) em 1938. Em 1934 Emmett e Brunauer fizeram sua primeira tentativa de usar adsorção de nitrogênio a baixa temperatura para determinar a área de superfície de um catalisador. Eles observaram que as isotermas de adsorção de vários gases, medidos a temperaturas ou perto de seus respectivos pontos de ebulição. Langmuir e outros nomes importantes da época, reconheceram que este tipo de adsorção nem sempre estava restrito à cobertura monocamada e Emmett e Brunauer (1937) adotaram uma abordagem empírica para determinar o estágio no qual a adsorção multicamada começou, conhecido como método BET. Esse método até hoje é aceito como um procedimento padrão para a determinação da área superficial dos materiais.

Nos últimos 20 anos, muitos novos adsorventes foram desenvolvidos, os quais incluem pe-neiras moleculares de carbono, zeólitas, aluminofosfatos, argilas pilarizadas e diversos sólidos mesoporosos. Além disso, agora é possível associar simulação computacional como modela-gem matemática, técnicas espectroscópicas e microscópicas para estudar a interação sorvato-sorvente.

*Texto adaptado de Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999, Capítulo 1).

8.2 Modelos matemáticos

Alguns modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para prever o transporte e a des-tinação de metais em solos e ambientes aquáticos, que inclui a natureza das forças de ligação e a descrição de mecanismos envolvidos nas reações metal-superfície (FLOGEAC; GUILON; APLINCOURT, 2007; GALUNIN et al., 2009, 2012).

O modelo de Freundlich é usado com grande frequência para descrever o comportamento de isotermas de sorção em multicamadas e sua equação empírica é baseada em superfícies heterogêneas, com ocupação exponencial dos sítios ativos (FREUNDLICH, 1906). A isoterma de Freundlich supõe a ocupação prioritária dos sítios de sorção mais energéticos, diminuindo a intensidade das interações com o aumento progressivo da ocupação dos sítios (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011). Este modelo é conhecido por ser adequado para baixas concentrações do sorvato (BAXTER et al., 2001).

A Equação de Freundlich é dada por (8.1)

$$C_{sorb} = K (C_{eq})^n \quad (8.1)$$

na qual, C_{sorb} representa a quantidade do sorvato no equilíbrio (meq kg^{-1}); C_{eq} a concen-tração do sorvato na fase líquida no equilíbrio (meq L^{-1}); K (L kg^{-1}) o parâmetro relacionado

à distribuição do sorvato na interface sólido/líquido; n o índice de heterogeneidade dos sítios sortivos da superfície do sorvente.

Um segundo modelo, proposto por Langmuir (1918), considera a sorção em monocamada sobre a superfície do sorvente, e admite que a interação homogênea do sorvente com o sorvato; todos os sítios ativos tem igual afinidade pelo sorvato; todas as moléculas são sorvidas sobre um número fixo e bem definido de sítios de interação; cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula ou íon; a energia de sorção é igual em todos sítios; quando uma espécie química encontra-se sorvida, não há interações desta com as outras sorvidas em sítios vizinhos; e um número limitado de sítios do sorvente é ocupado pelo sorvato.

A equação de Langmuir é dada pela Equação (8.2).

$$C_{sorb} = \frac{bK C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (8.2)$$

em que, C_{sorb} representa a quantidade do sorvato no equilíbrio (meq kg⁻¹); C_{eq} a concentração do sorvato na fase líquida no equilíbrio (meq L⁻¹); b a constante relacionada com a capacidade de sorção máxima ou número de sítios sortivos (meq kg⁻¹); K o parâmetro de afinidade sorvato-sorvente (L meq⁻¹).

A partir do modelo de Langmuir um fator pode ser calculado para avaliar o favorecimento termodinâmico do processo de sorção, chamado de parâmetro de equilíbrio ou fator de separação (R_L), mostrado na Equação (8.3)

$$R_L = \frac{1}{(1 + K C_0)} \quad (8.3)$$

em que, C_0 é a concentração inicial mais alta (meq L⁻¹) e K é o parâmetro de afinidade do modelo de Langmuir. O R_L pode ser usado para verificar se a sorção do sistema estudado é favorável ($0 < R_L < 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$) (HE et al., 2010; VARGAS et al., 2011; LIU et al., 2014). Adicionalmente, também pode ser calculada a variação da Energia livre de Gibbs, (ΔG°), calculada pela Equação (8.4), que utiliza o parâmetro de afinidade sorvato-sorvente (K) do modelo de Langmuir, a constante de gás universal (R) 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ e a temperatura absoluta (T) em Kelvin. Valores negativos de ΔG° indicam processo de sorção espontâneo (DAS et al., 2002, 2006; PAIKARAY; HENDRY; ESSILFIE-DUGHAN, 2013).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8.4)$$

O modelo duplo de Langmuir-Freundlich, expresso na Equação (8.5), descreve a capacidade máxima de sorção segundo o modelo e a constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich para uma dada interação na interface sólido/solução (VARGAS et al., 2011; GALUNIN et al.,

2014).

$$C_{sorb} = \sum_{i=1}^J \frac{b_i (K_i C_{eq})^{n_i}}{1 + (K_i C_{eq})^{n_i}} \quad (8.5)$$

a vantagem do modelo duplo de Langmuir–Freundlich é a extrapolação das limitações dos modelos individuais, como a heterogeneidade dos sítios de interação da fase sólida envolvidos no processo de sorção, e permite a obtenção das diferentes interações sorvato–sorvente; K_i ($L \text{ meq}^{-1}$) representa a afinidade química da interação sorvato–sorvente; b_i (meq kg^{-1}) a capacidade de sorção; n_i o parâmetro adimensional que informa sobre a heterogeneidade dos sítios de sorção; e J o número de diferentes tipos de sítios sortivos do material (SELIM, 1992; GALUNIN et al., 2014).

Estudos de sorção e dessorção e a utilização de modelos matemáticos permitem avaliar o grau de retenção e capacidade de mobilização das espécies químicas de interesse, contribuindo para a aplicação dos materiais em dispositivos de pré-concentração.

8.3 Modelagem matemática aplicada à Química Ambiental

Estudos que envolvem diversas espécies químicas no ambiente recentemente vêm utilizado programas computacionais baseados em parâmetros termodinâmicos, uma vez que o equilíbrio químico envolvido nos processos biogeoquímicos como reações de oxi-redução, precipitação, sorção-dessorção, especiação e formação de complexos, são fatores importantes para elaboração de modelos matemáticos robustos que descrevem o comportamento das espécies químicas no ambiente (TWISS et al., 2001).

A facilidade do uso e o baixo custo relativo de aquisição de alguns programas computacionais específicos têm permitido o desenvolvimento de modelos que estimam com precisão o comportamento e a disponibilidade de espécies químicas de interesse ambiental (BATLEY; APTE; STAUBER, 2004).

A modelagem matemática é uma ferramenta útil na previsão da retenção e mobilidade de contaminantes quando considera as características específicas do ambiente avaliado (CAMPBELL, 1995; DUNN et al., 2007). Desta forma, é possível descrever o transporte de espécies em sistemas aquáticos e seu grau de retenção em materiais suspensos ou sedimentados (CAMPBELL, 1995; BRYAN; TIPPING; TAYLOR, 1999; SCHEFFER; SODRE; GRASSI, 2007).

Há uma grande variedade de programas computacionais disponíveis comercial ou gratuitamente para a modelar matematicamente, ou realizar especiação química, tais como:

MINEQL, MINTEQ, PHREEQ, GEOCHEM, CHEAQS, HYDRA, WHAM, NICA-Donnan e MatLab. Com os dados de concentração de espécies químicas, força iônica, temperatura e suas respectivas constantes termodinâmicas, os programas fornecem a disponibilidade de cada espécie no equilíbrio, além de estimar parâmetros a partir de modelos teóricos que descrevem os processos químicos envolvidos.

Um dos grandes obstáculos na geração de resultados confiáveis a partir da modelagem matemática se deve à complexidade do meio, uma vez que ambientes aquáticos apresentam diferentes tipos de ligantes na fase aquosa. A grande diversidade dos processos envolvidos e a falta de elucidação dos mecanismos de interação de muitas espécies no meio aquático, dificultam a obtenção de dados precisos, especialmente quando há um predomínio de matéria orgânica dissolvida e influência do pH, resultando em previsões pouco precisas (ANJOS, 2010).

As principais fontes de erro na modelagem matemática encontram-se no uso de constantes de equilíbrio termodinâmico sem considerar a contribuição dos aspectos cinéticos. Apesar das limitações, o uso desses programas computacionais aliado ao emprego de técnicas analíticas adequadas contribui para a garantia de modelos com maior robustez e precisão. O *NIST* (*National Institute of Standard and Technology*) publica dados atualizados de constantes de equilíbrio, variações de entropia e entalpia, avaliadas em condições de baixa força iônica e temperatura padrão de 25°C, inseridas nos bancos de dados dos programas em versões atualizadas (MARTELL, 1998; TWISS et al., 2001; ANJOS, 2010)

Apesar das limitações, os programas computacionais também vêm sendo bastante utilizados em estudos de especiação de elementos contaminantes. Ge et al. (2005) testaram a eficiência de dois modelos, Windermere Humic Aqueous Model (WHAM-V) e o Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Donnan na previsão dos valores de Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções de solo. Este estudo verificou uma razoável concordância entre os modelos de previsão com os dados experimentais determinados por voltametria de redissolução anódica.

Guthrie et al. (2005) estudaram a complexação de Ni, Cu, Zn e Cd pela matéria orgânica dissolvida em águas naturais do Canadá com os modelos WHAM-V e WHAM-VI, os quais apresentaram uma previsão concordante com as concentrações lábeis e dos íons livres de Ni, Zn e Cd. No entanto, esses modelos subestimaram a concentração de cobre em até duas ordens de magnitude.

Geng et al. (2014) encontraram boas correlações da previsão de modelos matemáticos com os resultados da especiação de molibdênio em solo e águas subterrâneas em áreas de contaminação de uma indústria na China. Schamphelaere e Janssen (2014) usaram o NICA-Donnan para estimar a biodisponibilidade de Pb^{2+} para algas verdes, e verificaram uma boa precisão nas previsões obtidas com o modelo. Corazza et al. (2012) avaliaram o transporte de íons cobre em sedimentos de uma bacia hidrográfica brasileira aplicando o método de Monte

Carlo, e Santos et al. (2015) avaliaram a lixiviação de metais potencialmente tóxicos de solos e sedimentos de uma mina abandonada de carvão próximo ao Rio Tibagi, o qual compõe uma importante bacia hidrográfica brasileira, utilizando modelos matemáticos simulados no MatLab.

A sorção é um processo empregado na remoção de contaminantes em sistemas aquáticos, com as vantagens de simplicidade de operação, maior custo-benefício, mínima produção de rejeitos e capacidade de regeneração dos materiais sorventes (GUO; WU; HE, 2009; RAHAMAN; BASU; ISLAM, 2008; GUO et al., 2014). A modelagem matemática dos processos de sorção e dessorção é uma ferramenta útil na avaliação de risco ambiental, especialmente para previsões em situações que envolvem diversas espécies químicas (SHEINDORF; REBHUN; SHEINTUCH, 1981; BRADL, 2004; ESSINGTON, 2004; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2008; GALUNIN et al., 2014).

Quando a modelagem matemática é aplicada para amostras simples ou preparadas em laboratório, como é o caso deste estudo, há uma maior concordância do modelo de previsão com os dados experimentais. Entretanto, para amostras mais complexas, essa concordância nem sempre é verificada (PRICE et al., 1991). Assim, faz-se necessária a busca por modelos mais robustos que consideram vários aspectos químicos como diferentes tipos de interação, mecanismos de ligação e mobilização, além de parâmetros termodinâmicos e cinéticos relativos ao processo de interesse.

O uso de modelos matemáticos robustos permite estimar a retenção e mobilidade de espécies contaminantes ambientais, vem ao encontro das necessidades dos setores da sociedade ligados à regulamentação e fiscalização. Ferramentas como esta facilitam a previsão e a tomada de decisão quanto ao monitoramento de espécies contaminantes em diferentes compartimentos ambientais. Neste estudo, foi utilizado o programa computacional *MatLab 7.10.0TM* (The MathWorks, Inc., 2010) para ajustar os dados aos modelos matemáticos, devido à sua versatilidade no tratamento de um conjunto de dados.

8.4 Ensaaios de Competição de ânions sobre hidrotalcita

A investigação do efeito competitivo de alguns ânions, comuns de ambientes aquáticos, sobre a sorção das espécies de Se e Sb na HTC, se deve à complexidade deste ambiente. Nitrato, sulfato e fosfato, foram selecionados para estudar esse efeito, uma vez que esses ânions já têm sido considerados em outros estudos (CHATELET et al., 1996; FROST; MUSUMECI, 2006; TOLEDO et al., 2011; XI; HE; LIN, 2011; XI et al., 2013; ASHEKUZZAMAN; JIANG, 2014; CHUBAR; SZLACHTA, 2015).

9 Materiais e métodos

9.1 Reagentes e Vidrarias

Para as etapas de sorção e dessorção, foram utilizados nitrato de prata– AgNO_3 (VETEC), selenito de sódio– Na_2SeO_3 (SIGMA) para Se(IV), selenato de sódio– Na_2SeO_4 (SIGMA) para Se(VI), antimoniltartarato(III) de potássio tri-hidratado– $\text{K}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SIGMA) para Sb(III), e hexaidroxoantimonato(V) de potássio– $\text{K}(\text{Sb}(\text{OH})_6)$ (SIGMA) para Sb(V), fosfato de sódio (SYNTH), nitrato de sódio (MERCK) e sulfato de sódio (SYNTH), todos de grau p.a. com pureza $\geq 99\%$.

A água para o preparo das soluções e diluições foi purificada e filtrada pelo sistema Milli-Q (Milipore[®], EUA). Todos os objetos de vidro usados em diluição, estocagem e experimentos foram descontaminados em solução de HNO_3 10% (v/v) (preparado a partir do ácido concentrado 65%, FMAIA) por no mínimo 24 horas e lavados com água ultrapura antes do uso e as soluções padrão dos elementos estudados foram armazenadas em frascos de polietileno.

9.2 Ensaios de Sorção em batelada

Os ensaios de sorção foram conduzidos em batelada. as soluções de trabalho foram preparadas dissolvendo a massa de seus respectivos sais em NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, nas concentrações de 0,1 a $10,0 \text{ meq L}^{-1}$, sendo esta última concentração correspondente a 1079, 395 e 1218 mg L^{-1} de Ag, Se e Sb, respectivamente. Todos os experimentos de sorção foram realizados em triplicata, e em temperatura controlada de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

A massa de 0,2000 g do sorvente foi transferida para tubos falcon de 15 mL. Foram adicionados 10 mL de solução da espécie de interesse, e mantidos sob agitação do tipo *end-over-end*, a 30 rpm por 24 h, tempo suficiente para que o sistema entre em equilíbrio (SATO; WAKABAYASHI; SHIMADA, 1986; CHATELET et al., 1996; LIM et al., 2009). Adicionalmente, o pH das suspensões antes e após o equilíbrio foram determinados.

As suspensões foram então centrifugadas a 3000 rpm ($2062 \times g$) por 15 min, e 5,0 mL do sobrenadante foram filtrados em membranas de $0,22 \mu\text{m}$ (Milipore[®], Billerica, MA) e, posteriormente, analisadas em ICP-MS. Os sólidos foram secos em estufa a 50°C e reservados

para caracterização por EDXRF.

9.3 Dessorção em batelada por diluição sequencial fracionada

O experimento consistiu em dez etapas consecutivas de dessorção para todas as amostras, em triplicata, a partir do tubo que continha a concentração mais alta do sorvato (10,0 meq L⁻¹) referente à etapa de sorção. Para os ensaios de competição dos ânions com as espécies de Se e Sb, utilizou-se 5,0 mL das soluções na concentração de 100 meq L⁻¹ de NO₃⁻, SO₄²⁻ e PO₄³⁻, adicionado aos 5,0 mL do sobrenadante (50% do volume inicial) da etapa anterior. Para a dessorção da Ag⁺, foi utilizado somente NaNO₃. Ao final dos dez dias, as suspensões foram centrifugadas, filtradas em membrana de 0,22 μm e analisadas em ICP-MS. O pH das suspensões foi determinado antes e após o equilíbrio em cada etapa.

Prata, selênio e antimônio foram quantificados em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Varian 820-MS). O plasma foi gerado a partir de argônio, com vazão de argônio de 17 L min⁻¹ e do nebulizador 0,21 L min⁻¹, com potência de radiofrequência (RF) de 1,4 kW, utilizando os isótopos mais abundantes de cada elemento, conforme mostrado no Quadro 9.1.

Quadro 9.1 – Principais isótopos de prata (Ag), selênio (Se) e antimônio (Sb) e suas respectivas abundâncias relativas. Fonte: NC State University (2016)

Elemento	Número atômico (Z)	Isótopo	Massa atômica	Abundância relativa (%)
Ag	47	¹⁰⁷ Ag	106,905093	51,84
		¹⁰⁹ Ag	108,904756	48,16
Se	34	⁷⁸ Se	77,917310	23,77
		⁸⁰ Se	79,916522	49,61
Sb	34	¹²¹ Sb	120,903818	57,21
		¹²³ Sb	122,904216	42,79

9.4 Isotermas de sorção-dessorção

As isotermas foram obtidas a partir dos dados de concentrações do sorvato na fase líquida e na fase sólida. A concentração inicial (C_i , meq L⁻¹) bem como a concentração em equilíbrio após a sorção (C_{eq} e dessorção $C_{eq,D}$, meq L⁻¹) foram quantificados por ICP-MS. A concentração sorvida (C_{sorb} , meq kg⁻¹) foi calculada pela Eq. (9.1):

$$C_{sorb} = (C_i - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad (9.1)$$

em que V é o volume da fase líquida (em L) and m é a massa de amostra (em kg).

A eficiência do processo de sorção (ES) foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração em equilíbrio em relação à concentração inicial.

A concentração remanescente do sorvato na fase sólida ao final de cada etapa de dessorção ($C_{sorb,D(N)}$, meq kg⁻¹) foi calculada de acordo com a Eq. (9.2), conforme descrito por Galunin et al. (2014).

$$C_{sorb,D(N)} = (C_{i,D(N-1)} - C_{i,D(N)} - C_{eq,D(N)}) \frac{V}{m} \quad (9.2)$$

em que $C_{i,D(N)} = 0.5 C_{i,D(N-1)}$ and $C_{i,D(N-1)}$ são as concentrações iniciais em solução em cada etapa (N) e na etapa anterior ($N - 1$), respectivamente; $C_{eq,D(N)}$ (meq L⁻¹) é a concentração em equilíbrio em cada etapa.

As isotermas de sorção e dessorção foram ajustadas com a equação de Langmuir, mostrada na (9.3), ou com a equação do duplo de Langmuir-Freundlich, apresentada na (9.4). O critério para a seleção do modelo foi menor erro obtido após o ajuste dos dados, e a escolha por esses dois modelos se deve ao fornecimento da capacidade de sorção por ambos os modelos.

$$C_{sorb} = \frac{bK C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (9.3)$$

$$C_{sorb} = \sum_{i=1}^J \frac{b_i (K_i C_{eq})^{n_i}}{1 + (K_i C_{eq})^{n_i}} \quad (9.4)$$

A partir do parâmetro K , foram calculados o fator de separação (R_L) e a Energia livre de Gibbs (ΔG°), pelas Equações (9.5) e (9.6), respectivamente. A estimativa da espontaneidade do processo sob o ponto de vista termodinâmico a partir da afinidade sorvente-sorvato é bastante coerente, uma vez que este parâmetro está relacionado a um equilíbrio do sorvato na interface sólido/líquido, e já têm sido aplicada por diversos outros autores (DAS et al., 2002; ESSINGTON, 2004; FOO; HAMEED, 2010; HE et al., 2010; VARGAS et al., 2011; SHRESTHA et al., 2013; PAIKARAY; HENDRY; ESSILFIE-DUGHAN, 2013; LIU et al., 2014). No entanto, em outros estudos é utilizado o coeficiente de distribuição (K_d) para estimar o ΔG° (GUO et al., 2009; PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011; TEKIN; BAYRAK; CAN, 2016).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K C_0)} \quad (9.5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (9.6)$$

9.4.1 Fator de mobilização (FM)

O fator de mobilização (FM), proposto neste estudo, tem por finalidade indicar a extensão da dessorção de forma numérica (CONSTANTINO et al., 2017). Este parâmetro, que pode variar de 0 a 1, estima a mobilização do sorvato para a fase líquida considerando o comportamento das isotermas de sorção e de dessorção, permitindo a melhor avaliação do processo dessortivo, além de superar as limitações do índice de Histerese, proposto por Galunin et al. (2014).

O FM , calculado pela Equação (9.7), está relacionado ao índice de Histerese (IH) e a um fator de normalização (B). O IH , expresso na Eq. (9.8), estima a área entre as isotermas de sorção e dessorção, denominada de histerese (ESSINGTON, 2004) e que pode variar de -1 to $+1$, indicando uma máxima e mínima dessorção, respectivamente (GALUNIN et al., 2014). O fator de normalização B , dado pela Eq. (9.9), é importante para estabelecer as condições de contorno relativas à cada caso, tendo em vista que cada isoterma assume valores de C_{eq} e de C_{sorb} diferentes. Para efeito de comparação, este fator considera a área sob a curva de dessorção (A_D) e uma área de dessorção ideal (A_{Di}).

$$FM = (1 - IH) \cdot B \quad (9.7)$$

$$IH = \frac{A_D - A_S}{\max(A_S, A_D)} \quad (9.8)$$

em que A_S and A_D são as áreas sob as curvas de sorção e dessorção, respectivamente.

$$B = \text{abs} \left(1 - \frac{A_D}{A_{Di}} \right) \quad (9.9)$$

no qual, $\text{abs}(\cdot)$ é o operador modular para obtenção do valor absoluto.

9.5 Análise dos dados

O dados foram ajustados aos modelos de sorção e dessorção e os parâmetros de interesse foram obtidos pelo *software* matemático MatLab 7.10.0TM (The MathWorks, Inc., 2010), a partir da ferramenta `cftools`, onde é criado um ambiente interativo para ajuste de dados. Os parâmetros foram limitados a valores positivos, utilizando o método dos mínimos quadrados não lineares e o algoritmo `Trust-region`, admitindo um erro de 5%.

10 Resultados e Discussão

10.1 Sorção de íons prata sobre as bentonitas BaVC-1 e SWy-2

O modelo duplo de Langmuir-Freundlich se ajustou bem aos dados de sorção e de des-sorção ($R^2 > 0,99$ e $RMSE < 3\%$) conforme mostrado na Tabela 10.1. Além disso, esse modelo permitiu discriminar dois tipos de sítios sortivos; um que considera uma interação do tipo específica (complexação de esfera interna), caracterizado por altos valores dos parâmetros de afinidade sorvato-sorvente (K); e outro caracterizado por baixos valores de K , que sugerem o predomínio de interação do tipo eletrostática (complexação de esfera externa). Na Figura 10.1 são apresentadas as isotermas de sorção e de dessorção de íons prata sobre as bentonitas BaVC-1 e SWy-2.

Tabela 10.1 – Parâmetros ajustados das isotermas de sorção-dessorção de íons Ag^+ sobre as bentonitas BaVC-1 e SWy-2; coeficiente de determinação do modelo (R^2) e raiz quadrada do erro médio associado ao modelo ($RMSE$)

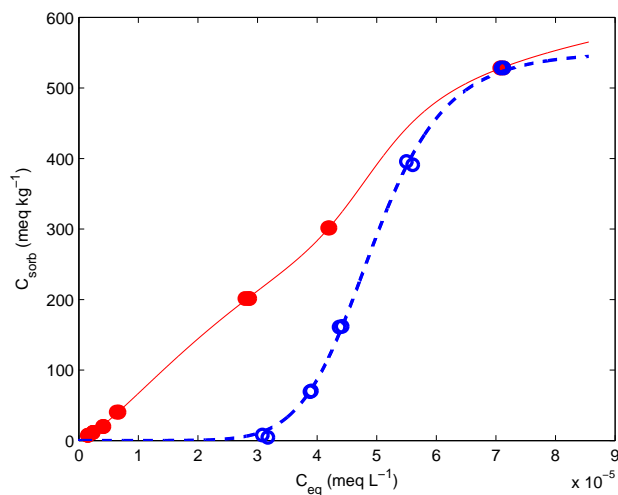
Processo	Bentonita	K_1 (L meq ⁻¹)	K_2	b_1 (meq kg ⁻¹)	b_2	n_1	n_2	RMSE	R^2
Sorção	BaVC-1	$2,02 \times 10^4$	$2,18 \times 10^4$	158	584	9,51	1,34	1,44	0,9999
	SWy-2	$5,23 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^3$	286	563	0,160	1,49	1,89	0,9999
Dessorção	BaVC-1	70,0	$2,03 \times 10^4$	575	550	1,20	8,05	7,15	0,9985
	SWy-2	80,2	$7,48 \times 10^3$	100	276	0,290	11,6	11,9	0,9640

K: parâmetro de afinidade sorvato-sorvente; *b*: capacidade de sorção; *n*: índice de heterogeneidade

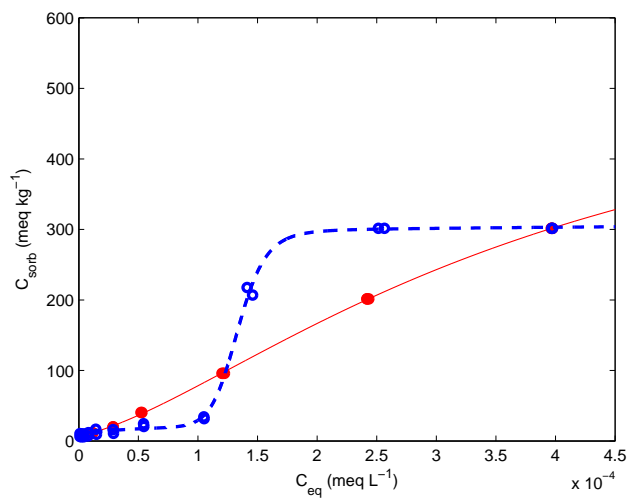
De acordo com os valores de K e b , nota-se em ambos os materiais o predomínio da interação do tipo específica, pois há um maior número de sítios sortivos com alta afinidade (b_2, K_2) pelos íons prata.

A faixa de pH na sorção de íons prata variou em média de 7,90–6,50 e 7,30–6,80, para BaVC-1 e SWy-2, respectivamente. Na dessorção, a variação foi de 6,75–8,10 para BaVC-1 e 6,87–7,54 para SWy-2 (Figuras 1 e 2 do Apêndice C). A diminuição do pH na sorção já era esperada, uma vez que a interação dos materiais com íons prata provoca a desprotonação nas hidroxilas terminais dos argilominerais, além do processo de troca-iônica na galeria interlamelar das montmorilonitas. Enquanto na dessorção, o aumento do pH se justifica na protonação do material e mobilização de íons prata para a fase líquida (ZAFAR et al., 2002;

Figura 10.1 – Isotermas de sorção-dessorção de íons prata nas bentonitas (a) BaVC-1 e (b) SWy-2. A curva em vermelho é a isoterma de sorção e em azul a isoterma de dessorção, ambas ajustadas com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich.



(a)



(b)

AKGUL et al., 2006; HEFNE et al., 2010; JINTAKOSOL; NITAYAPHAT, 2016).

O favorecimento do processo sortivo foi verificado pelos elevados valores do coeficiente de distribuição (Tabela 1 do Apêndice B), confirmado pelo R_L , que variou de 10^{-6} a 10^{-1} , conforme mostra a Tabela 10.2. ΔG° indicou a viabilidade do processo de sorção em todos os sítios de BaVC-1, enquanto para SWy-2, somente uma parte dos sítios que interagem com a prata tem o processo sortivo favorecido. Na sorção foi verificada a diminuição do pH do meio, e aumento na dessorção. Quando o pH da solução aumenta, é uma evidencia da ocorrência da dessorção de cátions na superfície da argila (KHAN; REHMAN; KHAN, 1995; GEYIKÇI; BUYUKGUNGOR, 2013).

Tabela 10.2 – Fator de separação (R_{Li}); índice de histerese (IH), fator de mobilização (FM), capacidade máxima de sorção ($b_1 + b_2$) e Energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol $^{-1}$) para íons prata sobre as bentonitas BaVC-1 e SWy-2.

Material	R_{L1}	R_{L2}	IH	FM	$b_1 + b_2$ (meq kg $^{-1}$)	ΔG_1° (kJ mol $^{-1}$)	ΔG_2° (kJ mol $^{-1}$)
BaVC-1	$4,95 \times 10^{-6}$	$4,59 \times 10^{-6}$	-0,390	0,962	742	-24,1	-23,8
SWy-2	$9,99 \times 10^{-1}$	$3,87 \times 10^{-5}$	0,212	0,254	849	23,8	-23,9

A capacidade máxima de sorção de íons prata sobre os materiais foi calculada a partir da soma das capacidades de sorção nos diferentes tipos de sítios (b_1 e b_2), os quais foram 742 meq kg $^{-1}$ para BaVC-1 e 849 meq kg $^{-1}$ para SWy-2. No Capítulo 1, foram apresentadas as capacidades de troca catiônica para BaVC-1 e SWy-2, 782 e 904 meq kg $^{-1}$, respectivamente. Este resultado sugere que há ainda sítios sortivos desocupados em ambas as bentonitas.

O FM para BaVC-1 indicou a mobilização de 96% de íons prata para a fase líquida, enquanto SWy-2 apresentou 25%. Essa menor mobilização de íons prata da bentonita SWy-2 se deve ao seu comportamento histerético em altas concentrações do sorvato, caracterizado por valores de $IH > 0$, enquanto em baixas concentrações do sorvato e aumento da força iônica, a mobilização foi facilitada ($IH < 0$). Zafar et al. (2002) encontrou uma faixa de dessorção de prata que variou 17–29% para uma bentonita paquistanesa, comparativamente inferior ao desempenho da BaVC-1.

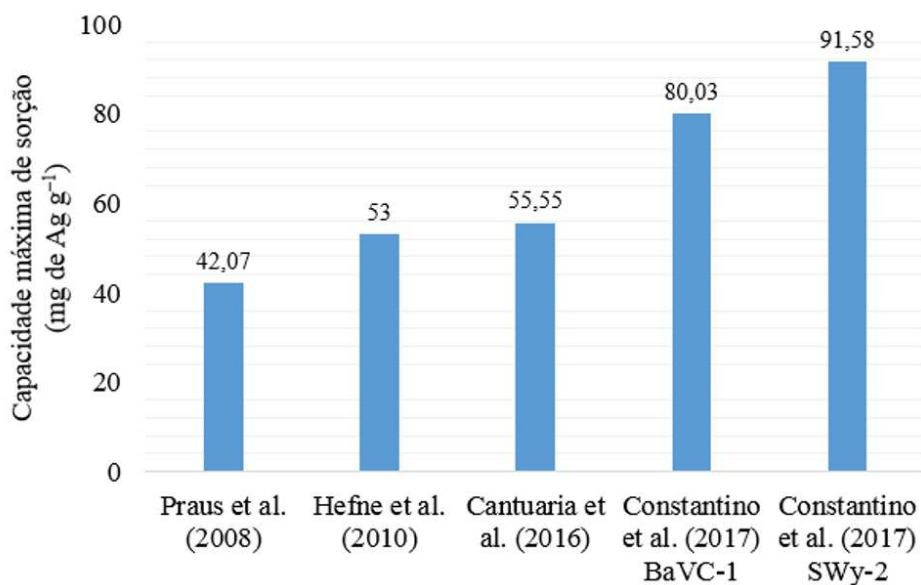
A baixa dessorção de íons prata por SWy-2 indica a necessidade de utilizar extratores específicos, como HNO $_3$ por exemplo, permitindo completa extração do sorvato da fase sólida.

O comportamento isotérmico da prata sobre as bentonitas foi similar ao obtido por Cantuaria et al. (2014) e Cantuaria et al. (2016) estudando uma bentonita da Paraíba. Além disso, aplicando o modelo de Langmuir, os autores encontraram uma capacidade máxima de sorção de íons prata de 0,515 mmol g $^{-1}$, inferior ao obtido pelo presente estudo (CONSTANTINO et al., 2017) – 0,742 e 0,849 mmol g $^{-1}$ para BaVC-1 e SWy-2, respectivamente. De forma análoga, Praus, Turicová e Valaskova (2008) utilizando uma bentonita de Wyoming (EUA) na sorção de íons prata, obtiveram capacidade máxima de sorção de 0,390 mmol g $^{-1}$

aplicando os modelos de Langmuir e Langmuir–Freundlich considerando um tipo de sítio apenas (Sips). Hefne et al. (2010) estudando uma bentonita saudita encontraram 53 mg g^{-1} de capacidade sortiva de íons prata.

Na Figura 10.2 é apresentada uma comparação das capacidades sortivas de íons prata por bentonitas em estudos similares a este nos últimos anos.

Figura 10.2 – Comparação das capacidades máximas de sorção de íons prata sobre bentonitas em estudos realizados nos últimos 10 anos.



Os parâmetros de afinidade sorvato–sorvente foram similares entre os autores citados mas inferiores ao do presente estudo. Cantuaria et al. (2014) e Cantuaria et al. (2016) obtiveram $K = 0,148 \text{ L mmol}^{-1}$ e $n = 1,45$, aplicando o modelo de Freundlich, enquanto Praus, Turicová e Valaskova (2008) encontraram $K = 1,31 \text{ L mmol}^{-1}$ e $1,30 \text{ L mmol}^{-1}$ e $n = 5,61$ e $1,03$ aplicando os modelos de Langmuir e Sips, respectivamente.

Ressalta-se que nos trabalhos citados os coeficientes de determinação (R^2) foram inferiores aos obtidos por este estudo, indicando que o modelo duplo de Langmuir–Freundlich foi mais adequado para o ajuste dos dados e confiabilidade da estimativa dos parâmetros do modelo. Nos estudos de Khan, Rehman e Khan (1995), Hefne et al. (2010) e Cantuaria et al. (2016) verificou-se que a sorção de íons prata sobre bentonitas é do tipo fisiosorção, a partir do calor de adsorção (ΔH , kJ mol^{-1}) ou empregando o modelo de Dubinin–Radushkevich. Estes estudos indicaram uma interação do tipo eletrostática, contrariando o que foi sugerido pelo presente estudo. Desta forma, seria interessante a determinação da entalpia do processo, necessitando de experimentos em mais de uma temperatura. O modelo de Dubinin–Radushkevich não ajustou-se aos dados experimentais e, por isso, não foi possível obter informações relacionadas à energia do processo.

As altas eficiências de sorção de íons prata pelas bentonitas ($ES \simeq 100\%$) indicaram

o alto potencial desses materiais na pré-concentração de íons prata. Zafar et al. (2002) encontraram uma faixa de eficiência sortiva de 26–82% para íons prata em uma bentonita paquistanesa, demonstrando a melhor qualidade sortiva dos materiais do presente estudo.

Apesar da boa capacidade sortiva de íons prata por bentonitas, estudos envolvendo a síntese ou modificação de resinas quelantes têm apresentado capacidade de sorção superior (maiores que 100 mg g^{-1}), conforme relatado por Donia, Atia e Elwakeel (2007), El-Ghaffar, Mohamed e Elwakeel (2009), Elwakeel, El-Sayed e Darweesh (2013). No entanto, o baixo custo e abundância das bentonitas, favorecem sua aquisição e representa uma alternativa viável como sorvente de cátions.

De maneira geral, pôde-se observar em estudos mais recentes, envolvendo a sorção de íons prata em bentonitas, a não discriminação dos tipos de interação do sorvato com o sorvente, além de não explorarem profundamente os atributos relacionados à caracterização dos materiais, associando-os aos parâmetros de modelos matemáticos, o que qualifica o presente estudo.

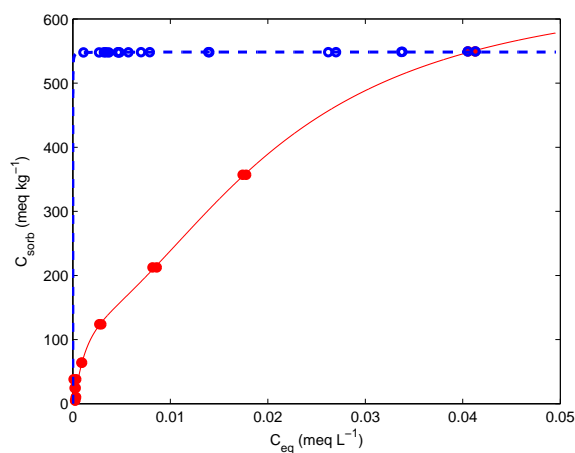
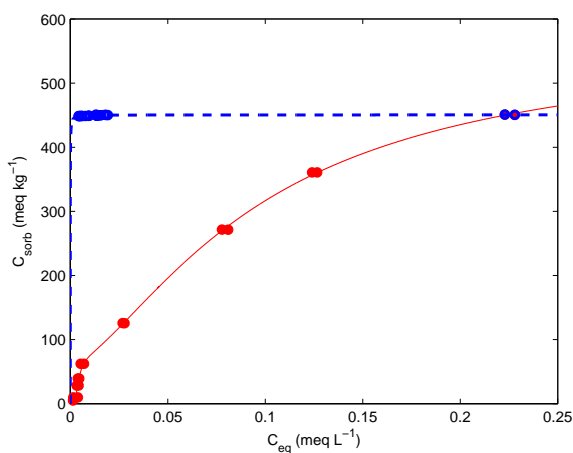
O efeito da competição de outros cátions com íons prata não foi abordado nesta investigação, mas será considerado em estudos envolvendo dispositivos de pré-concentração para análise. Entretanto, no estudo da sorção de prata sobre as bentonitas foram aplicados outros modelos matemáticos de sorção, como: Langmuir, Freundlich, Toth, Kolbe-Corrigan, Khan Radke-Prausnitz, além do modelo duplo de Langmuir-Freundlich. Esses modelos foram considerados por terem sido derivados dos modelos originais de Freundlich e de Langmuir, e consistiu em um trabalho de conclusão de curso (TCC) de um dos integrantes do grupo de pesquisa. A partir dos resultados deste TCC, foi redigido e submetido um artigo que está sob revisão. No entanto, neste capítulo abordar-se-á somente os resultados referentes ao modelo duplo de Langmuir-Freundlich, devido ao melhor ajuste dos dados.

10.2 Sorção de Se(IV) e Se (VI) sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato

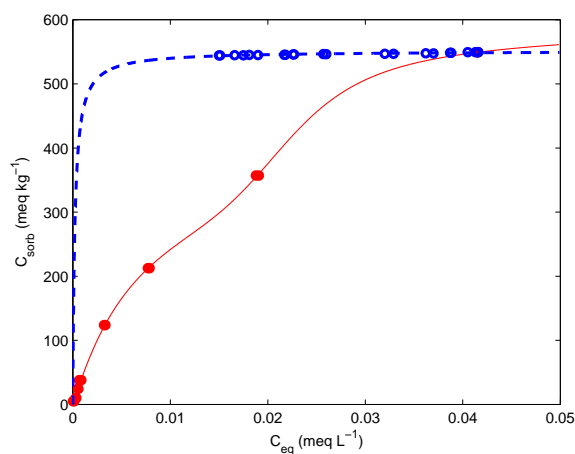
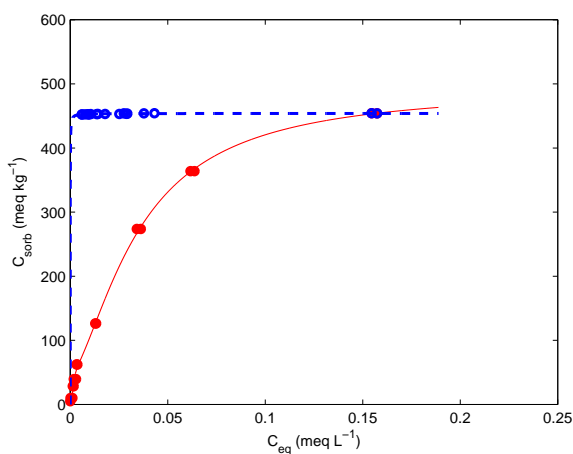
As isotermas de sorção e dessorção das espécies aniônicas de selênio na presença de ânions competidores são mostradas na Figura 10.3. O modelo duplo Langmuir-Freundlich se justou bem aos dados de sorção ($0,9932 < R^2 < 0,9997$ e $RMSE < 5\%$), e dessorção foi ajustada pelo modelo de Langmuir. Os parâmetros ajustáveis da sorção são apresentadas na Tabela 10.3.

A faixa de pH na sorção de selenito na presença de nitrato, sulfato e fosfato foi de: 10,65–11,97; 10,51–11,95 e 10,57–11,91, respectivamente. Para selenato, a variação do pH foi de: 10,51–11,96; 10,90–11,90 e 11,07–11,85, para nitrato, sulfato e fosfato, respectivamente

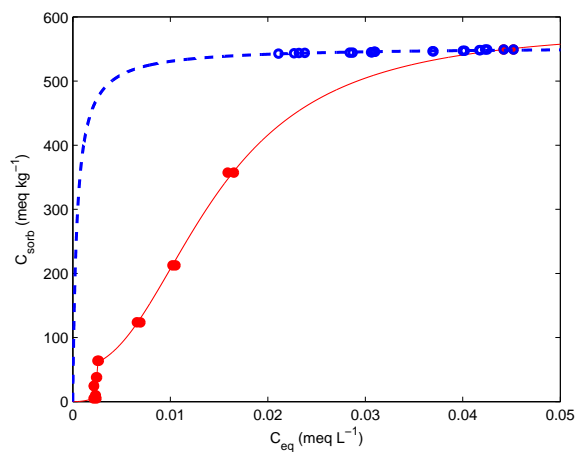
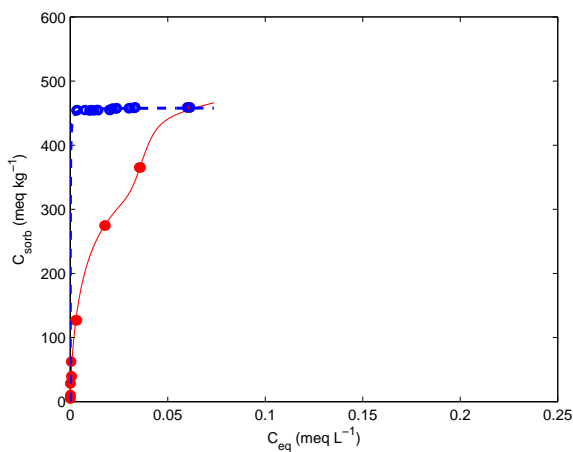
Figura 10.3 – Isotermas de sorção-dessorção de selenito (à esquerda) e selenato (à direita) em competição com (a) nitrato, (b) sulfato e (c) fosfato. A curva em vermelho é a isoterma de sorção, ajustada com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich, e em azul a isoterma de dessorção, ajustada com o modelo de Langmuir.



(a)



(b)



(c)

Tabela 10.3 – Parâmetros ajustados do modelo duplo de Langmuir-Freundlich para a sorção de selenato e selenito sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato; coeficiente de determinação do modelo (R^2); raiz quadrada do erro médio associado ao modelo ($RMSE$); e fator de mobilização (FM)

Espécie	Ânion	K_1	b_1	n_1	K_2	b_2	n_2	R^2	$RMSE$	FM
Se(IV)	NO_3^-	237	60,0	4,04	10,3	503	1,49	0,9980	8,85	0,0015
	SO_4^{2-}	651	48,4	2,82	28,6	446	1,55	0,9987	7,14	0,0047
	PO_4^{3-}	26,9	92,0	11,3	95,2	461	0,75	0,9958	12,8	0,0039
Se(VI)	NO_3^-	845	149	1,40	47,7	510	1,96	0,9964	13,0	0,0017
	SO_4^{2-}	44,9	200	5,88	139	409	1,07	0,9997	4,16	0,0142
	PO_4^{3-}	74,1	79,2	6,69	68,0	550	1,59	0,9932	17,9	0,0266

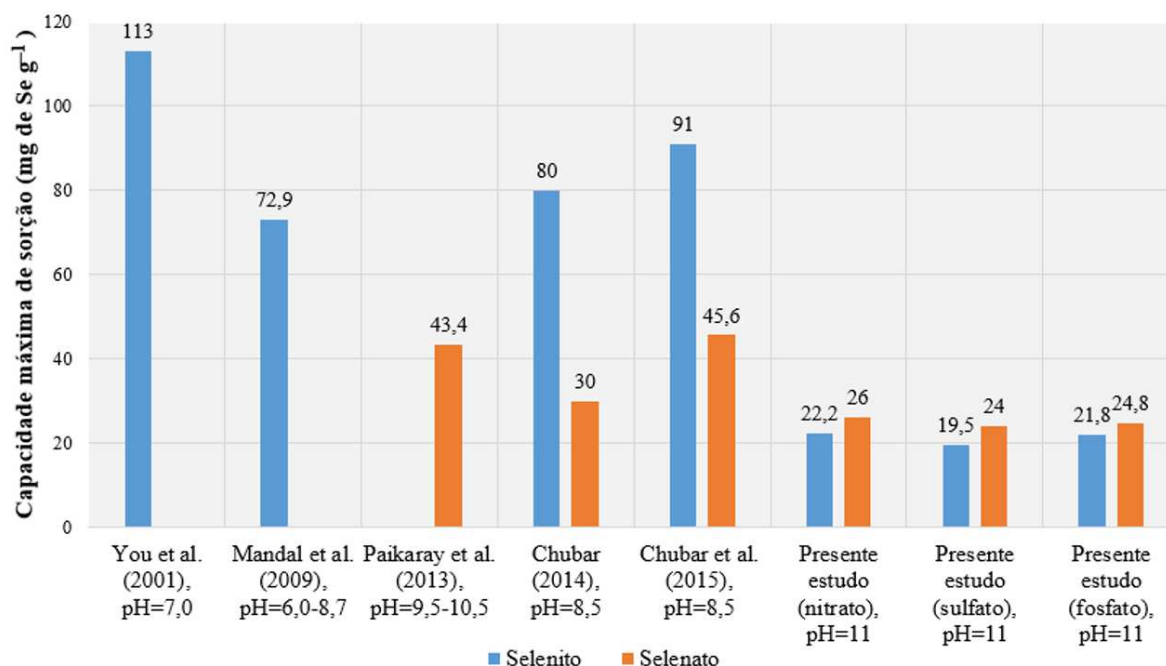
K (L meq⁻¹): parâmetro de afinidade sorvato-sorvente; b (meq kg⁻¹): capacidade de sorção; n : índice de heterogeneidade dos sítios sortivos

(Figura 3 do Apêndice C). O aumento do pH na sorção já era esperado devido a desidroxilação do material em decorrência da intercalação dos ânions (ROVIRA et al., 2008). Na dessorção foi observada a diminuição do pH, indicando a mobilização das espécies de selênio para a fase líquida. No entanto, os baixos valores de FM sugerem que a variação do pH na dessorção não se deve somente a selenito e selenato, mas também aos ânions competidores presentes no meio.

De forma geral, foi observado um alto número de sítios sortivos com baixa afinidade sorvato-sorvente (b_2, K_2), sugerindo o predomínio da complexação de esfera externa das espécies de selênio com o HDL, com exceção do caso envolvendo selenito/fosfato e selenato/-fosfato, onde predominou interação do tipo específica. Outros autores já verificaram que o principal mecanismo de interação de Se(IV) e Se(VI) com a hidrotalcita calcinada é do tipo complexação de esfera externa (OPISO et al., 2010; PAIKARAY; HENDRY; ESSILFIE-DUGHAN, 2013).

Chubar e Szlachta (2015) observaram uma diminuição de 91 para 78 mg de Se g⁻¹ na capacidade de sorção de selenito e selenato sobre hidrotalcita, devido à presença do sulfato no meio. Desta forma, presume-se o maior efeito competitivo deste ânion sobre as espécies de selênio. Outros estudos apontaram maiores valores de capacidades de sorção de selenito e selenato sobre hidróxidos duplos lamelares, conforme consta na Figura 10.4. Na comparação com outros estudos, os valores inferiores neste estudo provavelmente se devam à maior competição de íons hidroxila com os ânions de interesse, sobre os sítios do material. Desta forma, sugere-se em estudos posteriores uma faixa de pH de ambientes aquáticos (em torno de 5,5 a 8,5).

O desempenho dos HDL na sorção das espécies ânionicas de Se é bem superior quando comparado a outros materiais. Morel et al. (2015) estudaram a sorção de selênio em alumina e montmorilonita, enquanto Rovira et al. (2008) e Bleiman e Mishael (2010) utilizaram óxi-hidróxidos de ferro e compósitos à base de quitosana, argila e óxidos, respectivamente. Neste

Figura 10.4 – Comparação da capacidade de sorção de selenito e selenato em Mg-Al-HDL.

última caso, os autores encontraram uma capacidade sorção de 0,43 mg de Se g⁻¹ em pH variando de 4–7.

Índices de histerese positivos e baixos valores de fator de mobilização, variando de 0,15 a 0,47% para selenito e 0,17 a 2,66% para selenato, sugerem dificuldade de dessorção das espécies de selênio do material para a fase líquida. O emprego de extratores específicos (por ex. NaOH) seria uma forma de garantir uma maior mobilização do sorvato (MIYATA, 1980; CHATELET et al., 1996; CREPALDI et al., 2002; GUPTA; CHAUHAN; SANKARARAMAKRISHNAN, 2009), e assim, viabilizar o uso deste material para a pré-concentração das espécies de Se.

As capacidades máximas de sorção, mostradas na Tabela 10.4, revelaram um maior efeito competitivo do sulfato sobre os ânions de selênio, devido aos baixos valores de capacidade máxima de sorção, quando comparado com nitrato e fosfato. A ordem dos efeitos sobre a sorção das espécies de Se, são resumidos a seguir, de forma decrescente:

- Se(IV): $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^-$
- Se(VI): $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^-$

You, Vance e Zhao (2001) observaram um comportamento diferente para a sorção de selenito sobre HT, considerando a densidade de carga dos ânions, verificando a seguinte ordem decrescente de interferência: $\text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-}$, enquanto Yang et al. (2005), verificou a seguinte ordem de competição na sorção de selenito sobre HTC: $\text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^-$. No entanto, Yang et al. (2005) não encontrou uma diferença significativa

no efeito competitivo do fosfato e do sulfato, se aproximando do resultado que foi encontrado no presente estudo.

Empregando-se EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), Opiso, Sato e Yoneda (2016) sugeriram a formação de complexação de esfera externa do selênio com a superfície do HDL. Adicionalmente, os autores verificaram o aumento no espaçamento basal da hidrotalcita, indicando a retenção de dos ânions de selênio na camada interlamelar.

O maior efeito interferente do sulfato sobre a sorção de selenito e selenato provavelmente se deva à interação preferencial do HDL com ânions de carga divalente, particularidade esta relacionada ao efeito de memória do material precursor que continha íons carbonato no espaço interlamelar. Além disso, o sulfato possui características e propriedades semelhantes ao selenato, justificando em parte o maior efeito competitivo com Se(VI) (PEAK; SPARKS, 2002; PEAK, 2006).

Chubar e Szlachta (2015) verificaram um maior efeito competitivo do sulfato com o selenato, enquanto Chubar (2014) observou uma maior retenção de selenito sobre Mg-Al-HDL, além de evidências que apontam para o predomínio de complexação de esfera interna, contrariando o resultado deste estudo quando considera as capacidades máximas de sorção obtidas e as afinidades sorvato-sorvente (Tabela 10.2). Era esperado que o selenito em ambas as formas, HSeO_3^- e SeO_3^{2-} , interagisse de forma mais intensa com o sorvente, uma vez que possui pares de elétrons isolados na estrutura. Devido à variação do pH de sorção e dessorção (10–12) podem ocorrer duas espécies de fosfato: hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) e fosfato (PO_4^{3-}), que juntamente com íons hidroxila, competem pelos sítios do HDL. A espécie divalente de fosfato, e mais relevante sob o ponto de vista ambiental, justifica em parte a maior competição sortiva com Sb(V) sobre o material.

A alta eficiência de sorção pela HTC com as espécies aniônicas de selênio, variando de 98,30 a 99,99%, e os altos valores de coeficientes de distribuição (Tabela 2 do Apêndice B), indicaram o bom desempenho do material na sorção de selenito e selenato a partir de soluções aquosas em uma ampla faixa de concentração. Além disso, foi constatado o favorecimento termodinâmico dos processos de sorção em todos os casos, com valores de R_L que variaram de 10^{-4} a 10^{-3} , além de espontaneidade indicada pelos valores negativos de energia livre de Gibbs (Tabela 10.4).

Vale ressaltar que a sorção de selenito e selenato sobre HTC resultou em novos hidróxidos duplos lamelares e o comportamento observado no estudo competitivo com outros ânions está relacionado às respectivas densidades de carga e, conseqüentemente, aos raios iônicos (Tabela 10.5). A geometria piramidal do selenito com um par de elétrons isolado pode interagir mais fortemente com os sítios sortivos do HDL, em comparação ao selenato, que possui geometria tetraédrica sem par de elétrons isolado (Figura 10.5) (PEAK; SPARKS, 2002; PEAK, 2006;

Tabela 10.4 – Fator de separação (R_L), Energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol⁻¹) e capacidade máxima de sorção ($b_1 + b_2$, meq kg⁻¹) de selenito e selenato sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato

Espécie	Ânion	R_{L1}	R_{L2}	ΔG_1°	ΔG_2°	$(b_1 + b_2)$
Se(IV)	NO ₃ ⁻	$4,2 \times 10^{-4}$	$9,7 \times 10^{-3}$	-13,2	-5,61	563
	SO ₄ ²⁻	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-3}$	-15,6	-8,08	494
	PO ₄ ³⁻	$3,7 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	-7,93	-10,9	553
Se(VI)	NO ₃ ⁻	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-3}$	-16,2	-9,32	659
	SO ₄ ²⁻	$2,2 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$	-9,17	-11,9	609
	PO ₄ ³⁻	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	-14,4	-10,2	629

SHRIVER; ATKINS; LANGFORD, 2010; CHUBAR; SZLACHTA, 2015).

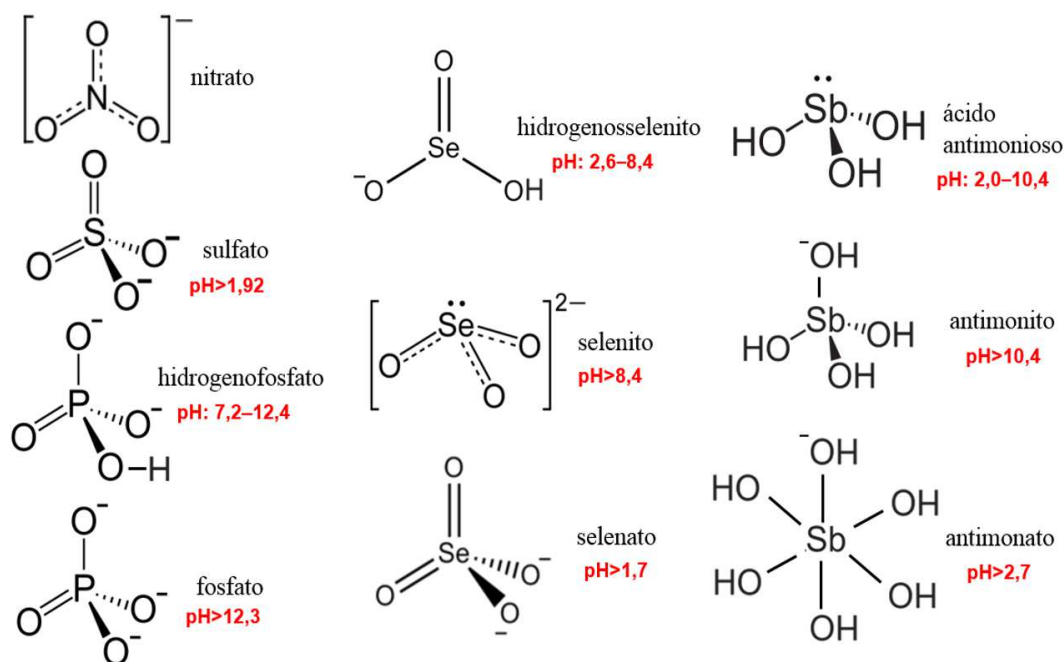
Tabela 10.5 – Raios iônicos de alguns ânions de acordo com David (2003) e Claude (2004) e suas respectivas geometrias espaciais segundo o modelo de repulsão dos pares de elétrons na camada de valência (VSEPR) e densidade de carga

Ânion	Fórmula	Raio (pm)	Geometria espacial	Densidade de carga
Selenito	SeO ₃ ²⁻	239	Piramidal	119,5
Selenato	SeO ₄ ²⁻	249	Tetraédrica	124,5
Nitrato	NO ₃ ⁻	200	Trigonal planar	200,0
Sulfato	SO ₄ ²⁻	258	Tetraédrica	129
Fosfato	PO ₄ ³⁻	238	Tetraédrica	79,3
Carbonato	CO ₃ ²⁻	189	Trigonal planar	94,5
Hidróxido	OH ⁻	133	Linear	133

De acordo com Sparks (2005), íons nitrato têm baixa afinidade com óxidos metálicos, como é o caso da HTC, formando preferencialmente interação por complexação de esfera externa. Fato este também comprovado nos estudos de Paikaray, Hendry e Essilfie-Dughan (2013), Goh e Lim (2010) e Opiso, Sato e Yoneda (2016). Já íons fosfato, sulfato e carbonato têm alta afinidade com a superfície de óxidos metálicos, formando predominantemente, interação do tipo esfera interna. O selenato pode apresentar alta ou moderada afinidade com a superfície dos óxidos metálicos, dependendo do pH, força iônica e tipo de mineral, comportamento este também é confirmado por Sposito (2008) e por Sato, Wakabayashi e Shimada (1986).

Estudos similares a este verificaram que os HDL têm maior afinidade para ânions com maior densidade de carga e divalentes, em detrimento a aniôns monovalentes (MIYATA, 1983; DUTTA; PURI, 1989; YOU; VANCE; ZHAO, 2001; GOH et al., 2010).

Figura 10.5 – Estruturas dos ânions envolvidos neste estudo e faixa de pH em que ocorrem as principais espécies de selênio, antimônio e dos ânions competidores.



Fonte: Pauling (1933), Peak (2006), Watkins et al. (2006), Shriver, Atkins e Langford (2010), Wilson et al. (2010), Ungureanu et al. (2015)

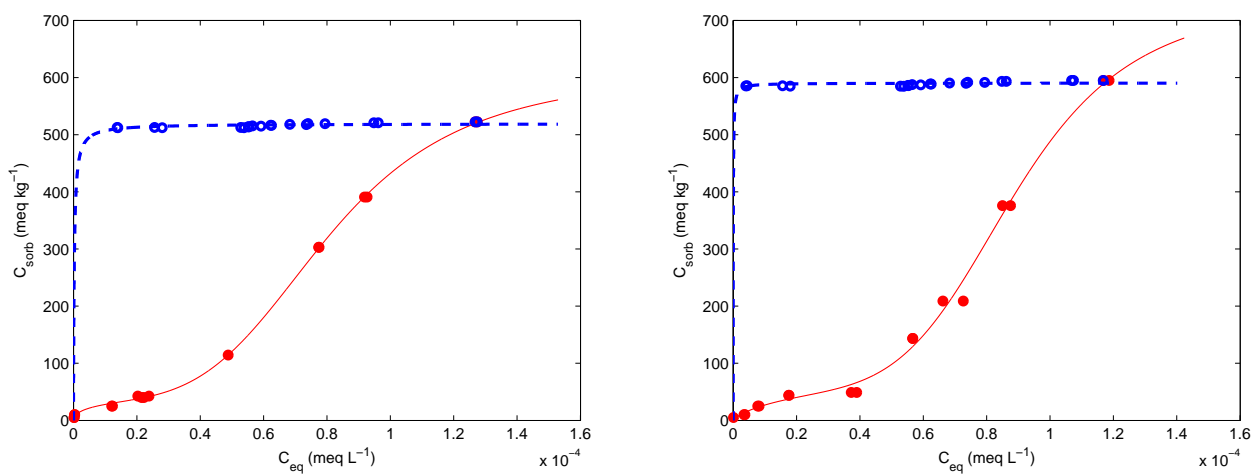
10.3 Sorção de Sb(III) e Sb(V) sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato

As isotermas de sorção e dessorção das espécies de antimônio na presença de ânions competidores são mostradas na Figura 10.6. O modelo duplo Langmuir-Freundlich se justou bem aos dados de sorção ($0,9925 < R^2 < 0,9998$ e $RMSE < 5\%$), enquanto o modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados de dessorção. Os parâmetros ajustáveis da sorção, apresentados na Tabela 10.6, revelaram que as duas espécies de Sb interagem na forma de complexos de esfera interna com os sítios do sorvente, dado aos altos valores de K para b_1 e b_2 em todos os casos envolvendo a competição com outros ânions.

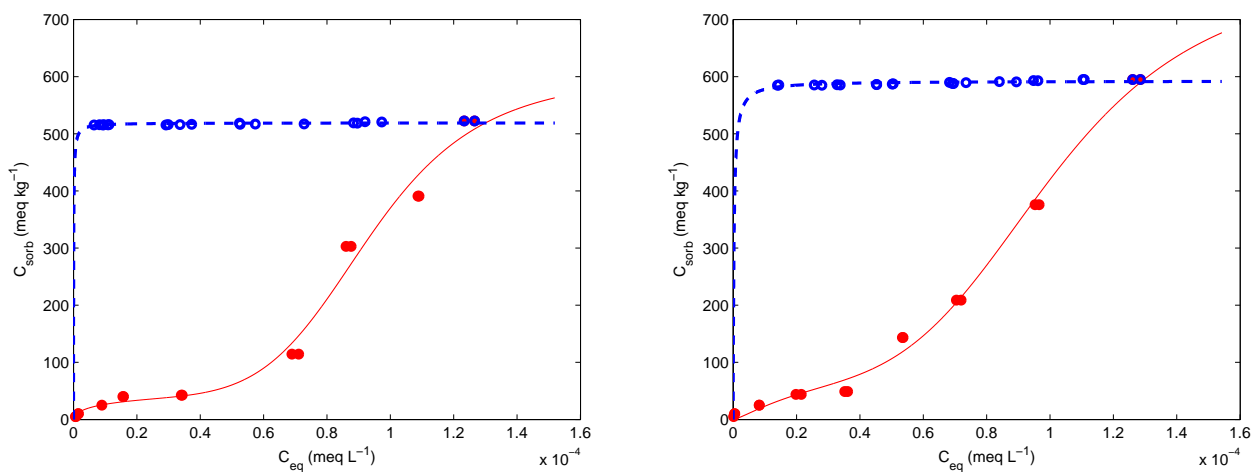
A partir dos valores de capacidade máxima de sorção, apresentados na Tabela 10.7, foi possível sugerir que o sulfato provocou maior interferência na sorção de Sb(III) no HDL, devido aos menores valores da capacidade máxima de sorção, seguido de nitrato e fosfato. Para Sb(V), o maior efeito interferente foi observado na competição com fosfato, seguido de nitrato e sulfato. A ordem dos efeitos sobre a sorção das espécies de Sb, são resumidos a seguir, de forma decrescente:

- Sb(III): $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$
- Sb(V): $\text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$

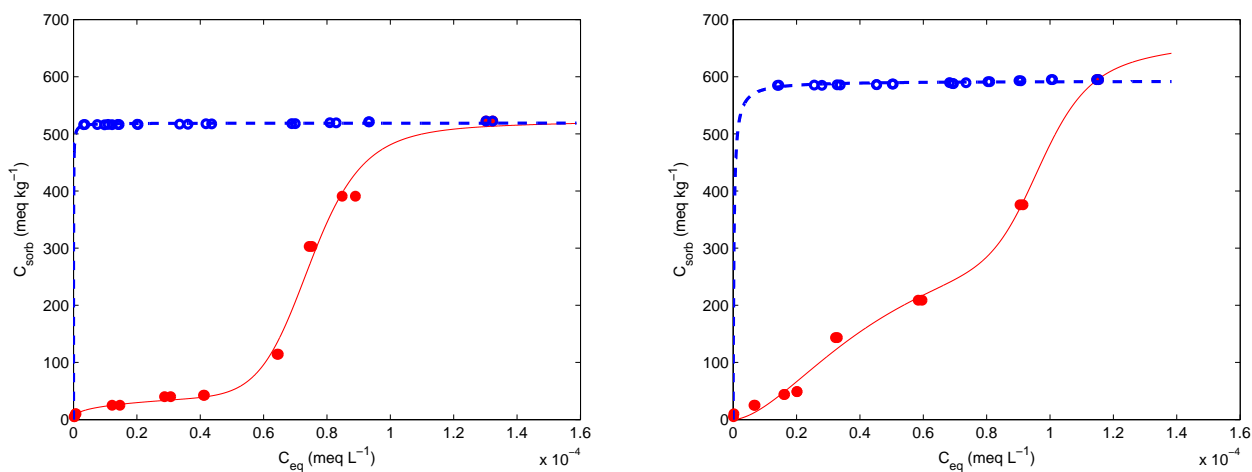
Figura 10.6 – Isotermas de sorção-dessorção de Sb(III) (à esquerda) e Sb(V) (à direita) em competição com (a) nitrato, (b) sulfato e (c) fosfato. A curva em vermelho é a isoterma de sorção, ajustada com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich, e em azul a isoterma de dessorção, ajustada com o modelo de Langmuir.



(a)



(b)



(c)

Tabela 10.6 – Parâmetros ajustados do modelo duplo de Langmuir-Freundlich para a sorção de Sb(III) e Sb(V) sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato; coeficiente de determinação do modelo (R^2); raiz quadrada do erro médio associado ao modelo ($RMSE$); e fator de mobilização do sorvato (FM)

Espécie	Ânion	K_1	b_1	n_1	K_2	b_2	n_2	R^2	$RMSE$	FM
Sb(III)	NO_3^-	$3,0 \times 10^4$	80	0,53	$1,2 \times 10^4$	550	3,8	0,9998	3,48	0,0078
	SO_4^{2-}	$5,0 \times 10^4$	67	0,60	$1,1 \times 10^4$	550	5,4	0,9865	25,9	0,0019
	PO_4^{3-}	$7,1 \times 10^2$	190	0,40	$1,3 \times 10^4$	462	9,1	0,9925	19,4	0,0010
Sb(V)	NO_3^-	$2,5 \times 10^4$	110	0,81	$1,1 \times 10^4$	650	4,8	0,9966	13,58	0,0033
	SO_4^{2-}	$4,0 \times 10^4$	100	1,3	$9,9 \times 10^3$	690	4,1	0,9951	16,36	0,0045
	PO_4^{3-}	$1,0 \times 10^4$	325	13	$2,0 \times 10^4$	377	1,7	0,9954	15,91	0,0064

K (L meq $^{-1}$): parâmetro de afinidade sorvato-sorvente; b (meq kg $^{-1}$): capacidade de sorção; n : índices de heterogeneidade dos sítios sortivos

Nakamaru e Sekine (2008) e Griggs et al. (2011) também verificaram o maior efeito competitivo do fosfato com Sb(V) em sítios sortivos de argilas e óxidos de solos, a partir da interação com as hidroxilas terminais da superfície. Alguns autores já reportaram que o principal mecanismo de interação de Sb(III) e Sb(V) com óxidos de ferro e de alumínio é por complexação de esfera interna (GUO et al., 2014; SHAN; MA; TONG, 2014; XI; HE; LIN, 2011; XI et al., 2013). Resultados reportados indicaram um comportamento de retenção das espécies de Sb em outros materiais similares ao do presente estudo.

A faixa de pH da sorção de Sb(III) na presença de nitrato, sulfato e fosfato foi de: 9,27–12,11; 9,91–12,10 e 9,79–12,05, respectivamente. Para Sb(V), a variação do pH foi de: 10,60–12,06; 10,70–12,08 e 10,34–12,03, para nitrato, sulfato e fosfato (Figura 5 do Apêndice C). Analogamente ao selênio, o aumento do pH indicou a ocorrência do processo sortivo, e consequente diminuição do pH na dessorção.

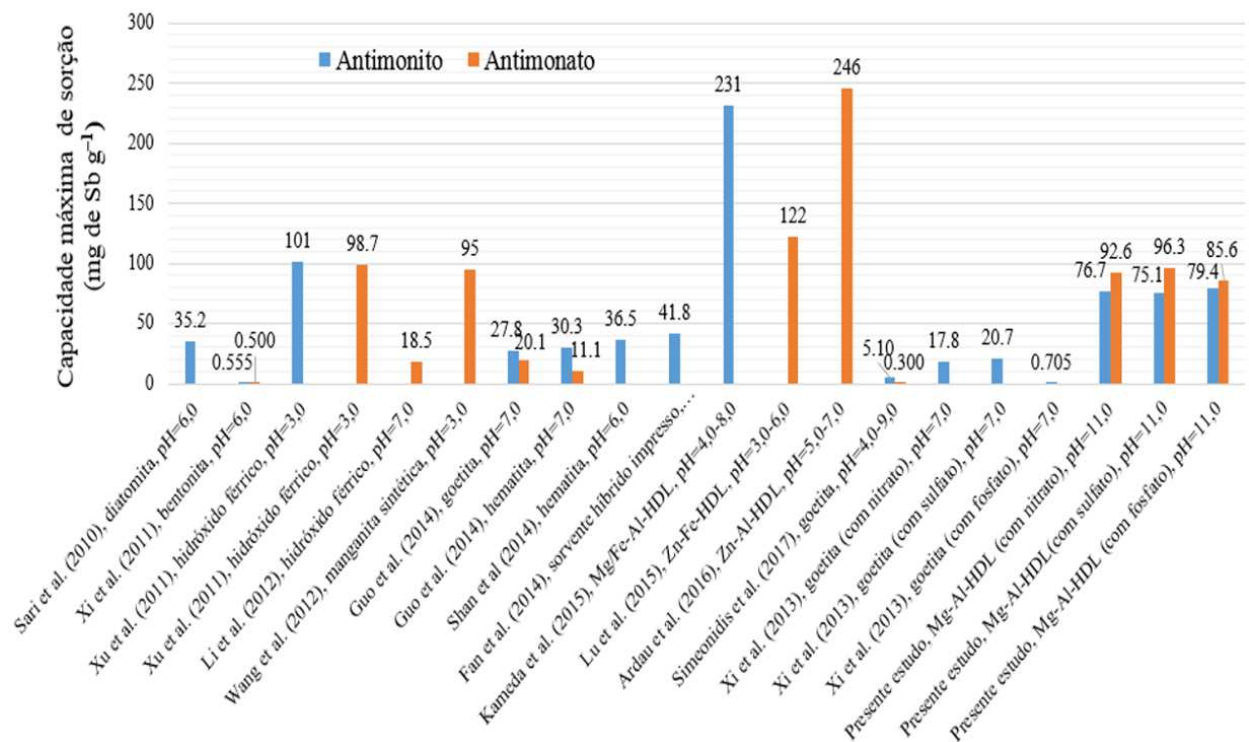
Os efeitos observados na competição da sorção de Sb(III) e Sb(V) sobre o HDL, provavelmente estejam relacionados às geometrias das espécies e seus raios iônicos (Tabela 10.5). Apesar de não terem sido encontrados os raios iônicos das espécies $\text{Sb}(\text{OH})_3/\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ e $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, é esperado um raio iônico maior para Sb(V), devido ao maior número de ligantes. De acordo com o modelo de VSEPR, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ apresenta geometria piramidal com um par de elétrons isolado, enquanto $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ é um íon hexacoordenado (geometria octaédrica) (PAULING, 1933; GODFREY et al., 1998; SHRIVER; ATKINS; LANGFORD, 2010; WILSON et al., 2010). Portanto, era esperada maior capacidade de sorção para Sb(III), devido à interação dos sítios sortivos com o par de elétrons da forma $\text{Sb}(\text{OH})_3$, ocorrendo juntamente com a forma $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$, devido ao pH do meio. Esta observação será constatada no capítulo seguinte, com o emprego de FRX na análise dos sólidos pós-sorção com as espécies de Sb em competição com nitrato, sulfato e fosfato.

A Figura 10.7 apresenta a capacidade de sorção de Sb sobre outros materiais. Os menores valores encontrados neste estudo podem ser justificados pelo pH do meio, 10 a 12. Fan et al.

(2014) estudando a sorção de Sb(III) em um sorvente híbrido ionicamente impresso, verificou a diminuição da capacidade sorviva em valores de pH elevados, devido à maior competição com íons hidroxila, em acordo com o que também foi reportado por Lu et al. (2015) na sorção de Sb(V) em Zn-Fe-HDL.

Vários estudos utilizaram óxidos e hidróxidos de ferro na sorção de espécies de Sb, como reportados por Xu et al. (2011), Li, Dou e Li (2012), Xi et al. (2013), Guo et al. (2014), Shan, Ma e Tong (2014), Simeonidis et al. (2017), os quais apresentaram valores de capacidade de sorção variando entre 0,30 e 98,7 mg Sb g⁻¹. Outros autores utilizaram diatomita (rocha altamente porosa proveniente de diatomáceas) (SARI; CITAK; TUZEN, 2010), bentonita (XI; HE; LIN, 2011), manganita (oxi-hidróxido de Mn) (WANG et al., 2012) e sorvente híbrido ionicamente impresso à base de sílica (FAN et al., 2014), encontrando valores de 0,50 a 95 mg Sb g⁻¹. No entanto, as maiores capacidades de sorção foram obtidas por hidróxidos duplos lamelares, variando de 122 a 246 mg Sb g⁻¹ (KAMEDA; KONDO; YOSHIOKA, 2015; LU et al., 2015; ARDAU; FRAU; LATTANZI, 2016).

Figura 10.7 – Comparação da capacidade de sorção de antimônio e antimonato por diversos sorventes.



Os valores de R_L revelaram favorecimento da sorção das duas espécies em todos os casos de competição, variando de 10^{-6} a 10^{-4} , bem como os valores negativos para a energia livre de Gibbs, atrelado ainda aos altos valores de coeficientes de distribuição (Tabela 3 do Apêndice B). Assim, estes parâmetros contribuem para justificar os altos valores de eficiência de sorção encontrados para as espécies de antimônio sobre a HTC ($SE=99\%$).

Baixos valores para o fator de mobilização, que variou de 0,10 a 0,78% para antimônio e 0,33 a 0,64% para antimonato, aliado aos valores positivos de IH , sugerem dificuldade de dessorção das espécies de Sb. Analogamente ao selênio a partir da HTC, baixa mobilização dos ânions para a fase líquida exigiria o uso de extratores específicos para promover alta eficiência de dessorção, tais como de NaOH ou NaCl (CREPALDI et al., 2002; PAIKARAY; HENDRY; ESSILFIE-DUGHAN, 2013).

Tabela 10.7 – Fator de separação (R_L), Energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol⁻¹) e capacidade máxima de sorção ($b_1 + b_2$, meq kg⁻¹) de Sb(III) e Sb(V) sobre HTC em competição com nitrato, sulfato e fosfato

Espécie de Sb	Ânion	R_{L1}	R_{L2}	ΔG_1°	ΔG_2°	($b_1 + b_2$)
Sb(III)	NO_3^-	$3,3 \times 10^{-6}$	$8,1 \times 10^{-6}$	-24,9	-22,7	630
	SO_4^{2-}	$2,0 \times 10^{-6}$	$9,4 \times 10^{-6}$	-26,1	-22,3	617
	PO_4^{3-}	$1,4 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-6}$	-15,8	-22,9	652
Sb(V)	NO_3^-	$4,1 \times 10^{-6}$	$8,9 \times 10^{-6}$	-24,4	-22,5	760
	SO_4^{2-}	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	-25,5	-22,2	790
	PO_4^{3-}	$9,7 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	-22,3	-23,9	702

Considerando que a matéria orgânica natural (MON) representa cerca de 60% da composição de sistemas aquáticos, na forma de ácidos húmicos e fúlvicos (STEVENSON, 1994), seria interessante um estudo que contemplasse o seu efeito na sorção dos ânions sobre os HDL. No entanto, neste estudo não foi planejado avaliar o efeito da MON na sorção das espécies de interesse, o que não impede uma discussão a partir das experiências de outros autores. Goh e Lim (2010) verificaram que 10 mg L⁻¹ de MON afetou a sorção de arsenato sobre hidrotalcita, confirmando o seu efeito competitivo com os ânions sobre os HDL. Analogamente, ácidos húmicos e alginato foram utilizados por Shan, Ma e Tong (2014) para estudar o efeito da MON sobre a sorção de Sb(III) na hematita modificada com nanopartículas magnéticas, e observaram que este sorvente tem bom desempenho mesmo com concentração de MON acima de 8 mg L⁻¹. Wilson et al. (2010) já havia abordado em sua revisão o efeito regulador da MON sobre as espécies de antimônio no ambiente, no qual 56% de Sb(V) ficaram retidos em ácidos húmicos, enquanto Sb(III), em sua forma neutra, foi retido em até 30%.

Uma curiosidade sobre o uso de hidrotalcita envolvendo o antimônio, é que este material já vem sendo estudado em sistemas biológicos como carreador de medicamentos à base de Sb(III) com efeito leishmanicida, utilizando hidróxido duplo lamelar nanoestruturado para aumentar a eficiência de ação do fármaco (MENEZES et al., 2014).

11 Conclusão

As bentonitas BaVC-1 e SWy-2 apresentaram alta eficiência de sorção (>99%) em uma ampla faixa de concentração do sorvato.

Os valores de capacidade máxima de sorção e CTC apontaram que praticamente todos os sítios de BaVC-1 estavam ocupados pelo sorvato. Além disso, foi verificado que o principal mecanismo de interação das duas bentonitas com íons prata foi por complexação do tipo esfera interna. No entanto, a alta mobilização de íons prata pela BaVC-1 ($FM=96\%$), favorece a aplicação deste material para a pré-concentração de íons prata.

A HTC apresentou alta eficiência de sorção das espécies de selênio, com predomínio da interação do tipo complexação de esfera externa. Sulfato apresentou maior efeito na competição com selenito e selenato pelos sítios sortivos da HTC e os maiores valores de capacidade máxima de sorção ($b_1 + b_2$) de selenato sobre a HTC, indicando a maior retenção deste ânion, quando comparada ao selenito.

Baixos valores de fator de mobilização foram encontrados ($FM < 3\%$), indicando a pequena extensão do processo de dessorção dos ânions de selênio. Além disso, altos valores de eficiência de sorção em um amplo intervalo de concentração, indicam eficácia do material no processo de pré-concentração de selenato e selenito em ambientes aquáticos. Estas características favorecem a aplicação da HTC em dispositivos de pré-concentração.

A hidrotalcita calcinada também mostrou eficiência na remoção de Sb(III) e Sb(V) a partir de soluções aquosas, caracterizando-se como um processo espontâneo, com predomínio de complexação de esfera interna. A capacidade máxima de sorção indicou que íons sulfato apresentaram maior efeito na competição com Sb(III), enquanto fosfato interferiu mais na sorção de Sb(V) sobre HTC. Além disso, este parâmetro foi útil para verificar uma maior retenção de Sb(V) sobre o material.

Baixos valores de fator de mobilização foram encontrados ($FM < 1\%$), indicando baixa habilidade de dessorção das espécies de Sb em solução aquosa. Adicionalmente aos altos valores de eficiência de sorção em um amplo intervalo de concentração ($\cong 100\%$), os dois atributos indicaram a viabilidade sortiva da aplicação do material para a pré-concentração de antimônio.

Capítulo III – Caracterização pós-sorção dos materiais por FRX

12 Fundamentos da técnica de Fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X emitidos por tubos de raios X, raios gama ou por fonte radioativa, excitam os átomos que constituem um dado material, e resulta na emissão de linhas espectrais com energias características dos elementos, cujas intensidades estão relacionadas com a concentração dos elementos na amostra (BERTIN, 1975; JENKINS, 1999).

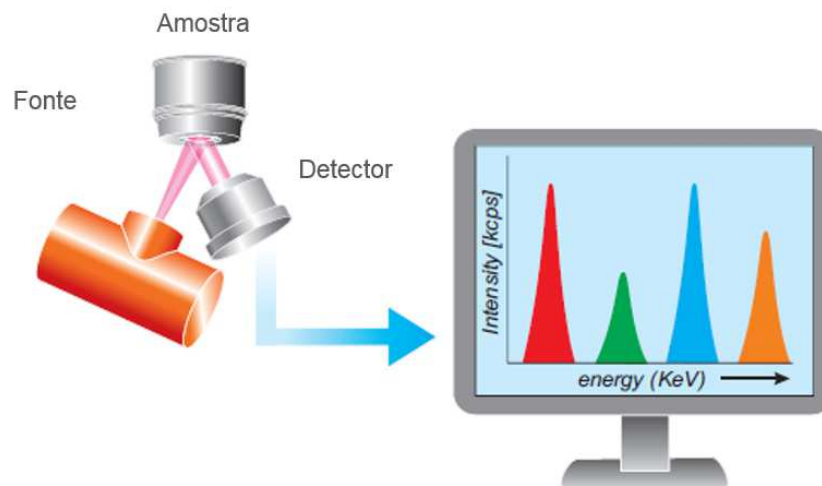
Os raios X formam parte do espectro eletromagnético com comprimentos de onda que variam da ordem de 10 nm a 0,01 nm (0,124–124 keV), sendo originados por dois processos, dentre outros: pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia, em tubos de raios catódicos onde parte ou toda a energia cinética dos elétrons é convertida em raios X (radiação de “*Bremsstrahlung*”), ou pela transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos. Os raios X produzidos pela desaceleração de um feixe de elétrons formam um espectro contínuo de distribuição de energia, que está diretamente associada com a alta tensão aplicada ao tubo, enquanto os raios X originados pela transição de elétrons formam um espectro discreto de distribuição de energia e está diretamente associada ao número atômico do elemento (PARREIRA, 2006).

Até 1966, eram utilizados unicamente espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WDXRF, abreviação de *wavelength dispersive X-ray fluorescence*), necessitando de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (JENKINS; GOULD; GEDCKE, 1981). Com o desenvolvimento do detector de Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF, *energy dispersive X-ray fluorescence*) (BERTIN, 1975; JENKINS, 1999).

Um sistema de fluorescência de raios X é constituído de uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os raios X característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e a eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector. Um espectro de EDXRF mostra a quantidade de fótons de raios X detectados (eixo da ordenada) *versus* a energia (eixo da abscissa). Dessa forma, as áreas sob os picos fornecem a quantidade total de fótons detectados

durante o tempo de medida. Normalmente, para a quantificação, utilizam-se os fotopicos $K\alpha$ para os elementos com número atômico abaixo de 52 (até o Sb) e $L\alpha$ para os elementos com $Z \geq 52$. O número total de fótons sob um fotopico é proporcional a quantidade daquele elemento em uma determinada quantidade de amostra. A figura 12.1 ilustra o processo o funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia.

Figura 12.1 – Representação esquemática da configuração básica de um espectrômetro de EDXRF.



Fonte: Adaptado de Brouwer (2010).

A técnica de EDXRF vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a quantificação simultânea ou sequencial de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, e praticamente nenhum preparo da amostra. Para amostras líquidas pode-se recorrer a uma pré-concentração, para atingir a sensibilidade necessária para a determinação analítica. Além disso, a técnica apresenta uma alta velocidade analítica para análise semi-quantitativa de amostras de interesse agroindustrial, geológico e ambiental quando se utiliza tubos de raios X na excitação. Ela vem sendo utilizada nos últimos anos para análises qualitativa e quantitativa, podendo atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 mg kg⁻¹ para amostras sólidas e de 1 a 20 µg L⁻¹ para amostras líquidas, utilizando-se de pré-concentração dos analitos (ALFASSI; WAI, 1992; NASCIMENTO-FILHO, 1999).

Para a produção de raios X característicos é necessário retirar os elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos, por exemplo camada K, e para isto a energia mínima dos raios X incidentes deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção (NASCIMENTO-FILHO, 1999). Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada, aplicando-se a teoria atômica de *Bohr* para o átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de *Moseley*. Desse modo, a Equação (12.1) define a energia para os elétrons nos diferentes níveis energéticos dos elementos químicos.

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (12.1)$$

em que E - energia de ligação eletrônica, dada em elétronvolts (eV); Z - número atômico do elemento emissor dos raios X; b - constante de *Moseley*, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente; n - quântico principal do nível eletrônico ($n = 1$ para camada K, $n = 2$ para camada L). Nesta equação pode ser observado que a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico do elemento. Assim, para retirar elétrons da camada K dos elementos Al, Fe e Te, de números atômicos 13, 26 e 52, são necessários 1,56; 7,11 e 31,81 keV, para a camada K, e 0,074; 0,723 e 4,61 keV para a camada L, respectivamente.

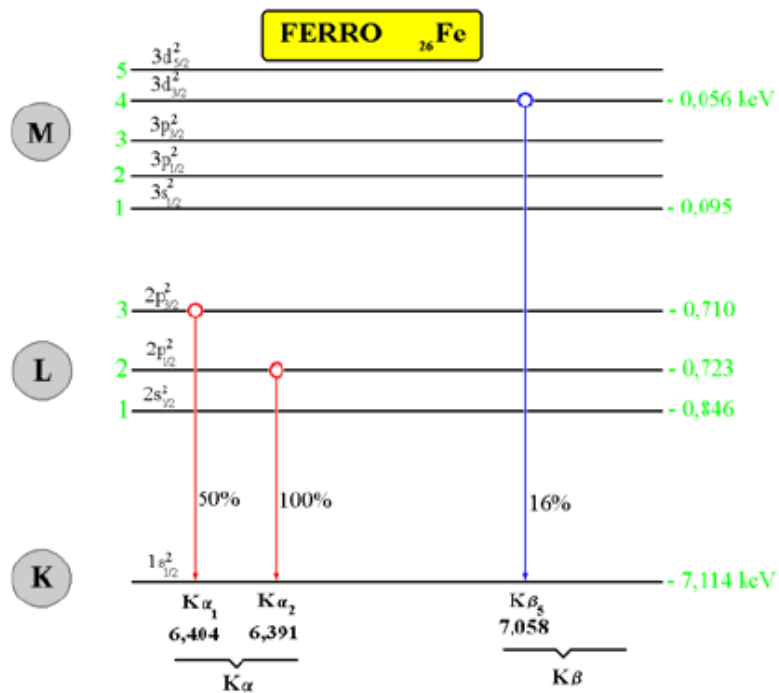
Após ocorrer a ionização, um elétron mais externo tende a ocupar a vacância, e desse modo há emissão de raio X, cujo valor depende da diferença da energia (ΔE) de ligação do elétron nos dois níveis quânticos. Conseqüentemente, a energia do raio X também é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico do elemento excitado, quando se considera o mesmo salto quântico (NASCIMENTO-FILHO, 1999). Por exemplo, para o elemento Ferro ($Z = 26$), é esperado um salto quântico de $n = 2$ para $n = 1$ (linha $K\alpha$), produzindo a energia de 6,40 keV. Além dessa transição eletrônica, pode haver ainda um salto quântico da camada M para a camada K, dando origem ao raios X de 7,06 keV ($K\beta$), conforme indicado na Figura 12.2. Assim, um elétron no átomo de ferro saltando do subnível L_2 para o nível K, há emissão do raio X de 6,391 keV ($K\alpha_2$), enquanto que no salto L_3 para K a energia do raio X seria de 6,404 keV ($K\alpha_1$), devendo ainda ser considerado que a transição L_1 para K não ocorre, por ser “transição proibida”.

As transições $L_3 \rightarrow K$ e a $L_2 \rightarrow K$ têm energias muito próximas, não sendo possível separar esses raios X, mesmo utilizando um detector de alta resolução como Si(Li). Assim, normalmente essas duas transições são englobadas em uma chamada $K\alpha$, com energia média de 6,40 keV para o ferro. O mesmo acontece para as energias dos raios X oriundos dos saltos quânticos dos subníveis da camada M para a camada K, sendo englobados com a denominação genérica de raios X $K\beta$. Desse modo, os raios X emitidos por um elemento são denominados $K\alpha$ e $K\beta$, devido às transições $L \rightarrow K$ e $M \rightarrow K$, respectivamente, e os raios X devido à transição $M \rightarrow L$ são denominados de $L\alpha$, $L\beta$, etc (Figura 12.3).

Algumas vezes os raios X característicos interagem com elétrons mais externos do próprio átomo, e desse modo, ao invés de serem emitidos raios X característicos são emitidos elétrons, denominados elétrons *Auger*. Assim, pode-se definir o rendimento de fluorescência como o número de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada, representado na Figura 12.4.

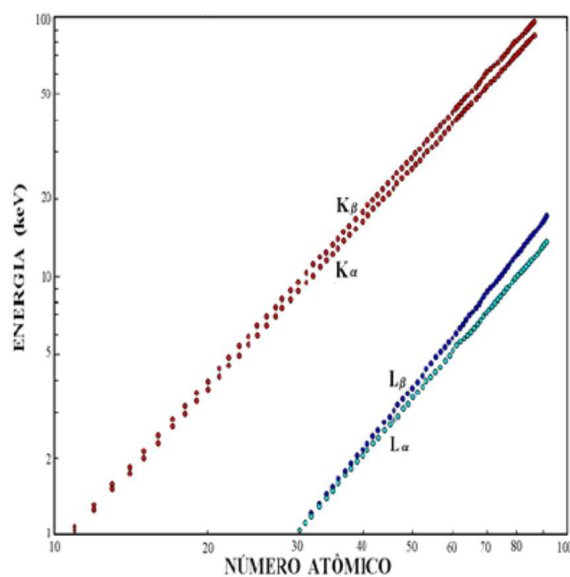
Nos espectrômetros de EDXRF os raios X são selecionados por pulsos eletrônicos direta-

Figura 12.2 – Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos do ferro.



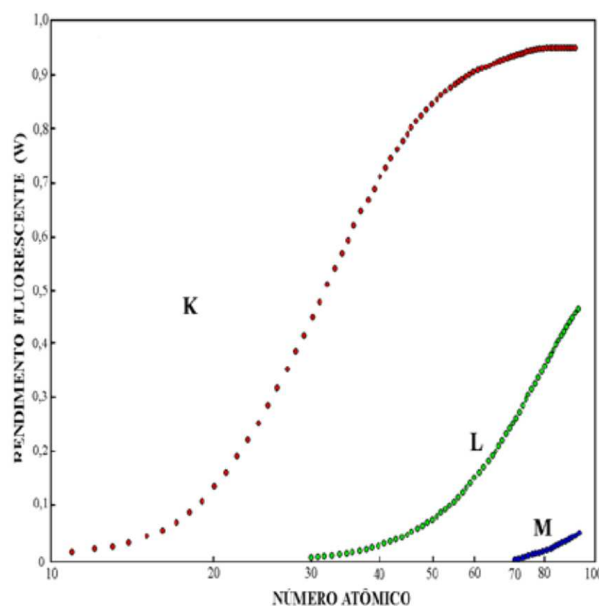
Fonte: Nascimento-Filho (1999).

Figura 12.3 – Energia dos raios X – Kα, Kβ, Lα e Lβ em função do número atômico.



Fonte: Adaptado de Nascimento-Filho (1999).

Figura 12.4 – Rendimento da fluorescência das camadas K, L e M em função do número atômico.



Fonte: Adaptado de Nascimento-Filho (1999).

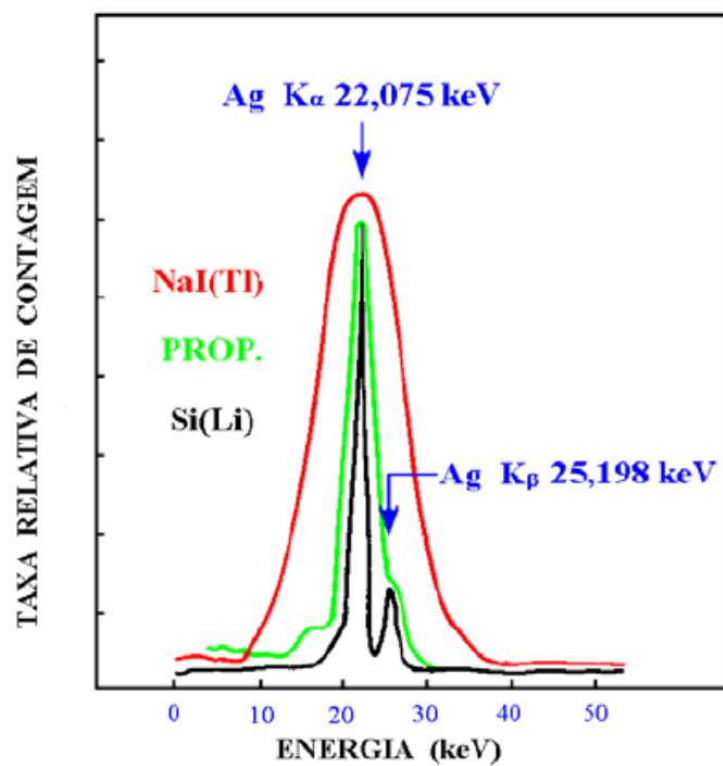
mente proporcionais às energias dos raios X. Os detectores mais utilizados são os cintiladores sólidos de NaI(Tl) e os semicondutores de Si(Li), Ge hiper-puro e SDD (silício *drift*). A Figura 12.5 mostra a resolução dos principais detectores mencionados para os raios X emitidos pela prata.

O detector de Si(Li) é empregado na detecção de raios X $K\alpha$ emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e raios X L para átomos com $Z \geq 50$. Devido à sua baixa eficiência para raios X, não é aconselhável o uso desse tipo de detector para os raios X de elementos com $Z < 13$. Para os raios X K de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ($Z > 50$), é aconselhável o uso de detector de Ge(Li).

Na análise por dispersão de energia se utiliza um analisador de pulsos multicanal, no qual a área sob o pico também é proporcional à intensidade do raio X emitido por um elemento e portanto proporcional à sua concentração na amostra. Deve ser lembrado que na EDXRF tradicional, a amostra geralmente é espessa e o ângulo de incidência é da ordem de 45° , e o feixe incidente é refratado, ocorrendo então os espalhamentos *Rayleigh* e *Compton*.

A Equação (12.2) relaciona a intensidade de raios X característicos de um átomo com sua concentração em uma amostra. A intensidade de emissão (I , cps) é definida pelo produto da concentração de um dado elemento (C , g 100 g^{-1} ou mg kg^{-1}); sensibilidade do sistema instrumental (S , cps pela unidade de concentração), a qual depende de parâmetros físicos: τ (coeficiente para o efeito fotoelétrico), w (rendimento de fluorescência), f (intensidade de emissão para um determinado nível energético, $K\alpha$, por exemplo), $(1 - 1/j)$ razão de salto – ionização dos átomos em relação aos seus níveis energéticos, G geometria do sistema e ε

Figura 12.5 – Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata.

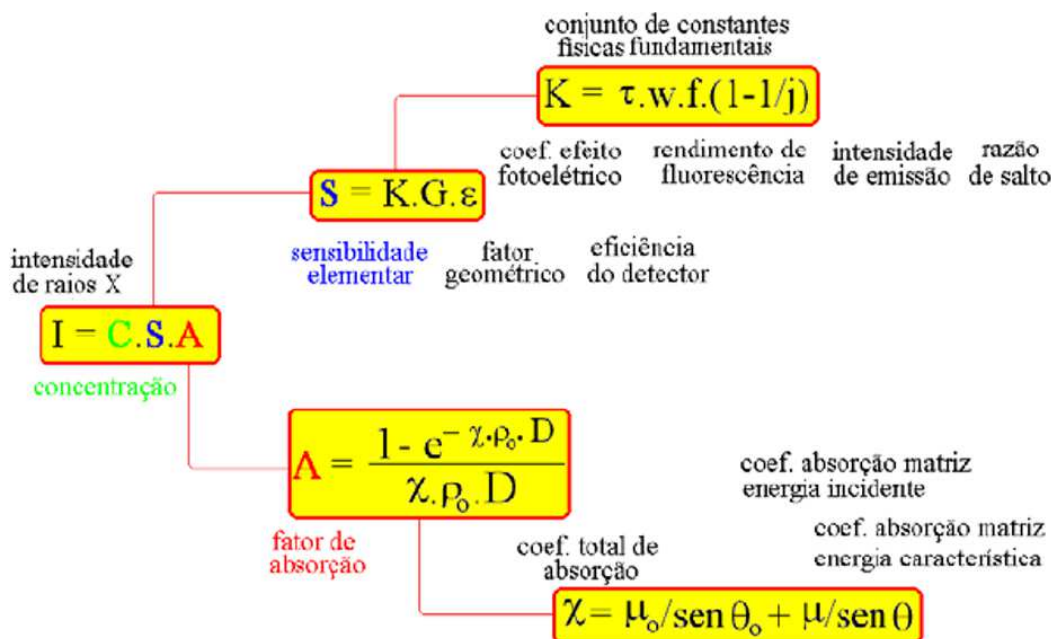


Fonte: Nascimento-Filho (1999).

eficiência do detector; e fator de absorção da matriz (A , adimensional), tanto para o feixe de excitação quanto para o raio X característico. Estas relações são apresentadas de forma esquemática na Figura 12.6.

$$I = C \cdot S \cdot A \quad (12.2)$$

Figura 12.6 – Representação esquemática das variáveis envolvidas na equação fundamental da fluorescência de raios X.



Fonte: Nascimento-Filho (1999).

Embora não atinja limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas de espectrometria de absorção ou emissão atômica, a técnica de EDXRF possui grandes vantagens como baixo custo de análise e mínimo consumo de reagentes e vidrarias, além de gerar pouco ou nenhum resíduo, apresentando-se como uma boa alternativa para análises de rotina. Além disso, o rápido desenvolvimento dos detectores tem contribuído para aumentar e diversificar as aplicações dos espectrômetros de fluorescência de raios X por dispersão de energia em diversas áreas do conhecimento (PATACA; BORTOLETO; BUENO, 2005).

13 Materiais e métodos

Os materiais pós-sorção secos foram analisados em triplicata no espectrômetro Shimadzu EDX-720 com tubo de Rh e detector Si(Li), instalado no LARX. Os materiais foram colocados em porta-amostras de polietileno suportadas em um filme fino de poliéster (Chemplex, Palm City, USA). As medidas foram realizadas em dois canais: Ti–U usando 50kV, 13 μ A e Na–Sc usando 15 kV, 202 μ A, com tempo de análise de 100 segundos e fenda de colimação de 10 mm, atmosfera de ar e modo de aquisição quali-quantitativo – “*easy system group*”.

Para a identificação dos elementos de interesse foram utilizados valores correspondentes às linhas de emissão $K\alpha$ e as intensidades relativas foram determinadas pela razão da área total do pico pela contagem de tempo (t, segundos) e pela corrente (μ A).

13.1 Análise dos dados

Os espectros foram obtidos a partir do programa computacional OriginLab Corporation (2007) e dos dados importados do *software* do equipamento, utilizando o modo quali-quantitativo. A análise de variância das intensidades de emissão de raios X de selênio e antimônio, na presença de ânions interferentes, foi realizada com o programa *R* (R Core Team, 2016), adotando-se $\alpha=0,05$.

14 Resultados e Discussão

A identificação de prata, selênio e antimônio por EDXRF considerou as linhas de raios X características desses elementos, conforme apresentada no Quadro 14.1.

Quadro 14.1 – Linhas de emissão e energias referentes à identificação de Ag, Se e Sb por EDXRF

Linhas de emissão Prata	Energia (keV)	Linhas de emissão Antimônio	Energia (keV)	Linhas de emissão	Energia Selênio (keV)
RhL α	2,70	RhL α	2,70	RhL α	2,68
RhL β 2	2,94	RhL β 2	2,92	RhL β 2	2,94
CuK α	8,00	SbL α	3,60	CuK α	8,04
RhK α C*	19,18	SbL β 1	3,86	SeKα	11,20
RhK α	20,22	TeL α	3,86	SeKβ	12,45
RhK β C	21,44	CuK α	8,02	RhK α C	19,18
AgKα	22,14	RhK α C	19,16	RhK α	20,20
RhK β	22,74	RhK α	20,22	RhK β C	21,48
AgKβ	24,94	RhK β C	21,50	RhL β	22,72
		RhK β	22,74		
		SbKα	26,36		
		SbKβ	29,70		

*C : espalhamento *Compton* associado à emissão por fluorescência de raios X nas camadas energéticas.

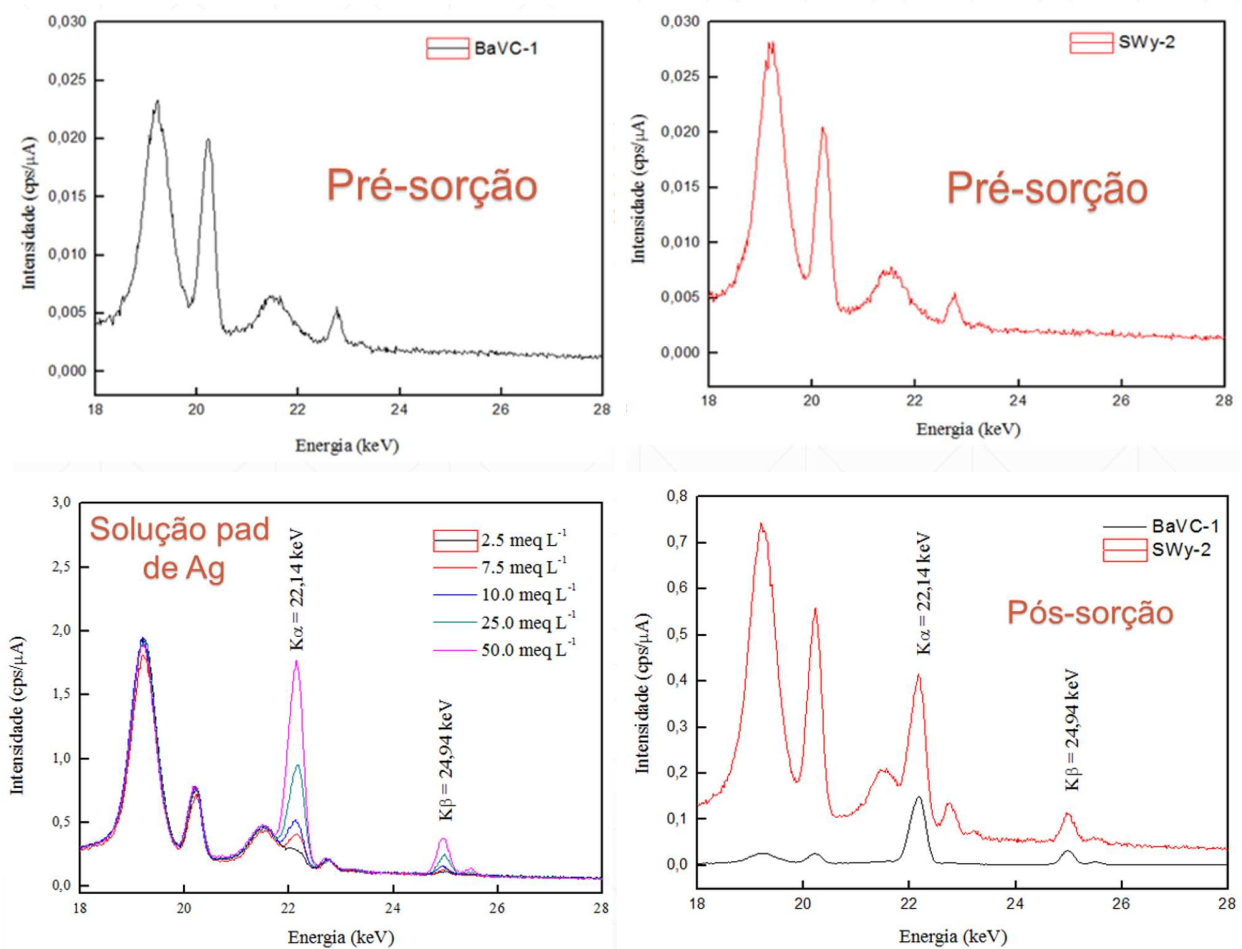
14.1 Caracterização das bentonitas pós-sorção com prata

A Figura 14.1 apresenta os espectros de EDXRF das bentonitas antes e após a sorção com íons prata. É possível observar no espectro a maior habilidade de retenção de Ag⁺ por BaVC-1. Este resultado está em acordo com a estimativa via modelagem matemática, de maior capacidade máxima de sorção para SWy-2.

14.2 Caracterização do HDL pós-sorção com selênio

Os espectros de EDXRF da hidrotalcita antes e pós-sorção das espécies de selênio, resultando em novos hidróxidos duplos lamelares, são mostrados na Figura 14.2. A observação da sobreposição dos picos referentes ao Se e suas intensidades (Tabela 14.1), permitiu a veri-

Figura 14.1 – Espectros de EDXRF: (a) BaVC-1, (b) SWy-2, (c) soluções-padrão de prata em HNO₃ (2%, m/m) CertiPUR[®] (MERCK, Alemanha), a partir da concentração de 1000 mg L⁻¹; (d) bentonitas pós-sorção com Ag⁺ 10 meq L⁻¹.



ficção da sequência de promoção dos efeitos sobre a sorção de selenito e selenato em HTC, ordenados de forma decrescente:

- Se(IV): $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^-$
- Se(VI): $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$

Figura 14.2 – Espectros de EDXRF: (a) HT e HTC; (b) soluções-padrão de selênio a partir do SeO_2 em HNO_3 (2-3%) CertiPUR[®] (MERCK, Alemanha), a partir da concentração de 1000 mg L^{-1} ; HDL formados após a sorção com (c) selenito e (d) selenato 10 meq L^{-1} .

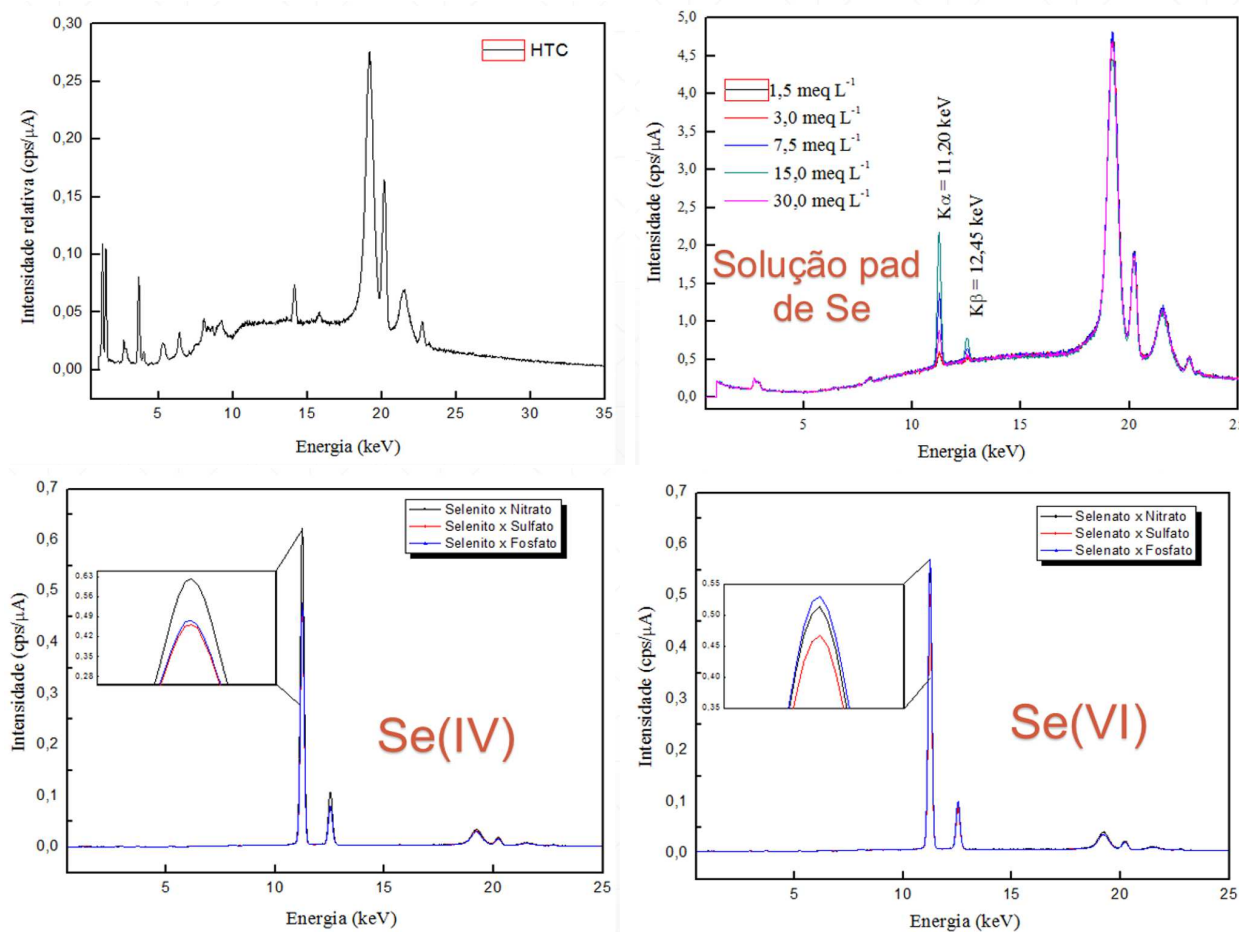


Tabela 14.1 – Intensidade de emissão de Se (média \pm desvio padrão, $\text{cps } \mu\text{A}^{-1}$, $N=3$) referente à sorção competitiva de selenito e selenato com nitrato, sulfato e fosfato.

Anion competidor	Selenito	Selenato
Nitrato	0.6236 ^a (± 0.0016)	0.5189 ^b (± 0.0043)
Sulfato	0.4641 ^c (± 0.0036)	0.4683 ^c (± 0.0024)
Fosfato	0.4771 ^b (± 0.0022)	0.5643 ^a (± 0.0055)

Médias seguidas de letras iguais, em uma mesma coluna, não diferem significativamente pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Quando se compara a ordem de efeito dos ânions por EDXRF em relação à obtida via modelagem matemática, observa-se a mesma ordem de interferência para selenito. No entanto, para selenato, o sulfato continua sendo o ânion que mais interfere na sorção desta espécie

sobre a HTC. No entanto, fosfato havia mostrado um efeito maior do que nitrato. Considerando a maior densidade de carga apresentada por nitrato (ver Quadro 14.2), é razoável uma maior competição deste ânion com selenato em relação a fosfato, lembrando que alguns autores verificaram maior afinidade de HTC por ânions divalentes, o que justifica o maior efeito do sulfato sobre as duas espécies de Se, em decorrência do efeito de memória do material (MIYATA, 1980; SATO; WAKABAYASHI; SHIMADA, 1986; CHATELET et al., 1996; VÁGVOLGYI et al., 2008).

A análise dos sólidos por EDXRF, possibilitou ainda constatar maior retenção de selenito em HTC, fato já esperado devido à presença do par de elétrons isolado na estrutura do ânion de Se(IV), contrariando o estimado pela modelagem matemática, e indicando maiores valores de capacidade máxima de sorção para selenato.

Quadro 14.2 – Raios iônicos de alguns ânions e suas respectivas geometrias espaciais segundo o modelo de repulsão dos pares de elétrons na camada de valência (VSEPR) e densidade de carga.

Ânion	Fórmula	Raio (pm)	Geometria espacial	Densidade de carga
Selenito	SeO_3^{2-}	239	Piramidal	119,5
Selenato	SeO_4^{2-}	249	Tetraédrica	124,5
Nitrato	NO_3^-	200	Trigonal planar	200,0
Sulfato	SO_4^{2-}	258	Tetraédrica	129
Fosfato	PO_4^{3-}	238	Tetraédrica	79,33
Carbonato	CO_3^{2-}	189	Trigonal planar	94,5
Hidróxido	OH^-	133	Linear	133

Fonte: David (2003), Claude (2004).

14.3 Caracterização do HDL pós-sorção com antimônio

Os espectros de EDXRF da HTC antes e após a sorção das espécies de selênio, resultando em novos hidróxidos duplos lamelares, são mostrados na Figura 14.3. As intensidades de Sb, obtidas a partir da competição com outros ânions são mostradas na Tabela 14.2. Foi aplicada análise de variância e teste de comparação de médias para verificar a ordem dos ânions que promoveram maior efeito competitivo sobre a sorção das espécies de Sb em HTC:

- Sb(III): $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$

- Sb(V): $\text{NO}_3^- \cong \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$

Figura 14.3 – Espectros de EDXRF: (a) HT e HTC; (b) soluções-padrão de antimônio em HNO_3 (2%, m/m) CertiPUR[®] (MERCK, Alemanha), a partir da concentração de 1000 mg L^{-1} ; HDL formados após a sorção com (c) antimonito e (d) antimonato 10 meq L^{-1} .

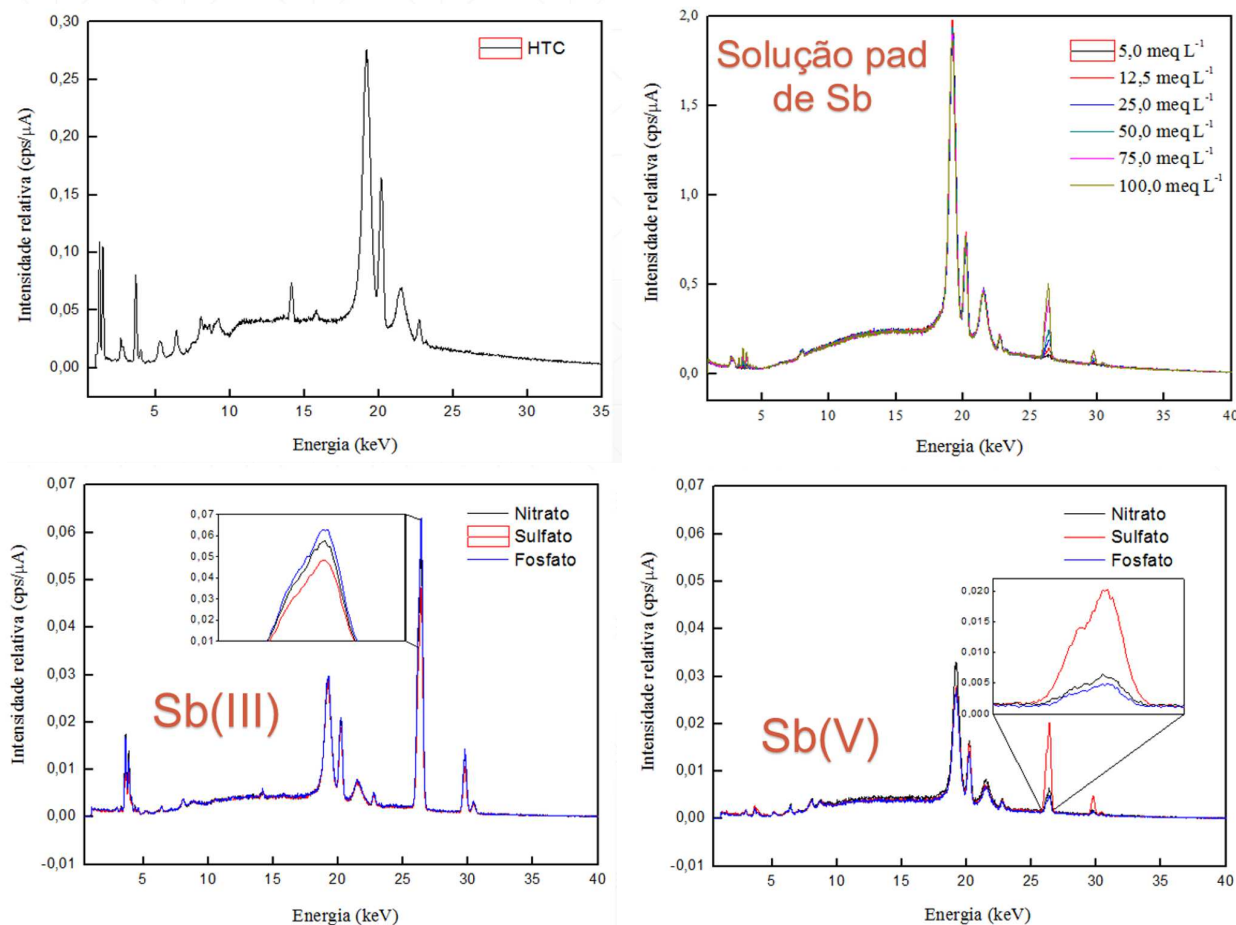


Tabela 14.2 – Intensidade de emissão de Sb (média \pm desvio padrão, cps μA^{-1} , N=3) referente à sorção competitiva de antimonito e antimonato com nitrato, sulfato e fosfato.

Anion competidor	Antimonito	Antimonato
Nitrato	0.0478 ^b (± 0.0020)	0.0063 ^b (± 0.0009)
Sulfato	0.0220 ^c (± 0.0013)	0.0206 ^a (± 0.0022)
Fosfato	0.0528 ^a (± 0.0021)	0.0042 ^b (± 0.0009)

Médias seguidas de letras iguais, em uma mesma coluna, não diferem significativamente pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$)

Comparando-se a sequência de interferência na sorção de Sb(III) e Sb(V), obtida via modelagem matemática e por EDXRF, foi observado maior efeito de sulfato na sorção de antimonito, como esperado. No entanto, não foi verificada diferença significativa no efeito de nitrato e fosfato sobre a sorção de antimonato. As razões para isto podem estar relacionadas ao menor raio iônico de nitrato e fosfato, em comparação ao selenato (ver Tabela 10.5), sugerindo que para a espécie de antimônio de maior tamanho, os ânions com menor raio iônico são preferencialmente substituídos no HDL, mesmo que não sejam divalentes. Esta é

uma informação importante e inédita a respeito do comportamento das espécies de antimônio em solução aquosa.

A partir dos espectros de EDXRF dos sólidos, também foi possível verificar a maior retenção de Sb(III) sobre o HDL, contrariando o estimado pela modelagem matemática, com maiores valores de capacidade máxima de sorção para antimonato. Analogamente ao Se(IV), Sb(III) também possui um par de elétrons isolado, permitindo uma maior interação mais forte com o material.

15 Conclusão

A análise de EDXRF das bentonitas indicou uma maior retenção de prata em SWy-2, quando comparada a BAVC-1, provavelmente devido à menor concentração de montmorilonita em BAVC-1, além de outros minerais que não contribuem efetivamente para a expansão do espaço interlamelar, como quartzo e caulinita.

A análise dos sólidos permitiu identificar o sulfato como o ânion que provocou maior efeito na sorção das espécies de Se e Sb sobre o HDL, com exceção do antimonato, com o raio iônico de nitrato e de fosfato como o fator mais importante no processo competitivo.

A técnica de EDXRF pode ser empregada como forma mais rápida de selecionar materiais com alto potencial sortivo para espécies químicas consideradas contaminantes ambientais, mostrando-se não destrutiva, de baixo custo e que requer pouco ou nenhum preparo da amostra.

16 Considerações finais

A caracterização da bentonita BaVC-1 e da HTC associada aos parâmetros obtidos pela modelagem matemática do processo de sorção e dessorção permitiu avaliar o comportamento das espécies de interesse sobre os materiais.

O primeiro capítulo apresentou diversas técnicas usualmente utilizadas para caracterizar materiais, além de espectroscopia de atenuação acústica que vêm sendo aplicada para determinação mais precisa do tamanho de partículas. Destaca-se neste capítulo três parâmetros considerados fundamentais em processos sortivos: capacidade de troca catiônica, área superficial específica e ponto de carga zero. A homogeneidade do tamanho das partículas de BaVC-1 e de HTC contribuirá para a aplicação dos mesmos em dispositivos de pré-concentração, uma vez que esta finalidade de uso está associada às características físico-químicas e desempenho sortivo dos materiais.

O segundo capítulo abordou a modelagem matemática e a proposta inovadora do fator de mobilização, e contribui na avaliação do risco ambiental representada pela dessorção de espécies consideradas contaminantes. Além disso, neste capítulo é apresentada a afinidade sorvato-sorvente e a capacidade de sorção dos materiais. Embora se tenha abordado aqui aspectos termodinâmicos dos processos, uma sugestão é a inclusão de informações relacionadas à cinética, bem como, a determinação de entalpia e entropia do processo para classificação como fisio- ou quimiossorção. Outra sugestão para estudos futuros é a inclusão de diferentes modelos de sorção para ajuste dos dados, como por exemplo: BET, Dubinin-Radushkevich e outros não derivados diretamente de Langmuir ou de Freundlich.

O terceiro capítulo é um complemento do capítulo II, elucidando o comportamento sortivo dos contaminantes sobre os sorventes, uma vez que os resultados nele descritos, estão em acordo com a literatura, no que se refere ao comportamento esperado dos sorvatos nos materiais, quando comparado ao capítulo II. Nesse sentido, a utilização dos espectros de EDXRF foi altamente relevante na discussão e conclusão do estudo.

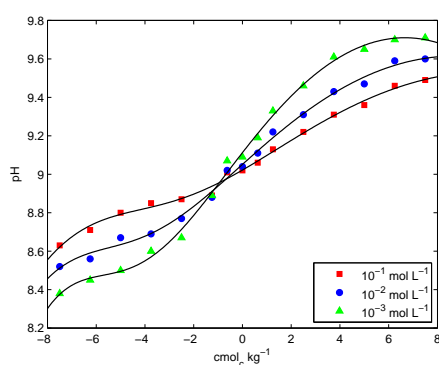
De forma geral, a comparação das características da bentonita proposta neste estudo, BaVC-1, com a bentonita SWy-2, permitiu uma melhor discussão do comportamento sortivo, além da comparação com a literatura.

A aplicação da modelagem matemática, associada às características físico-químicas dos materiais e à técnica de Fluorescência de raios X, é a principal contribuição deste estudo para a Química Ambiental.

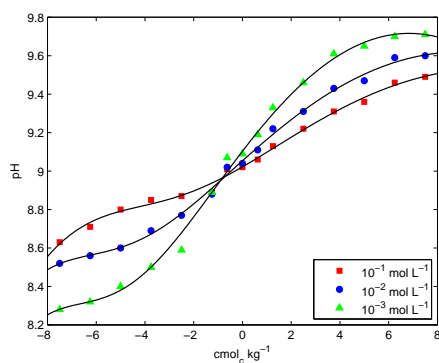
Apêndices

Apêndice A – Caracterização dos materiais

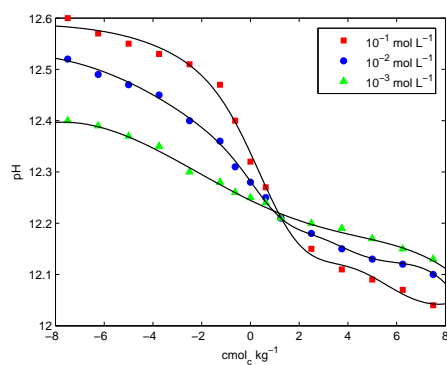
Figura 1 – Curvas da variação do pH em função da força iônica do meio para determinação do PCZ - (a) BaVC-1; (b) SWy-2 e (c) HTC.



(a)



(b)



(c)

Apêndice B – Dados suplementares referentes à sorção e dessorção

Tabela 1 – Concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e sorvida (C_{sorb}) referentes à $C_{i,min} \approx 0.1$ meq L^{-1} – $C_{i,max} \approx 10.0$ meq L^{-1} ; coeficiente de distribuição (K_d) e eficiência de sorção (ES) de íons prata em BaVC-1 e SWy-2.

Bentonita	$C_{eq}(\times 10^{-4}, \text{meq } L^{-1})$	$C_{sorb}(\text{meq } kg^{-1})$	$K_d(\times 10^6, L \text{ } kg^{-1})$	ES (%)
BaVC-1	0,02–0,71	7,50–529	3,75–7,44	0,999–0,999
SWy-2	0,03–3,98	7,50–301	2,89–0,75	0,999–0,999

Tabela 2 – Concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e sorvida (C_{sorb}) referentes à $C_{i,min} \approx 0.1$ meq L^{-1} – $C_{i,max} \approx 10.0$ meq L^{-1} ; coeficiente de distribuição (K_d) e eficiência de sorção (ES) das espécies de Se em competição com nitrato, sulfato e fosfato.

Anion	$C_{eq}(\text{meq } L^{-1})$	$C_{sorb}(\text{meq } kg^{-1})$	$K_d(L \text{ } kg^{-1})$	ES (%)
Se(IV)				
NO_3^-	0,0014–0,2280	4,93–450,60	3469–1976	0,986–0,975
SO_4^{2-}	0,0011–0,1574	4,99–454,13	4536–2885	0,999–0,983
PO_4^{3-}	0,0012–0,1721	4,96–458,93	4133–2666	0,999–0,993
Se(VI)				
NO_3^-	0,0003–0,0413	4,99–549,47	16633–13320	0,997–0,996
SO_4^{2-}	0,0021–0,0442	4,89–549,29	2329–12427	0,998–0,996
PO_4^{3-}	0,0002–0,0415	4,99–549,42	24950–13239	0,998–0,996

Tabela 3 – Concentrações de equilíbrio (C_{eq}) e sorvida (C_{sorb}) referentes à $C_{i,min} \approx 0.1$ meq L^{-1} – $C_{i,max} \approx 10.0$ meq L^{-1} ; coeficiente de distribuição (K_d) e eficiência de sorção (ES) das espécies de Sb em competição com nitrato, sulfato e fosfato.

Anion	$C_{eq}(\times 10^{-3}, \text{meq } L^{-1})$	$C_{sorb}(\text{meq } kg^{-1})$	$K_d(\times 10^7, L \text{ } kg^{-1})$	ES (%)
Sb(III)				
NO_3^-	0,0002–0,1323	5,00–522,49	2,03–0,390	0,999–0,999
SO_4^{2-}	0,0002–0,1268	5,00–522,49	2,83–0,412	0,999–0,999
PO_4^{3-}	0,0006–0,1233	5,00–522,49	0,795–0,423	0,999–0,999
Sb(V)				
NO_3^-	0,0001–0,1261	5,00–594,99	4,65–0,500	0,999–0,999
SO_4^{2-}	0,0001–0,1147	5,00–594,99	3,38–0,472	0,999–0,999
PO_4^{3-}	0,0002–0,1323	5,00–594,99	6,09–0,518	0,999–0,999

Apêndice C – Variação do pH na sorção e dessorção.

Figura 1 – Variação do pH na sorção de íons prata nas bentonitas BaVC-1 e SWy-2 .

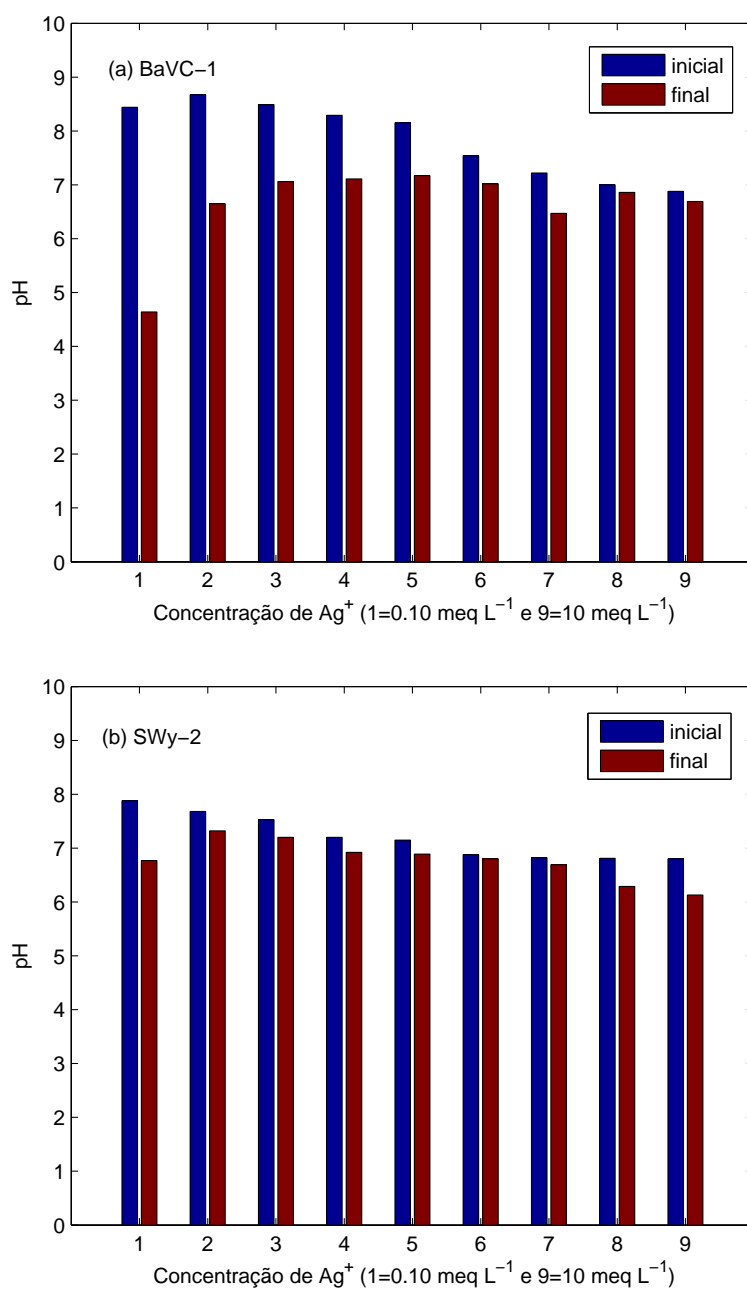


Figura 2 – Variação do pH na dessorção de íons prata nas bentonitas (a) BaVC-1 e (b) SWy-2 .

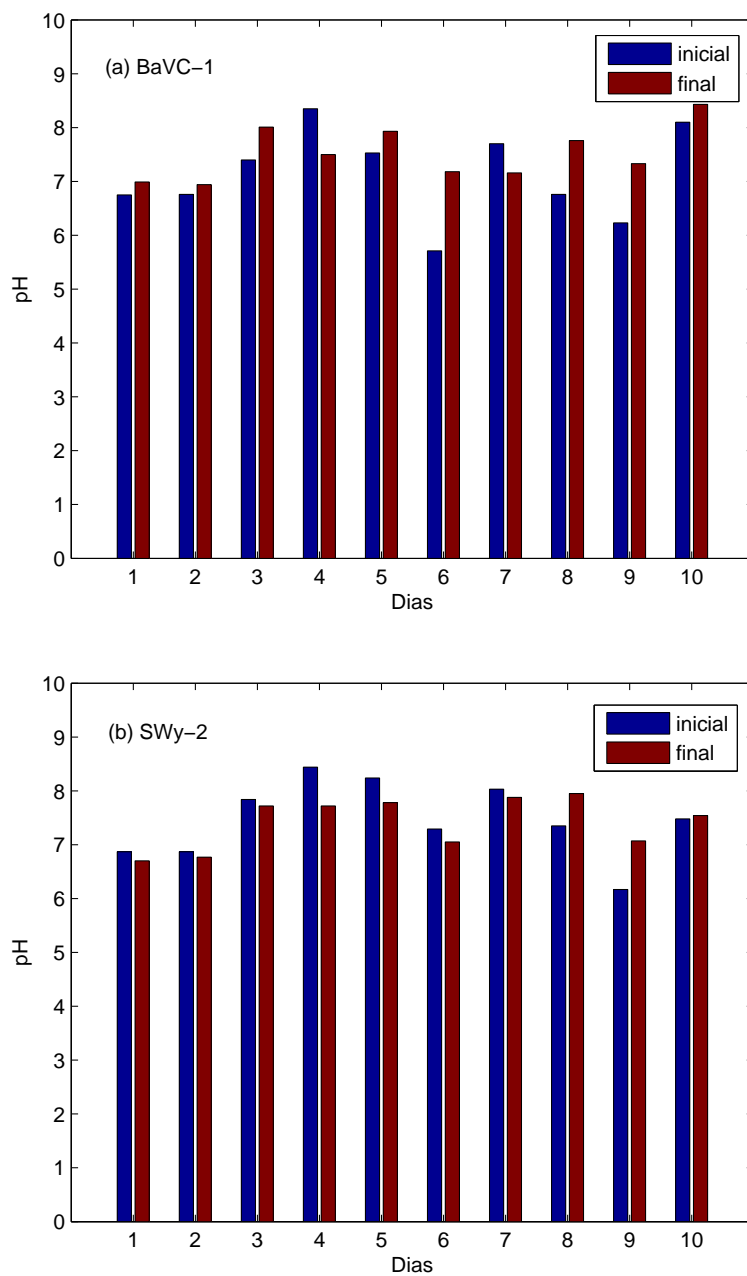


Figura 3 – Variação do pH na sorção das espécies de selênio em HTC .

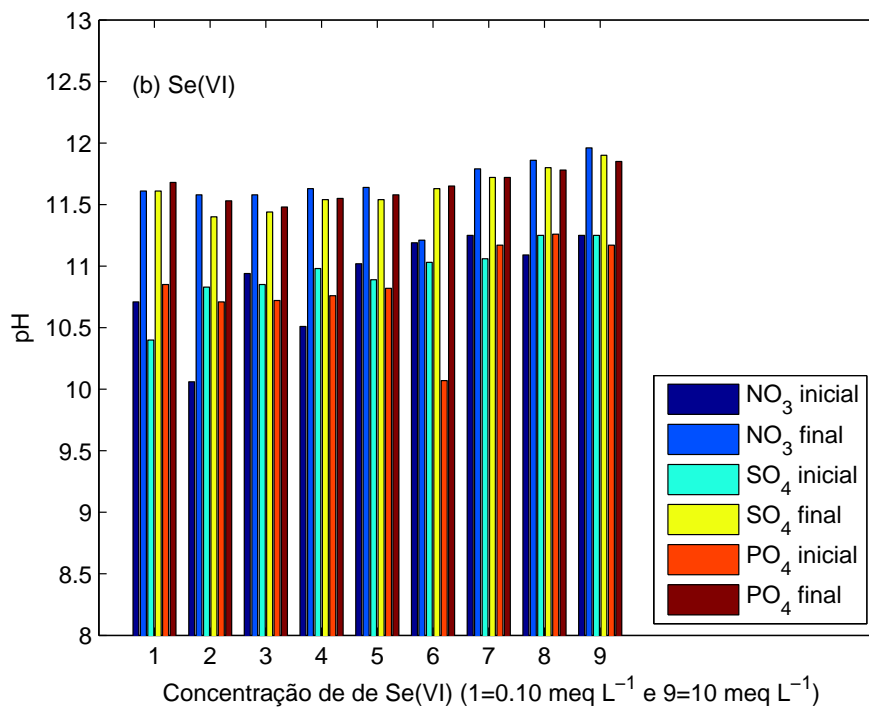
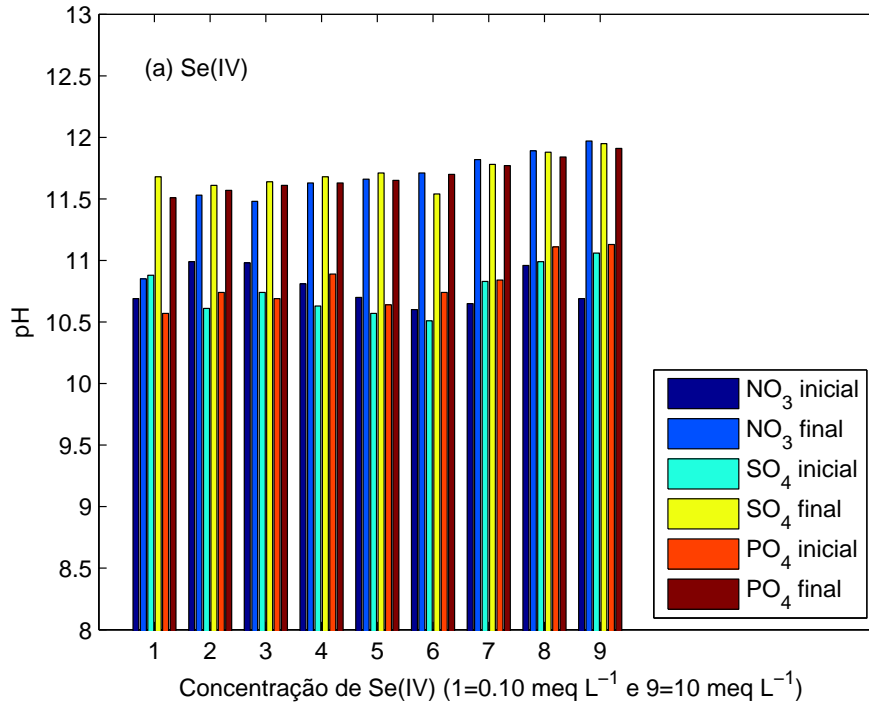


Figura 4 – Variação do pH na dessorção das espécies de selênio em HTC .

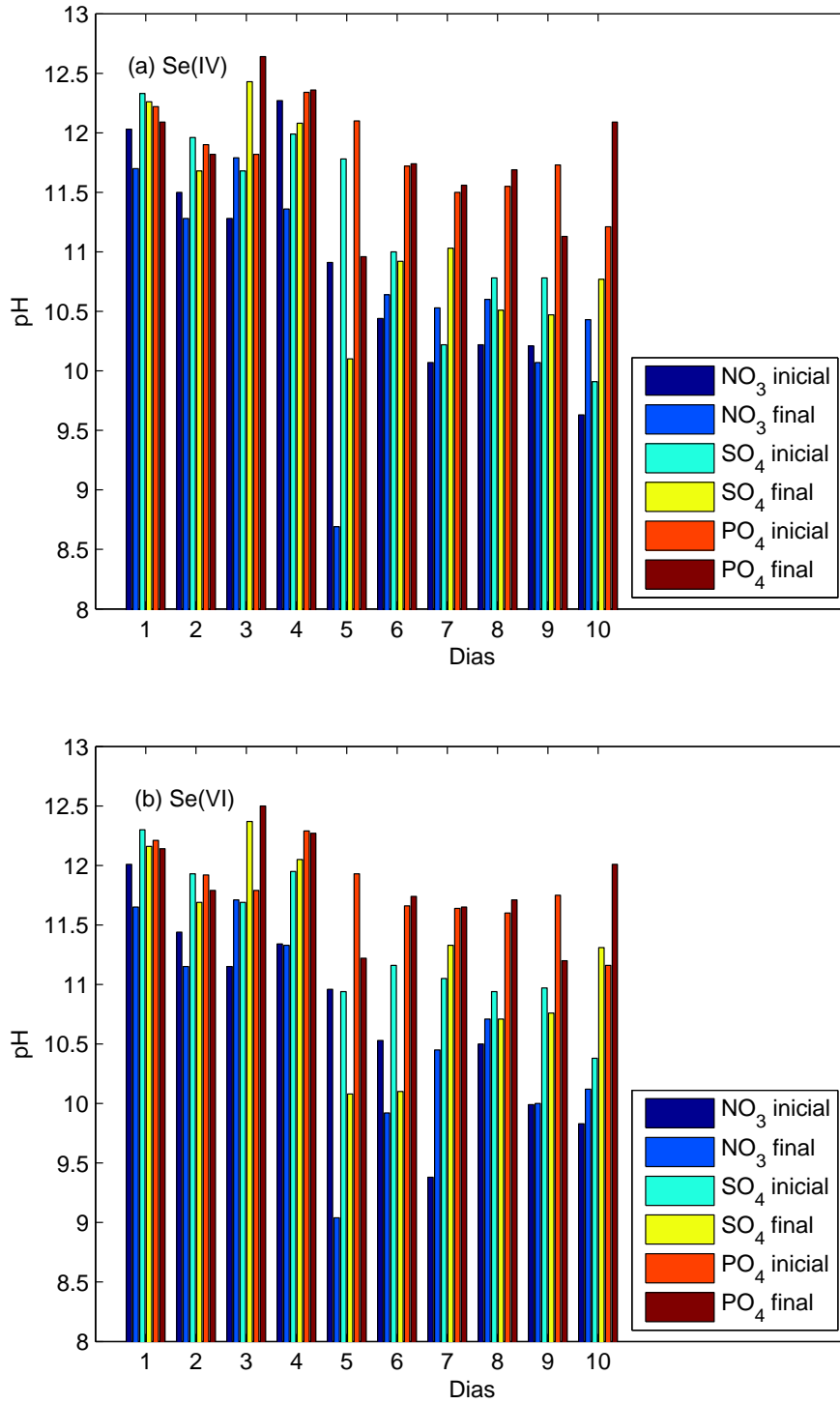


Figura 5 – Variação do pH na sorção das espécies de antimônio em HTC .

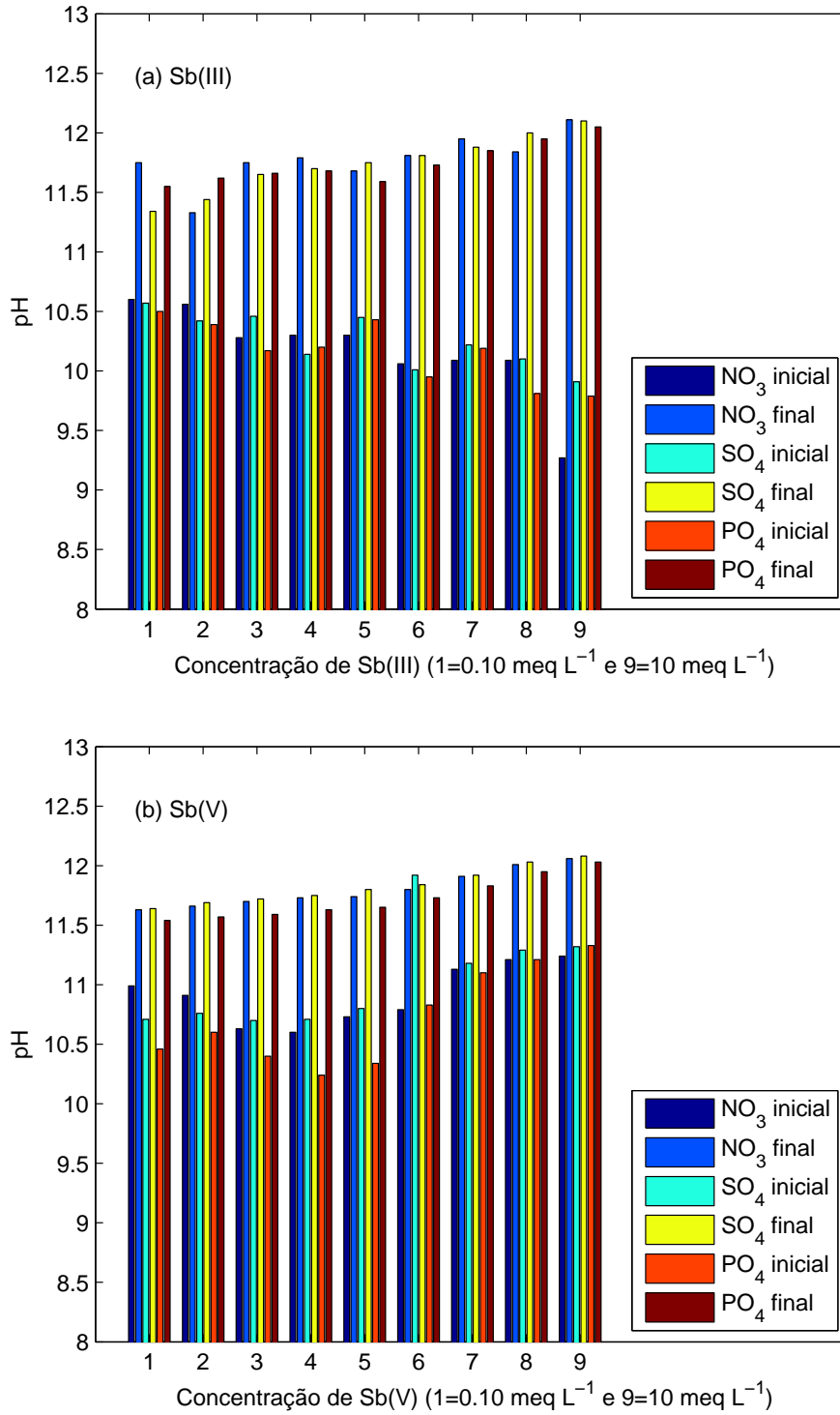
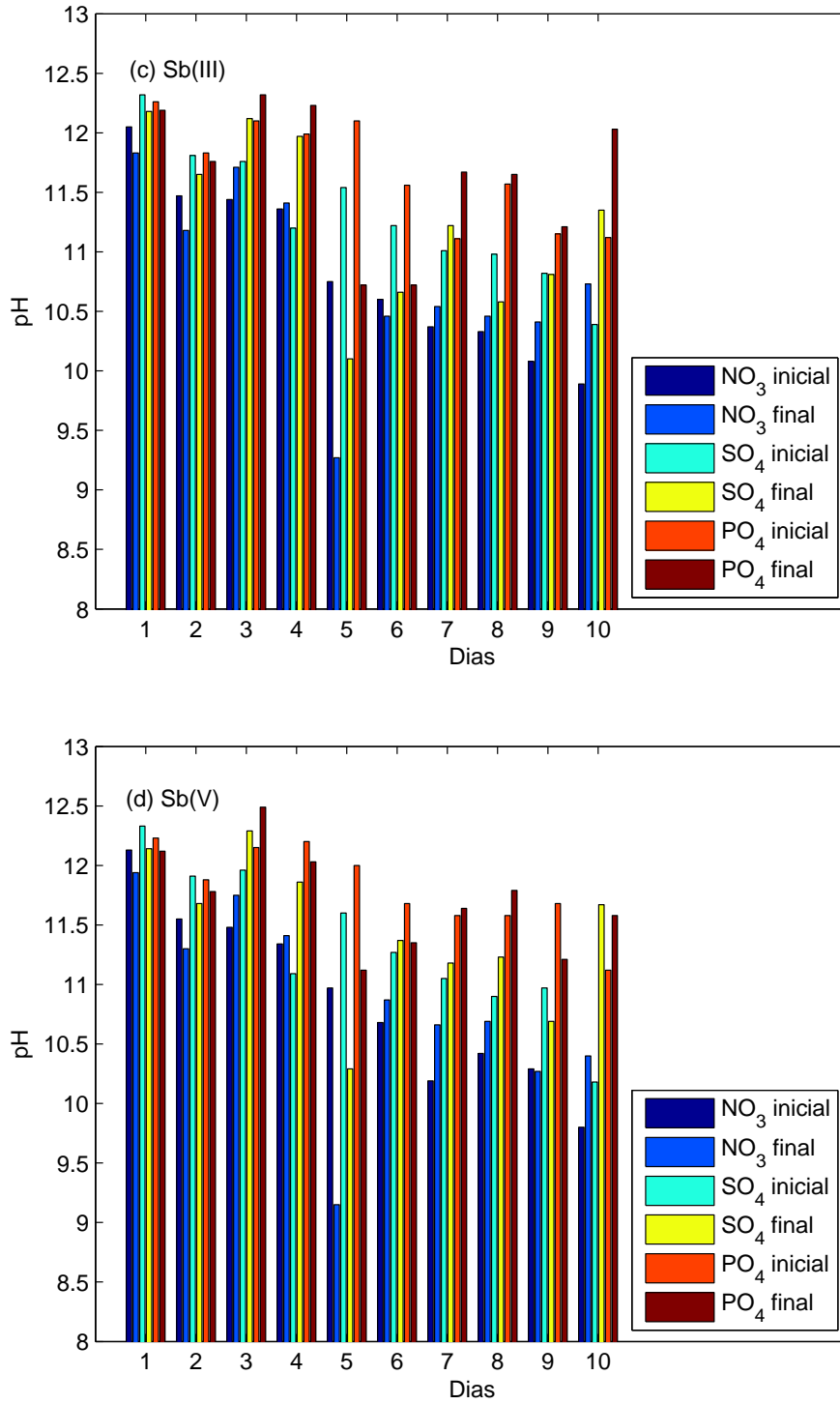


Figura 6 – Variação do pH na dessorção das espécies de antimônio em HTC .



Referências

- AGUIAR, M.; NOVAES, A. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim Nova*, v. 25, n. 6, p. 1145–1154, 2002.
- AKGUL, M.; KARABAKAN, A.; ACAR, O.; YURUM, Y. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 94, p. 99–104, 2006.
- ALEXANDRE, T. L.; BUENO, M. I. M. S. Classification of some species, genera and families of plants by X-Ray spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, v. 35, n. 4, p. 257–260, 2006.
- ALFASSI, Z. B.; WAI, C. M. *Preconcentration techniques for trace elements*. London: CRC Press, 1992.
- ALI, A. A.-H.; EL-BISHTAWI, R. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *J. Chem. Tech. Biotech.*, v. 69, p. 27–34, 1997.
- ALLEGRA, J. R.; HAWLEY, S. A. Attenuation of sound in suspensions and emulsions: Theory and experiments. *J. Acoust. Soc. Am.*, v. 51, p. 1545, 1972.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Ponto de efeito salino nulo: proposição de nomenclatura. *Boletim Informativo da SBSC*, v. 18, n. 1, p. 5–11, 1993.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Modelos de dupla camada difusa de Gouy Chapman e Stern aplicados a latossolos ácidos paulistas. *Scientia Agricola*, v. 51, n. 2, p. 315–320, Maio-Ago 1994.
- ALVES, J. L. *Estudo e desenvolvimento de uma proposta industrial para selecionar e purificar argilas bentoníticas baseada na lei de Stokes*. Dissertação (Dissertação) — Universidade Federal da Bahia, 2013. 179p.
- ANJOS, V. E. *Desenvolvimento e avaliação de sensores baseados em difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) para o estudo da especiação de metais em águas naturais*. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. 187p.
- ANJOS, V. E.; ROHWEDDER, J. R.; CADORE S. ABATE, G.; GRASSI, M. T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Appl. Clay Sci.*, v. 99, p. 289–296, 2014.
- ARANHA, I. B.; R., N.; NETO, A. A.; OLIVEIRA C. H. LUZ, A. B. *Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras*. Rio de Janeiro, 2002. Trabalho apresentado na XIX ENTMME, Recife, Pernambuco.
- ARAUJO, A. L. P.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration. *Acta Sci. Tech.*, v. 35, n. 2, p. 325–332, 2013.

- ARCO, M. D.; FERNÁNDEZ, A.; MARTÍN, C.; RIVES, V. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. *Appl. Clay Sci.*, v. 36, n. 1-3, p. 133–140, April 2007.
- ARDAU, C.; FRAU, F.; LATTANZI, P. Antimony Removal from Aqueous Solutions by the Use of Zn–Al Sulphate Layered Double Hydroxide. *Water, Air, Soil Pollut.*, v. 227, p. 344, 2016.
- ASHEKUZZAMAN, S. M.; JIANG, J. Study on the sorption desorption regeneration performance of Ca Mg and Ca Mg based layered double hydroxides for removing phosphate from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 246, p. 97–105, 2014.
- ATSDR. *Public Health Statement for Silver*. Atlanta, GA, USA, 2015. Acesso em 23 de nov. e 2016. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/phs/phs>.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. *Metais: Gerenciamento da toxicidade*. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, M.; ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res*, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, 1999.
- BAILEY, S. W. Report of the I. M.A.-I.U.Cr. Joint Committeeo Nomenclature. *American Mineralogist*, v. 62, p. 411–415, 1977.
- BALOMENOU, G.; STATHI, P.; ENOTIADIS, A.; GOURNIS, D.; DELIGIANNAKIS, Y. Physicochemical study of amino-functionalized organosilicon cubes intercalated in montmorillonite clay: H-binding and metal uptake. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 325, n. 1, p. 74–83, 2008.
- BARCELO, D. Emerging pollutants in water analysis. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, p. 14–16, 2003.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p. 373, 1951.
- BASTIANI, R.; ZONNO, I. V.; HENRIQUES, C. A.; MONTEIRO, J. L. F. Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2, p. 193–202, April-June 2004.
- BATLEY, G. E.; APTE, S. C.; STAUBER, J. L. Speciation and bioavailability of trace metals in water: progress since. *Aust. J. Chem.*, v. 57, p. 903, 2004.
- BAXTER, S.; UMPLEBY, R.; BODE, M.; JR., J. B.; SHAH, R.; SHIMIZU, K. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymer. *Anal. Chim. Acta*, v. 435, p. 35–42, 2001.
- BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 20, p. 8527–8534, 1996.
- BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M. Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. *Quim. Nova*, v. 26, n. 4, p. 578–581, 2003.
- BENVENUTTI, E. V. *Química Inorgânica*. Porto Alegre: Editora UFRGS, 2003.

- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- BERTIN, E. P. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. New York: Plenum, 1975.
- BERTOLINO, F.; TORRIERO, A. A. J.; SALINAS, E.; OLSINA, R.; MARTINEZ, L.; RABA, J. Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon. *Analytica Chimica Acta*, v. 572, p. 32–38, 2006.
- BINITHA, E.; SUGUNAM, S. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 93, p. 82–98, 2006.
- BISH, D. L. Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals. *Bone Miner.*, v. 103, p. 170–175, 1980.
- BLEIMAN, N.; MISHAEL, Y. G. Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan–clay composites and oxides: Batch and columns tests. *J. Hazard. Mater.*, v. 183, p. 590–595, 2010.
- BOEIRA, R.; SOUZA, M. D. *Sorção de diuron em solos com diferentes texturas*. Londrina - Paraná, 2004.
- BOSCO, S. M. D.; JIMENEZ, R. S.; VIGNADO, C.; FONTANA, J.; GERALDO, B.; FIGUEIREDO, F. C. A.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A. Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays. *Adsorption*, v. 12, p. 133, 2006.
- BOTELHO, K. T. *Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno*. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 68p.
- BOZZOLA, J.; RUSSEL, L. B. *Electron microscopy*. Boston: Jones and Bartlett Publishers, 1999. 670p.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 277, p. 1–18, 2004.
- BRASIL. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF, 2005. Publicada no DOU n° 053, de 18 de mar. 2005, p. 58-63.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 2914, de 12/2011. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 2011. 12 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.
- BROUWER, P. (Ed.). *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. Almelo: PANalytical B.V., 2010. 3 ed. ISBN 90-9016758-7.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309–319, 1938.
- BRYAN, S.; TIPPING, E.; TAYLOR, J. H. Testing models of chemical speciation in freshwaters. *Environ. Geochem. Health*, v. 21, p. 305, 1999.
- BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo(II) em sistemas descontínuos por carvões ativadas com ácido fosfórico e com vapor. *Quim. Nova*, v. 30, p. 1911, 2007.

- BUSCHMANN, J.; SIGG, L. Antimony(III) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acid. *Environmental Science & Technology*, v. 38, p. 4535–4541, 2004.
- CAGLAR, B.; AFSIN, B.; TABAK, A.; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA TG analyses and BET measurement. *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 242–248, 2009.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. *Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Campinas (SP), 2009. 77p.
- CAMPBELL, P. *Interactions between trace and aquatic organisms: A critique of the free ion activity model*. In: Tessier, A. Turner, D.R. (Eds) *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley, 1995. 1-44p.
- CANTUARIA, M. L.; NETO, A. F. A.; NASCIMENTO, E. S.; SANTOS, O. A. A.; VIEIRA, M. G. A. Removal of Silver Ions on Calcined Verde-lodo Bentonite Clay: Equilibrium Study. *Chem. Eng. Trans.*, v. 39, p. 667–672, 2014.
- CANTUARIA, M. L.; NETO, A. F. A.; NASCIMENTO, E. S.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation. *J. Clean Prod.*, v. 20, p. 1112–1121, 2016.
- CARLINO, S. Anionic clays. *Education in Chemistry*, v. 7, p. 135–140, 1997.
- CARLSON, L. *Bentonite Mineralogy Part 1: Methods of Investigation - a literature Review Part 2: Mineralogical Research of Selected Bentonites*. Finland, January 2004.
- CAVANI, F.; TRIFIR, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173–301, 1991.
- CHATELET, L.; BOTTERO, J. Y.; YVON, J.; BOUCHELAGHEM, A. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. *Colloids and Surfaces A*, v. 111, p. 167–175, 1996.
- CHUBAR, N. EXAFS and FTIR studies of selenite and selenate sorption by alkoxide-free sol-gel generated Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide with very labile interlayer anions. *J. Mater. Chem. A*, v. 2, p. 15995–16007, 2014.
- CHUBAR, N.; SZLACHTA, M. Static and dynamic adsorptive removal of selenite and selenate by alkoxide-free sol-gel-generated Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide: Effect of competing ions. *Chem. Eng. J.*, v. 279, p. 885–896, 2015.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- CLAUDE, Y. *Table 13: Thermochemical radii (A) anions*. 2004. Acesso em 20 de nov. de 2016. Disponível em: <www.wiredchemist.com>.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão. *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.
- COLELLA, C. In: *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*. London: Kluwer Academic Pub, 1999.

- CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Quim Nova*, v. 30, n. 5, p. 1077–1081, 2007.
- CONSTANTINO, L. V.; QUIRINO, J.; MONTEIRO, A.; ABRÃO, T.; PARREIRA PARREIRA, P. S.; URBANO, A.; SANTOS, M. J. Sorption and desorption of silver ions by bentonite clays. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 24, n. 12, p. 11349–11359, 2017.
- CORAZZA, M. Z.; ABRÃO, T.; LEPRI, F. G.; GIMENEZ, S. M. N.; OLIVEIRA, E.; SANTOS, M. J. Monte carlo method applied to modeling copper transport in river sediments. *Stoch. Environ. Res. Risk Assess.*, v. 26, p. 1063–1079, 2012.
- COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Remoção de metais por subproduto de carvão. *Saneamento Ambiental*, n. 59, p. 50–56, 1999.
- Council of the European Communities (Ed.). *Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the community*. [S.l.: s.n.], 1976. CELEX-EUR Off. J. L 129, 23-29.
- CREPALDI, E. L.; TRONTO, J.; CARDOSO, L. P.; VALIM, J. B. Sorption of terephthalate anion by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. *Colloids Surf., A*, v. 211, p. 103, 2002.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quim Nova*, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para o armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Quim Nova*, v. 33, p. 159–171, 2010.
- DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. *Composition and properties of drilling and completion fluids*. Fifth. [S.l.]: Gulf publishing company, 1988. 643 p.
- DAS, J.; DAS, D.; DASH, G.; PARIDA, K. Studies on Mg/Fe hydrotalcite-like compound (HTlc)-I. Removal of inorganic selenite from aqueous medium. *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 251, p. 26–32, 2002.
- DAS, J.; PATRA, B.; BALIARSINGH, N.; PARIDA, K. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Appl. Clay Sci.*, v. 32, p. 252–260, 2006.
- DAVID, R. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores*. [S.l.]: EdUPUCRS, 2007.
- DEITZ, V. R. *Bibliography of Solid Adsorbents, de Saussure N.T. (1814) Gilbert's Ann.* Washington, DC: National Bureau of Standards, 1944.
- DIAS, N. S.; BLANCO, F. F. *Efeitos dos sais no solo e na planta*. Fortaleza - CE, 2010. 133-144p.
- DONAT, R.; AKDOGAN, A.; ERDEM, E.; CETISLI, H. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, p. 43–52, 2005.

- DONIA, A. M.; ATIA, A. A.; ELWAKEEL, K. Z. Recovery of gold(III) and silver(I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties. *Hydrometallurgy*, v. 87, p. 197–206, 2007.
- DOUSOVA, B.; MACHOVIC, V.; KOLOUSEK, D.; KOVANDA, F.; DORNICÁK, V. Sorption of As(V) species from aqueous systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 149, p. 251–267, 2003.
- DUKIN, A. S.; GOETZ, P. J.; HAMLET, C. W. Acoustic spectroscopy for concentrated polydisperse colloids with low density contrast. *Langmuir*, v. 12, p. 4998, 1996.
- DUNN, R. J. K.; TEASDALE, P. R.; WARNKEN J. JORDAN, M. A.; ARTHUR, J. M. Evaluation of the situ, time integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentration estuarine waters. *Environmental Pollution*, v. 148, p. 213, 2007.
- DUTTA, P.; PURI, M. Anion exchange in lithium aluminate hydroxides. *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 376–381, 1989.
- EL-GHAFFAR, M. A.; MOHAMED, M.; ELWAKEEL, K. Z. Adsorption of silver(I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde. *Chem. Eng. J.*, v. 151, p. 30–38, 2009.
- ELWAKEEL, K. Z.; EL-SAYED, G. O.; DARWEESH, R. S. Fast and selective removal of silver(I) from aqueous media by modified chitosan resins. *Int. J. Miner. Process.*, v. 120, p. 26–34, 2013.
- EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMMET, P. H.; BRUNAUER, S.; LOVE, K. S. The measurement of surface areas of soils and soil colloids by the use of low temperature van der waals adsorption isotherms. *Soil Sci.*, v. 45, p. 57–65, 1938.
- EPA. *Ambient water quality criteria for silver*. EPA-440/5-80-071. Washington, DC., 1980.
- EPA. *Code of Federal Regulations, Title 40 - Protection of Environment, Part 423, Appendix A e List of 126 Priority Pollutants*. 1982. Acesso em 05 de fev. de 2015. Disponível em: <www.epa.gov/region1/npdes/permits/generic/prioritypollutants.pdf>.
- EPA. *Integrated Risk Information System (IRIS) on Antimony*, National Center for Environmental Assessment. Office of Research and Developments. Washington, DC, U.S., 1999.
- EPA. *External Peer Review Draft Aquatic Life Ambient Water Quality Criterion for Selenium - Freshwater EPA-820-F-14-005*. 2014.
- EPSTEIN, P. S.; CARHART, R. R. The absorption of sound in suspensions and emulsions. *J. Acoust. Soc. Am.*, v. 25, p. 553–565, 1953.
- ESSINGTON, M. E. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. [S.l.]: Berlin, 2004.
- EWING, G. W. *Métodos instrumentais de análise química*. São Paulo: Edgard Blucher, 1988.
- FAHRENHOLTZ, W. G. *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*. New York: [s.n.], 2008. Cap.7.

- FAN, H.; TANG, Q.; SUN, Y.; ZHANG, Z.; LI, W. Selective removal of antimony(III) from aqueous solution using antimony(III)-imprinted organic-inorganic hybrid sorbents by combination of surface imprinting technique with sol-gel process. *Chem. Eng. J.*, v. 258, p. 146–156, 2014.
- FELLENBERG, G. *Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental*. São Paulo: Pedagógica e Universitária Ltda, 1980.
- FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H. D.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb(II) por *saccharomyces cerevisiae*. *Quim. Nova*, v. 30, p. 1188, 2007.
- FERREIRA, U. V. S. *Interação de aminas aromáticas e alifáticas com argilominerais. Isotermas e calorimetria*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Paraíba, 2008.
- FILELLA, M.; BELZIE, N.; CHEN, Y. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. occurrence. *Earth Sci. Reviews*, v. 57, p. 125–176, 2002.
- FILHO, R. W. R.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M. Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos. *Journal Of The Brazilian Society Of Ecotoxicology*, v. 2, p. 283–288, 2007.
- FILLELA, M.; BELZILE, N.; CHEN, Y. Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth Sci. Reviews*, v. 59, p. 265–285, 2002.
- FLOGEAC, K.; GUILON, E.; APLINCOURT, M. Competitive sorption of metal ions onto a northeastern france soil. isotherms and xafs studies. *Geoderma*, v. 139, p. 180–189, 2007.
- FOLDVÁRI, M. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Budapeste, 2011. 180 p.
- FONSECA, m. G.; OLIVEIRA, M.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P.; AIROLD, C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 285, p. 50–55, 2005.
- FOO, K.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.
- FRANCHI, J.; MOTTA, J.; UOSUKAINEN, H.; SÍGOLO, J. *Peat in Brazil: geology, reserves, production and use*. [S.l.], 2004.
- FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385–471, 1906.
- FROST, R.; MUSUMECI, A. Nitrate absorption through hydrotalcite reformation. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 301, n. 1, p. 203–206, 2006.
- GAINES, R. V. *New mineralogy*. 8. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1997. 1819p.
- GALAN, E. *Genesis of clay minerals In: Handbook of Clay Science*. Amsterdam: [s.n.], 2006. 1129-1162.
- GALUNIN, E.; ALBA, M. D.; SANTOS, M. J.; VIDAL, M. Reversibility of La and Lu sorption onto smectites: implications for the design of engineered barriers in deep geological repositories. *J. Hazard. Mater.*, v. 172, p. 1198–1205, 2009.

- GALUNIN, E.; ALBA, M. D.; SANTOS, M. J.; VIDAL, M. Effects of the presence of Fe(0) on the sorption of lanthanum and lutetium mixtures in smectites. *Appl. Clay Sci.*, v. 65, p. 162–172, 2012.
- GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C. R. T.; ABRÃO, T.; SANTOS, M. J. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi River watershed: Environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 265, p. 280–287, 2014.
- GARCIA, R. V.; OLIVEIRA, M. L.; MELLO, J. W. V.; PRIMAVESI, O. Alteração do caráter eletroquímico de um latossolo vermelhoamarelo do estado de são paulo sob diferentes sistemas de manejo. *Unimontes Científica*, v. 5, n. 1, Jan-Jun 2003.
- GE, Y.; MACDONAL, D.; SAUVE, S.; HENDERSHOT, W. Modeling of Cd and Pb speciation in soil solutions by win humic v and nica donnan model. *Environmental Modelling & Software*, v. 20, p. 353, 2005.
- GEBEL, T. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chem. Biol. Interact.*, v. 107, p. 131–144, 1997.
- GENG, C.; GAO, Y.; LI, D.; JIAN, X.; HU, Q. Contamination investigation and risk assessment of molybdenum on an industrial site in china. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 144, p. 273–281, 2014.
- GERAMIAN, M.; OSACKY, M.; IVEY, D. G.; LIU, Q.; ETSSELL, T. H. Effect of Swelling Clay Minerals (Montmorillonite and Illite-Smectite) on Nonaqueous Bitumen Extraction from Alberta Oil Sands. *Energy Fuels*, v. 30, n. 10, p. 8083–8090, 2016.
- GEYIKÇI, F.; BUYUKGUNGOR, H. Factorial experimental design for adsorption silver ions from water onto montmorillonite. *Acta Geodyn. Geomater.*, v. 10, n. 3, p. 363–370, 2013.
- GHAFFAR, M. A. E.; MOHAMED, M.; ELWAKEEL, K. Z. Adsorption of silver(I) on synthetic chelating polymer derived from 3 amino 1 2 4 triazole 5 thiol and glutaraldehyde. *Chem. Eng. J.*, v. 151, p. 30–38, 2009.
- GHISELLI, G. *Avaliação das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)*. Tese (Química Analítica) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. 181p.
- GODFREY, S.; MCAULIFFE, C.; MACKIE, A.; PRITCHARD, R. Coordination chemistry and solution chemistry. In: NORMAN, N. (Ed.). *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. London, UK: Blackie Academic and Professional, 1998. P.159-205.
- GOH, K.-H.; LIM, T.-T. Influences of co-existing species on the sorption of toxic oxyanions from aqueous solution by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide. *J. Hazard. Mater.*, v. 180, p. 401–408, 2010.
- GOH, K.-H.; LIM, T.-T.; BANAS, A.; DONG, Z. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, v. 179, p. 818–827, 2010.
- GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Research*, v. 42, p. 1343–1368, 2008.

- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis A text for biologist, Materials Scientist and Geologists*. 2. ed. New York: Plenum Press, 1992.
- GOMES, C. F. *Argilas - O Que São e Para Que Servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 42p.
- GORSUCH, J. W.; KLAINE, S. J. Toxicidade and fate of silver in the environmental. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 537–538, 1998.
- GRIGGS, C.; MARTIN, W.; LARSON, S.; O'CONNOR, G.; FABIAN, G.; ZYNDA, G.; MACKIE, D. The effect of phosphate application on the mobility of antimony in firing range soils. *Sci. Total Environ.*, v. 409, p. 2397–2403, 2011.
- GRIM, R. E. *Clay Mineralogy*. New York: [s.n.], 1968. 596p.
- GROSELL, M.; NIELSEN, C.; BIANCHINI, A. Sodium turnover rate determines sensitivity to acute copper and silver exposure in freshwater animals. *Comparative Biochemistry and Physiology*, v. 133, p. 287–303, 2002.
- GUERRA, S. R. *Síntese, Caracterização e Desempenho de Argilas Pilarizadas com Zircônio na Alquilação de Benzeno com Olefinas*. Tese (Tese) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Dezembro 2006. 150p.
- GUO, S.; LI, W.; ZHANG, L.; PENG, J. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto the low cost adsorbent—*Eupatorium adenophorum* spreng. *Process Saf. Environ. Prot.*, v. 87, n. 5, p. 343–351, 2009.
- GUO, X. J.; WU, Z. J.; HE, M. C. Removal of antimony(V) and antimony(III) from drinking water by coagulation-flocculation-sedimentation (CFS). *Water Res.*, v. 43, n. 17, p. 4327–4335, 2009.
- GUO, X. J.; WU, Z. J.; HE, M. C.; MENG, X. G.; JIN, X.; QIU, N.; ZHANG, J. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: adsorption behavior and surface structure. *J. Hazard. Mater.*, v. 276, p. 339–345, 2014.
- GUPTA, A.; CHAUHAN, V.; SANKARARAMAKRISHNAN, N. Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water Res.*, v. 43, n. 15, p. 3862–3870., 2009.
- GURGEL, L. V. A.; JR, O. K.; GIL, R. P. F.; GIL, I. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Techn.*, v. 99, p. 3077–3083, 2008.
- GUTHRIE, J. W.; HASSAN, N. m.; SALAM, M. S. A.; FASFOUS, I. I.; MURIMBOH, C. A.; MURIMBOH, J.; CHAKRABARTI, C. L.; GREGOIRE, D. C. Complexation of ni, cu, zn and cd by doc in some metal impacted freshfresh lakes: a comparison of approaches using electrochemical determination of free metal ion and labile complexes and computer speciation model, wham v and vi. *Analytica Chimica Acta*, v. 528, p. 205, 2005.
- HAN, S.; HOU, W.; ZHAAG, C.; SUN, D.; HUANG, X.; WANG, C. Structure and the point of zero charge of magnesium aluminum of hydroxide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 7, p. 915–918, 1998.
- HE, J.; HONG, S.; ZANG, L.; GAN, F.; HO, Y. Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite. *Fresenius Environ. Bull.*, v. 19, n. 11a, p. 2651–2656, 2010.

- HEFNE, J. A.; MEKHEMER, W. K.; ALANDIS N. M. ALDAYEL, O. A.; ALAJYAN, T. Removal of Silver (I) from Aqueous Solutions by Natural Bentonite. *JKAU: Sci.*, v. 22, n. 1, p. 155–176, 2010.
- HOWE, P. D.; DOBSON, S. Silver compounds: Environmental aspects. In: WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Concise international chemical assessment document 44*. Geneva, 2002.
- ISAACS-PAES, E. D.; LEVYA-RAMOS, R.; JACOBO-AZUARA, A.; MARTINEZ-ROSALEZ, J. M.; FLORES-CANO, J. V. Adsorption of boron on calcined Al-Mg layered double hydroxide from aqueous solutions. Mechanism and effect of operating conditions. *Chem. Eng. J.*, v. 245, p. 248, 2014.
- JACOBSON, A. A. R.; MACBRIDE, M. B.; BAVEYE, P.; STEENHUIS, T. S. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Sci. Total Environ*, v. 345, p. 191–205, 2005.
- JENKINS, R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. 2. ed. New York: Wiley & Sons, 1999.
- JENKINS, R.; GOULD, R.; GEDCKE, D. *Quantitative X-Ray Spectrometry*. New York: Marcel Dekker, 1981.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita naturaiscolecita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Quim. Nova*, v. 27, p. 734, 2004.
- JINTAKOSOL, T.; NITAYAPHAT, W. Adsorption of Silver (I) From Aqueous Solution Using Chitosan/Montmorillonite Composite Beads. *Mat. Res.*, v. 19, n. 5, p. 1114–1121, 2016.
- JR, O. K.; GURGEL, L. V. A.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; GIL, R. P. F.; GIL, I. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.*, v. 98, p. 1291, 2007.
- KABATA-PENDIAS, A. *Trace elements in soils and plants*. 4. ed. [S.l.]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2011. 505 p.
- KAMEDA, T.; KONDO, E.; YOSHIOKA, T. Equilibrium and kinetics studies on As(V) and Sb(V) removal by Fe²⁺-doped Mg–Al layered double hydroxides. *J. Environ. Manage.*, v. 151, p. 303–309, 2015.
- KAMEDA, T.; NAKAMURA, M.; YOSHIOKA, T. Removal of antimonate ions from an aqueous solution by anion exchange with magnesium–aluminum layered double hydroxide and the formation of a brandholzite-like structure. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, v. 47, p. 1146–1151, 2012.
- KANG, M.; KAWASAKI, M.; TAMADA, S.; KAMEI, T.; MAGARA, Y. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, v. 1313, n. 1-3, p. 293–298, 2000.
- KHAN, S. A.; REHMAN, R.; KHAN, M. A. Adsorption of Chromium (III), Chromium (VI), and silver (I) on bentonite. *Waste Management.*, v. 15, n. 4, p. 274–282, 1995.
- KIM, D. S. Measurement of point of zero charge of bentonite by solubilization technique and its dependence of surface potential on ph. *Environ. Eng. Res.*, v. 8, n. 4, p. 222–227, 2003.

- KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 337, p. 439–448, 2009.
- KRACHLER, M.; EMONS, H.; ZHENG, J. Speciation of antimony for the 21 st century: promises and pitfalls. *Trends Anal. Chem.*, v. 20, p. 79–90, 2001.
- LAGALY, G. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Miner.*, v. 16, p. 1–21, 1981.
- LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glassmica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361, 1918.
- LANSDOWN, A. B. Silver 1: its antibacterial properties and mechanism of action. *Journal of Wound Care*, v. 11, p. 125–130, 2002.
- LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research*, v. 37, p. 3023, 2003.
- LEMLY, A. Selenium pollution is a global environmental safety issue. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v. 59, p. 44–56, 2004.
- LEMLY, A. D. Selenium transport and bioaccumulation in aquatic ecosystems: A proposal for water quality criteria based on hydrological units. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v. 42, p. 150–156, 1999.
- LI, F.; JIANG, X. R.; EVANS, D. G.; DUAN, x. Structure and basicity of mesoporous materials from Mg/Al in layered double hydroxides prepared by separate nucleation and aging steps method. *Journal of Porous materials*, v. 12, n. 1, p. 55–63, 2005.
- LI, X.; DOU, X.; LI, J. Antimony(V) removal from water by ironzirconium bimetal oxide: performance and mechanism. *J. Environ. Sci. China*, v. 24, n. 7, p. 1197–1203., 2012.
- LI, Y.; HU, B.; HE, M. Simultaneous speciation of inorganic selenium and antimony in water samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following selective cloud point extraction. *Water Res.*, v. 42, p. 1195–1203, 2008.
- LI, Y.; YANG, M.; ZHANG, X.; WU, T.; CAO, N.; WEI N. BI, Y.; WANG, J. Adsorption removal of thiocyanate from aqueous solution by calcined hydrotalcite. *J. Environ. Sci.*, v. 18, n. 1, p. 23–28, 2006.
- LIM, T. T.; GOH, K. H.; GOEL, R.; DONG, Z. L. Mechanistic and thermodynamic studies of oxyanion sorption by various synthetic Mg/Al layered double hydroxides. *Water Science Technology*, v. 59, n. 5, p. 1011–1017, 2009.
- LIU, R.; LIU, Y.; ZHOU, X.; ZHANG, Z.; DANG, F. Biomass-derived hihigh porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue. *Bioresour. Technol.*, v. 154, p. 138–147, 2014.
- LU, H.; ZHU, Z.; ZHANG, H.; ZHU J.AND QIU, Y. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. *Chem. Eng. J.*, v. 276, p. 365–375, 2015.
- MA, J.; QI, J.; YAO, C.; CUI, B.; ZHANG, T.; LI, D. A novel bentonite-based adsorbent for anionic pollutant removal from water. *Chem. Eng. J.*, v. 200-202, p. 97–103, 2012.

- MADEJOVÁ, J.; KONMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, v. 49, n. 5, p. 410–432, 2001.
- MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos Materiais - Uma introdução*. Rio de Janeiro: E papers Serviços Editoriais, 2002.
- MAO, P.; THOMAS, J. K. Photoinduced oxidative reactions of dioxin and its chlorinated derivative on laponite surfaces. *Langmuir*, v. 9, n. 1, p. 1504, 1993.
- MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. *Orbital: Electron. J. Chem.*, v. 5, n. 4, p. 249–256, 2013.
- MARKARIAN, J. Steady growth predicted for biocides. *Plast Addit Compd*, v. 8, p. 30–33, 2006.
- MARTELL, A. E. *NIST Critical stability constants of metal complexes database. Version 5.0*. Department of Commerce, Gaithersburg, USA. 1998.
- MASTSUMURE, Y.; YOSHIKATA, K.; KUNISAKI, S. I.; TSUCHIDO, T. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 169, p. 4278–4281, 2003.
- MCBAIN, J. W. Sorption of a penetrant by a solid. *Philos. Mag.*, v. 18, p. 916–925, 1909.
- MEEK, G. *Practical electron microscopy for biologists*. New York: John Wiley and Sons, 1976. 528p.
- MEKHAMER, W. K. The colloidal stability of raw bentonite deformed mechanically by ultrasound. *J. Saudi Chem. Soc.*, v. 14, p. 301–306, 2010.
- MELO, V.; ALLEONI, L. *Química e Mineralogia do Solo*. [S.l.]: UFV, 2009.
- MENEZES, J.; SILVA, T.; SANTOS, J.; CATARI, E.; MENEGHETTI, M.; MATTA, C.; ALEXANDRE-MOREIRA, M.; SANTOS-MAGALHÃES, N.; GRILLO, L.; DORNELAS, C. Layered double hydroxides (LDHs) as carrier of antimony aimed for improving leishmaniasis chemotherapy. *Appl. Clay Sci.*, v. 91-92, p. 127–134, 2014.
- MEURER, E. J. *Fundamentos de Química do Solo*. 2. ed. Porto alegre: Gênese, 2000.
- MICHALSKI, R.; SZOPA, S.; JABLONKA, M.; LYKO, A. Application of Hyphenated Techniques in Speciation Analysis of Arsenic, Antimony, and Thallium. *The Scientific World Journal*, 2012.
- MISSANA, T.; ALONSO, U.; GUTIÉRREZ, M. G. Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 334, p. 132–138, 2009.
- MIYATA, S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I. *Clay and Clays Minerals*, v. 23, p. 369–375, 1975.
- MIYATA, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clay and Clays Minerals*, v. 28, n. 1, p. 50–56, 1980.
- MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.*, v. 31, p. 305–311, 1983.

- MOORE, D. M.; REYNOLDS, J. R. C. *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*. Oxford: [s.n.], 1989. 332p.
- MOREL, J.; MARMIER, N.; HUREL, C.; MOREL-DESROSIERS, N. Thermodynamics of selenium sorption on alumina and montmorillonite. *Cogent Chem.*, v. 1, p. 1–12, 2015.
- MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT K. KOURI, B.; RAMIREZ J. T. YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 16, p. 2346–2353, 2005.
- MULINARI, D. R.; SILVA, G. L. J. P.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato nos compósitos celulose/ZrO₂.nh₂o preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. *Cerâmica*, v. 53, p. 345, 2007.
- MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner.*, v. 34, p. 39–49, 1999.
- NAGATA, N. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de Raios-X. *Quim Nova*, v. 24, n. 4, p. 531–539, 2001.
- NAKAMARU, Y.; SEKINE, K. Sorption behavior of selenium and antimony in soils as a function of phosphate ion concentration. *Soil Sci. Plant Nutr.*, v. 54, p. 332–341, 2008.
- NASCIMENTO-FILHO, V. F. *Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF)*. Piracicaba, SP, Julho 1999. Acesso em 06 nov. de 2016. Disponível em: <<http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/CEN-5723/EDXRFTXRF.doc>>.
- NC State University. *Table of Isotopic Masses and Natural Abundances*. 2016. Acesso em 11 de nov. 2016. Disponível em: <<https://www.ncsu.edu/chemistry/msf/pdf/IsotopicMassNaturalAbundance.pdf>>.
- NETO, E. T.; NETO, A. A. T. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.
- NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Quim. Nova*, v. 23, n. 6, p. 818–824, 2000.
- NOURBAKSH, M. N.; KILIÇARSLAN, S.; ILHAM, S.; OZDAG, H. Biosorption of Cr(VI), Pb(II) and Cu(II) ions in industrial waste water on bacillus sp. *Chem. Eng. J.*, v. 85, p. 351, 2002.
- O'BRIEN, R. W.; CANNON, D. W.; ROWLANDS, W. Determination of particle size and zeta potential, , 173 (1995) pp. 406-418. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 173, p. 406–418, 1995.
- OPIISO, E.; CHARNOCK, J.; SATO, T.; ANKRAKU, S.; NUMAKO, C.; YONEDA, T. *An XAFS analysis of co-precipitated selenite on Mg-bearing minerals*. [S.l.], 2010. Part B. 265.
- OPIISO, E. M.; SATO, T.; YONEDA, T. Immobilization of selenium by Mg-bearing minerals and its implications for selenium removal from contaminated water and wastewater. *Appl. Clay Sci.*, v. 123, p. 121–128, 2016.
- OriginLab Corporation. *Origin Pro 8.0 version*. Northampton, MA, USA, 2007.

- PAIKARAY, S.; HENDRY, M. J.; ESSILFIE-DUGHAN, J. Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem. Geol.*, v. 345, p. 130–138, 2013.
- PARREIRA, P. S. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. In: APOLONI, C. R.; FILHO, O. P.; ANDRELLO, A. C.; PARREIRA, P. S. (Ed.). *Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada*. Londrina, 2006. v. 10, n. 1, p. 1–17. ISSN 2178-4507.
- PASCALICCHIO, A. E. *Contaminação por metais pesados, saúde pública e medicina ortomolecular*. São Paulo: Annablume, 2002. 132p.
- PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios X por energia dispersiva. *Quim Nova*, v. 28, n. 4, p. 579–582, 2005.
- PAULING, L. The formulas of antimononic acid and the antimonates. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 55, p. 1895–1900, 1933.
- PEAK, D. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 303, p. 337–345, 2006.
- PEAK, D.; SPARKS, D. L. Mechanisms of Selenate Adsorption on Iron Oxides and Hydroxides. *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, n. 7, p. 1460–1466, 2002.
- PEDROSO, R. *Desenvolvimento de Métodos de Análise por CLAE-UV para os antimicrobianos tetraciclina, sulfametoxazol e trimetoprima utilizando materiais à base de sílica e poliméricos como sistemas de pré-concentração*. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 28, n. 2, p. 295–304, 2011.
- PRANGE, A. Determination of trace elements in river water using total reflection X ray fluorescence. *Spectrochim. Acta*, 48B, p. 207, 1993.
- PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; KLEMENTOVÁ, M. Preparation of silver-montmorillonite nanocomposites by reduction with formaldehyde and borohydride. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 20, n. 7, p. 1351–1357, 2009.
- PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; VALASKOVA, M. Study of silver adsorption on montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 19, n. 3, p. 549–556, 2008.
- PRICE, N. M.; HARRISON, G. I.; HERING, J. G.; HUDSON, R. J.; NIREL, P. M. V.; PALENIK, B.; MOREL, F. M. M. Preparation and chemistry of the artificial algal culture medium aquil. *Biological Oceanography*, v. 6, p. 443, 1991.
- PURCELL, T. W.; PETERS, J. J. Sources of silver in the environmental. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 17, n. 4, p. 539–546, 1998.
- R Core Team. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria, 2016.
- RAHAMAN, M. S.; BASU, A.; ISLAM, M. R. The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresour. Technol.*, v. 99, n. 8, p. 2815–823, 2008.

- REED, B. E.; LIN, W.; MATSUMOTO, M. R.; JENSEN, J. N. Physicochemical processes. *Water Environment Research*, v. 69, n. 4, p. 444–462, 1997.
- REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, v. 22, p. 135–141, 1986.
- REUS, U. Determination of trace elements in oils and greases with total reflection X ray fluorescence: sample preparation methods. *Spectrochim. Acta*, 46B, p. 1403, 1991.
- RIVAS, R.; LÓPES-GARCIA, I.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 64, p. 329–333, 2009.
- RIZZO, A. C. L.; MILLIOLI, V.; LEMOS, J. L.; VALDMAN, E.; SANTOS, R. L. C. *Processos Biológicos de Remoção de Selênio de Efluentes*. Rio de Janeiro, 2007. 56p.
- ROBENS, E. In: ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K.; UNGER, K. (Ed.). *Characterization of Porous Solids III*. Elsevier, Amsterdam: [s.n.], 1994. p. 109.
- RODRIGUES, J. C. *Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita*. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade do Rio Grande do sul, Porto Alegre, 2007. 94p.
- ROSS, C. S.; HENDRICKS, S. B. *Minerals of the Montmorillonite Group*. Washington, 1945. 205-B.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. San Diego, USA: Academic Press, 1999.
- ROVIRA, M.; GIMÉNEZ, J.; MARTÍNEZ, M.; MARTÍNEZ-LLADÓ, X.; PABLO, J.; MARTÍ, V.; DURO, L. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. *J. Hazard. Mater.*, v. 150, p. 279–284, 2008.
- ROZALÉN, M.; BRADY, P. V.; HUERTAS, F. J. Surface chemistry of K-montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 333, p. 474–484, 2009.
- SALEHIZADEH, H.; SHOJAOSADATI, S. A. Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from bacillus firmus. *Water Res.*, v. 37, p. 4231–4235, 2003.
- SANDY, T.; DISANTE, C. *Review of Available Technologies for the Removal of Selenium from Water*. 2010. North American Metals Council.
- SANTOS, M. J.; TARLEY, C. R. T.; CUNHA, I.; ZAPELINI, I.; GALUNIN, E.; BLEINROTH, D.; VIEIRA, I.; ABRÃO, T. Leachability of major and minor elements from soils and sediments of an abandoned coal mining area in Southern Brazil. *Environ. Monit. Assess.*, v. 187, p. 83–96, 2015.
- SANTOS, P. S. *Tecnologia de Argilas*. [S.l.]: Editora Edgard Blücher, 1975.
- SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.
- SANTOS, S.; UNGUREANU, G.; BOAVENTURA, R.; BOTELHO, C. Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods. *Sci. Total Environ.*, v. 521-522, p. 246–260, 2015.

- SARI, A.; CITAK, D.; TUZEN, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chem. Eng. J.*, v. 162, n. 2, p. 521–527., 2010.
- SARTORI, R. A.; MORAIS, L. C.; CONSOLIN-FILHO, N.; MARQUES, D. D. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: Análise dos tamanhos das partículas. *Quim. Nova*, v. 34, n. 4, p. 584–588, 2011.
- SATO, T.; WAKABAYASHI, T.; SHIMADA, M. Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 25, n. 1, p. 89–92, 1986.
- SCHAMPHELAERE, K. A. C.; JANSSEN, C. N. c. R. Toxicity of lead (Pb) to freshwater green algae: Development and validation of a bioavailability model and inter-species sensitivity comparison. *Aquat. Toxicol.*, v. 155, p. 348, 2014.
- SCHEFFER, E. W. O.; SODRE, F. F.; GRASSI, M. T. Fatores que governam a especiação de cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidência da contribuição de sulfetos solúveis. *Química Nova*, v. 30, p. 332, 2007.
- SCHLEGEL, M. L.; MANCEAU, A.; CHATEIGNER, D.; CHARLET, L. Sorption of metal ions on clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 215, p. 140–158, 1999.
- SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, n. 13, p. 2213–2217, 1999.
- SELIM, H. Modeling the transport and retention of organic nonlinear equilibrium or kinetic reactivity of sulfate in soils. *Advances in Agronomy*, v. 47, p. 331–384, 1992.
- SHAN, C.; MA, Z.; TONG, M. Efficient removal of trace antimony(III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, v. 268, p. 229–236, 2014.
- SHEINDORF, C.; REBHUN, M.; SHEINTUCH, M. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 79, p. 136–142, 1981.
- SHRESTHA, S.; SON, G.; LEE, S. H.; LEE, T. G. Isotherm and thermodynamic studies of Zn (II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber. *Chemosphere*, v. 92, n. 8, p. 1053–1061, 2013.
- SHRIVER, D.; ATKINS, P.; LANGFORD, C. *Inorganic Chemistry*. 5. ed. New York: Freeman, 2010.
- SILVA, R. M. C.; FILHO, V. F. N.; APPOLONI, C. R. *Fluorescência de Raios X por dispersão em energia. 2004 (Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada. DFIS/CCE/Uel - LFNA - PT01/20043 2013. Disponível em: <http://www.fisica.uel.br/gfna>. Acesso em: 15 mar.2013.*
- SIMABUCO, S. M.; FILHO, V. F. N. Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence by transmission method applied geological samples. *Scientia Agricola*, v. 51, n. 2, p. 197–206, 1994.
- SIMEONIDIS, K.; PAPADOPOULOU, V.; TRESINTSI, S.; KOKKINOS, E.; KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MITRAKAS, M. Efficiency of Iron-Based Oxy-Hydroxides in Removing Antimony from Groundwater to Levels below the Drinking Water Regulation Limits. *Sustainability*, v. 9, p. 238, 2017.

- SING, K.; EVERETT, D.; HAU, I. R.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603, 1985.
- SITE, A. D. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent water systems and sorption coefficients for selected pollutants. a review. *J. Phys. Chem.*, v. 30, n. 187-439, 2001.
- SMICHOWSKI, P.; MADRID, Y.; CAMARA, C. Analytical methods for antimony speciation in waters at trace and ultratrace levels - a review. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 360, p. 623–629, 1998.
- SPARKS, D. L. *Sorption/Metal*. New York: Elsevier, 2005. 532-537p.
- SPOSITO, G. *The Surface Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1984.
- SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008.
- SRIVASTAVA, V.; MALL, I.; MISHRA, I. Removal of Cd(II) and Zn(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Physicochem. Eng.*, v. 312, n. 2, p. 172–184, 2008.
- STEVENSON, F. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- STUART, B.; GEORGE B. MLCNTYRE, P. *Modern Infrared spectroscopy*. New York: John Wiley and sons, 1998.
- SUN, H.; SHAN, X.; NI, Z. Selective separation and differential determination of antimony (III) and antimony (V) by solvent extraction with Nbenzoyl-Nphenylhydroxylamine and graphite furnace atomic adsorption spectrometry using a matrix modification technique. *Talanta*, v. 29, p. 589–593, 1982.
- TAYLOR, H. F. W. Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineral. Mag.*, v. 39, n. 304, p. 377–389, 1973.
- TEBBUTT, R. E.; CHALLIS, R. E. Ultrasonic wave propagation in colloid suspensions and emulsions: recent experimental results. *Ultrasonics*, v. 34, p. 369, 1996.
- TEKIN, N.; BAYRAK, M. A.; CAN, E. Adsorption of Brilliant Yellow onto Sepiolite: Evaluation of Thermodynamics and Kinetics and the Application of Nonlinear Isotherm Models. *J. Dispers. Sci. Technol.*, v. 37, n. 12, p. 1783–1792, 2016.
- TEMPKIN, S. Sound propagation in dilute suspensions of rigid particles. *J. Acoust. Soc. Am.*, v. 103, p. 838, 1998.
- The MathWorks, Inc. *MatLab. The Language of Technical Computing*. USA, 2010.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUES-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, v. 87, p. 1051–1069, 2015.
- TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; ROSÁRIO, R. H.; NETO, J. O. M. Adsorção de arsênio(V) pelo composto magnético hidrotalcita óxido de ferro. *Quim Nova*, v. 34, n. 4, p. 561–567, 2011.

- TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; PELEKA, E. N.; KOMVOKIS, V. G.; MAVROS, P. P. Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 342, p. 427–436, 2010.
- TWISS, M. R.; ERRÉCALDE, O.; FORRIN, C.; CACAMPBELL, P. G. C.; JUMARIE, C.; DENIZEAU, F.; BERKELAAR, E.; HALE, B.; REES, K. V. Coupling the use of computer chemical speciation models and culture technique in laboratory investigation of trace metal toxicity. *Chemical Speciation and Bioavailability*, v. 13, n. 9, 2001.
- UEHARA, G.; GILLMAN, G. *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable*. Boulder: [s.n.], 1981. 170p.
- ULIBARRI, M.; PAVLOVIC, I.; HERMOSIN, M.; CORNEJO, J. Hydrotalcite like compounds as potential sorbents of phenols from water. *Appl. Clay Sci.*, v. 10, p. 131–145, 1995.
- UNGUREANU, G.; SANTOS, S.; BOAVENTURA, R.; BOTELHO, C. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *J. Environ. Manage.*, v. 151, p. 326–342, 2015.
- VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal. Today*, v. 41, n. 1-3, p. 53–71, 1998.
- VÁGVOLGYI, V.; PALMER, S. J.; KRISTÓF, J.; FROST, R. L. .; HORVÁTH, H. Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 318, p. 302–308, 2008.
- VAITSMAN, D. *Para que servem os element químicos*. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- VARGAS, A.; CAZETTA, A.; KUMITA, M.; SILVA, T.; ALMEIDA, V. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chem. Eng. J.*, v. 168, p. 722–730, 2011.
- VELDE, B. *Introduction to Clay Minerals*. New York, USA: Chapman e Hall, 1992.
- VELU, S.; SUZUKI, K.; OKAZAKI, M.; OSAKI TOMURA, S.; OHASHI, F. Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 8, p. 2163–2172, 1999.
- VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F.; MELO, D. Q.; C., R. G. S. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza, CE: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
- WANG, X.; HE, M.; LIN, C.; GAO, Y.; ZHENG, L. Antimony(III) oxidation and antimony(V) adsorption reactions on synthetic manganite. *Chem. Der Erde Geochem.*, v. 72, p. 41–47., 2012.
- WATKINS, R.; WEISS, D.; DUBBIN, W.; PEEL, K.; COLES, B.; ARNOLD, T. Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 303, p. 639–646, 2006.
- WATT, I. M. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1997.
- WILSON, S. C.; LOCKWOOD, P. V.; ASHLEY, P. M.; TIGHE, M. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environ. Pollut.*, v. 158, p. 1169–1181, 2010.

- WOOD, C. M.; MORGAN, I.; GALVEZ, F.; HOGSTRAND, C. *The toxicity of silver in fresh and marine waters*. Abstracts of 3rd international conference. University of Wisconsin Sea Grant Institute, Madison.: [s.n.], 1995.
- XI, J.; HE, M.; LIN, C. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: kinetics, thermodynamics and anion competition. *Microchem. J.*, 2011.
- XI, J.; HE, M.; WANG, K.; ZHANG, G. Adsorption of antimony(III) on goethite in the presence of competitive anions. *J. Geochem. Explor.*, v. 132, p. 201–208, 2013.
- XU, W.; WANG, H. J.; LIU, R. P.; ZHAO, X.; QU, J. H. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn Binary Oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 363, n. 1, p. 320–326, 2011.
- YANG, L.; SHAHRIVARI, Z.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 6804–6815, 2005.
- YOU, Y.; VANCE, G. F.; ZHAO, H. Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, v. 20, p. 13–25, 2001.
- YOUSEF, R.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chem. Eng. J.*, v. 171, p. 1143–1149, 2011.
- ZAFAR, U.; KHAN, I.; JAMSHAD, F.; NAEEM, S. Adsorption studies of silver(+1) on bentonite. *J. Chem. Soc. Pak.*, v. 24, n. 2, p. 92–97, 2002.
- ZAKAZNOVA-IAKOVLEVA, V.; SEWARD, T. The hydrolysis of As(III) and Sb(III) in hydrothermal solutions to 300°C. *J. Conf. Abs.*, v. 52, p. 1119, 2000.
- ZHAO, D. L.; FENG, S. L.; CHEN, C. L.; CHEN, S. H.; XU, D.; WANG, X. K. Adsorption of thorium(IV) on MX 80 bentonite: effect of pH, ionic strength and temperature. *Appl. Clay Sci.*, v. 41, p. 17–23, 2008.
- ZHENG, J.; OHATA, M.; FURUTA, N. Antimony speciation in environmental sample by using high performance liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Sciences*, v. 16, p. 75–80, 2000.
- ZHU, J.; COZZOLINO, V.; PIGNA, M.; HUANG, Q.; CAPORALE, A. G.; VIOLANTE, A. Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. *Chemosphere*, v. 84, n. 484-489, 2011.