

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ÉVERTON ROCHA DA SILVA



ESTUDO DA REMOÇÃO DE $Mn(II)$ DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
UTILIZANDO BENTONITA ATIVADA TERMICAMENTE.

CURITIBA

2017

ÉVERTON ROCHA DA SILVA

ESTUDO DA REMOÇÃO DE Mn (II) DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
UTILIZANDO BENTONITA ATIVADA TERMICAMENTE.

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof^a Dra. Regina Maria Matos Jorge

CURITIBA

2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S586e Silva, Éverton Rocha da
Estudo da remoção de Mn (II) de águas subterrâneas utilizando bentonita
ativada termicamente [recurso eletrônico] / Éverton Rocha da Silva. –
Curitiba, 2017.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Orientador: Regina Maria Matos Jorge

1. Metais pesados. 2. Argila. 3. Bentonita. 4. Adsorção. 5. Cinética. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Título.

CDD: 628.3

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **EVERTON ROCHA DA SILVA** intitulada: **Estudo da remoção de Mn (II) de águas subterrâneas utilizando bentonita ativada termicamente**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de Agosto de 2017.

REGINA MARIA MATOS JORGE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

RAFAEL BRUNO VIEIRA

Avaliador Interno (UFPR)

LUIZ MÁRIO DE MATOS JORGE

Avaliador Externo (UEM)

AGRADEÇO

Agradeço a todos os Deuses de todas as religiões por me ajudarem a está aqui e por terem ouvido todas as pessoas que me querem bem e assim escutado quando os meus intercederam por mim. Agradeço a Jesus Cristo, a Oxalá, a Buda e seja lá a qual Deus ne ajudou.

OFEREÇO

A minha mãe Vitória in memória

A Anne minha irmã

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, antes de tudo à minha família que mesmo distante se fez presente em momentos difíceis que pareciam que eu jamais conseguiria.

A Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, que aqui eu personifico na pessoa de Cíntia Kuznharki, você não sabe o quanto foi fundamental pra mim as nossas conversas.

A minha orientadora, Prof. Regina Maria Matos Jorge, você me ensinou que não basta apenas a técnica é necessário muito mais. Você é um dos seres humanos mais lindos que eu tive o prazer de conhecer. Se pudesse voltar no tempo e escolher quem seria minha orientadora no mestrado eu escolheria novamente você.

Aos professores Patrício Peralta e Noemi Nagata sem vocês eu não teria chegado até aqui vocês não foram apenas professores que cederam o espaço para a realização de minha pesquisa, vocês foram amigos.

Aos amigos que fiz na pós graduação não apenas em sala de aula como é o caso da Anelize Seniski e da Heloísa Ferraro, mas também os amigos do grupo de pesquisa em especial a Thaisa Volpe, Fernanda Mattioda e Ithiara Dalponte.

Também aos demais amigos que fiz em gélidas terras Curitibanas e os que ficaram na Bahia e que estiveram comigo em momentos difíceis, Wesley Leonardo, Ana Karolina Barbosa, Pedro Ramires, Jamille Dias, Emanuel Negrão, Marco Amâncio, Amilly Bárbara. Não esquecendo sobre tudo os amigos que fiz em lugares inesperados no caso em minha nova casa o Paradis Club. Então como não citar Isa Todt, Flávia Prieto, Alvaro Galeno Thais Ramos Juliano Araújo, Fabio Martins, Tato Cappora e todos os outros que me arrancaram e continuam arrancando sorrisos.

E é claro aos amores amigos ou talvez amigos amores das iniciais: A. B., S. A., D. P., A. K. e V. P.. Vocês sempre serão lembrados e sempre farão parte de minha vida e memória.

Meu muito obrigado a todos.

RESUMO

Nos últimos tempos, a adsorção ganha cada vez mais espaço como processo de separação. Isso se dá devido à adsorção ser uma operação unitária capaz de apresentar uma alta seletividade na interação adsorbato-adsorvente, quando bem utilizada, este destaque também se dá devido a capacidade da adsorção em remover compostos dissolvidos em baixas concentrações. Os adsorventes vêm sendo usados para diversos fins como, por exemplo, no tratamento de água residual, água para consumo e na produção industrial. Visto o potencial econômico, aliado à necessidade de pesquisa no que se diz respeito à adsorção, este trabalho teve como objetivo desenvolver um adsorvente a base de bentonita que seja capaz de reduzir de maneira significativa às concentrações de manganês de águas subterrâneas. Primeiramente, a bentonita foi ativada fisicamente em diversas temperaturas e foi feita a sua caracterização. Foram realizados os testes de adsorção com soluções de manganês e, posteriormente, foram quantificadas as capacidades adsorptivas de cada amostra de bentonita ativada e analisados os processos de transferência de massa. Com os resultados analíticos de adsorção foram desenvolvidos: modelos adsorptivos, isotermas de adsorção e cinéticas de adsorção. E a partir destes resultados foram avaliados capacidade máxima de adsorção e o melhor modelo a ser utilizado no trabalho. A melhor temperatura de ativação foi de 400°C. O processo adsorptivo mostrou-se endotérmico com $\Delta^{\circ}H= 349,3502\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, com energia de ativação de $E_a= 24,1189 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A isoterma de Langmuir, juntamente com o uso da cinética de pseudo-primeira ordem, foram os modelos que melhor caracterizaram o processo.

Palavra-chave: remoção de metais pesados, argila, bentonita, adsorção, cinética.

ABSTRACT

In the last times, adsorption has gained field as a separation process. That's related to adsorption being a unitary operation capable of presenting high selectivity in the adsorbate-adsorbent interaction, when properly used, this highlight is also related to the capability of adsorption in removing compounds that have been dissolved in low concentrations. Adsorbents have been used to multiple ends such as in the treatment of residual and consumption water, as well as industrial production. Noticing the economic potential related to the need of research on the matters related to adsorption, this work has the objective of developing some bentonite based adsorbent that could be capable of deeply reducing the manganese concentrations in underground waters. Firstly, bentonite was physically activated in multiple temperatures and was further characterized. Manganese solution tests were realized too. Afterwards, the adsorptive capacities of each bentonite sample were quantified and the mass transference processes were analyzed. With the analytical results of adsorption were developed: adsorptive models, adsorption isotherms and adsorption kinetics. And from these results were evaluated the max capacity of adsorption and evaluated the best model to be used in the process. The best temperature of activation was of 400°C. The process showed to be endothermic with $\Delta^{\circ}H= 349,3502\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, with an activation energy of $E_a= 24,1189 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Langmuir's isotherm, as well as the use of pseudo-first order kinetics, were the best models to characterized the process.

+

Keywords: removal of heavy metals, clay, bentonite, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Isoterma de adsorção segundo IUPAC	20
Figura 2- Isoterma Adsorção X Pressão	21
Figura 3 -Absorbância X Concentração	37
Figura 4 -Gráfico de fração mássica absorvida X Temperatura de adsorção .	38
Figura 5 - Temperatura (°C) X Fração mássica	39
Figura 6 - Micrografia da bentonita ativada a 400°C com granulometria de 20 mesh(a) ampliação - 400x (b) ampliação - 1000x	40
Figura 7- Curva de perda de massa X temperatura	40
Figura 8 -Curva de perda de % da massa X temperatura	41
Figura 9 - Isoterma de Langmuir	42
Figura 10 - Isoterma de Freundlich	43
Figura 11 - Isoterma de Tempkin	43
Figura 12 - Estimativa do erro a 5% pela isoterma de Langmuir	44
Figura 14 - Estimativa do erro a 5% pela isoterma de Freundlich	44
Figura 15 - Cinética de Pseudo-primeira ordem com Langmuir	46
Figura 16 - Cinética de Pseudo-segunda ordem com Langmuir	47
Figura 17 - Energia Livre de Gibbs	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos consultados na literatura para adsorção de metais em bentonita utilizando diversos tratamentos.....	29
Tabela 2 – Entalpia e da entropia e características do processo.....	35
Tabela 3 – Leituras de absorvência para determinação da curva analítica.....	37

LISTA DE SÍMBOLOS

TGA – Termogravimetria

DTG – Diferencial termogravimetria

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

P.A.R. – 4 - (2 PIRIDIL-AZO) - RESORCINOLO

dG – Diferencial de Energia Livre - $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

dH – Diferencial de entalpia - $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

dS – Diferencial de Entropia - $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

ΔG – Forma integral de Energia Livre - $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

ΔH – Forma integral de Entalpia - $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

ΔS – Forma integral de Entropia - $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T – Temperatura – K ou °C

E_0 - Energia de ativação- $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos	16
1.1.1 Objetivo Geral	16
1.1.2 Objetivos Específicos	16
2.1 Água	17
2.1.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	18
2.2 Água Subterrânea	19
2.3 Água Subterrânea e Manganês.....	20
2.4 Os problemas vinculados ao manganês	20
2.4.1 Manganês e Saúde	21
2.4.2 Manganês em tubulações	22
2.5 Adsorção	23
2.6 Isotermas de adsorção	25
2.6.1 Modelos fenomenológicos de isotermas	25
2.6.2 Modelos empíricos de isotermas	27
2.7 Cinéticas de adsorção	29
2.7.1 Equação de pseudo-primeira ordem	29
2.7.2 Equação de pseudo-segunda ordem	30
2.8 Bentonita	32
2.9 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA	36
2.9.1 TGA / DTG	36
2.9.1 Análise de Brunauer, Emmett e Telle (B.E.T.).....	37
2.9.2 Análise de DIFRAÇÃO DE RAIOS X (D.R.X.)	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	38
3.1. Ativação térmica da bentonita	38
3.2. Caracterização da bentonita.....	38
3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS	38
3.2.3. Análises térmicas	39
3.2.3 Fisiossorção de Nitrogênio (Método de BET).....	39
3.2.3 Determinação da mineralogia da bentonita por DRX	39

3.3	Determinação de manganês na bentonita.....	40
3.3.1	Solução padrão de manganês em concentração conhecida	40
3.3.2	Solução padrão para complexação de metais para análise da concentração de Mn^{2+}	41
3.3.3	Quantificação Mn^{2+}	41
3.4	Isotermas de adsorção	41
3.5	Cinética	42
3.5.1	Cinética DE PRIMEIRA ORDEM	42
3.5.2	Cinética DE SEGUNDA ORDEM	42
3.6	Termodinâmica do processo	43
3.6.1	Entalpia e entropia	43
3.6.2	Cálculo da Energia Livre	44
4	RESULTADOS E DISSCUSSÃO	45
4.1	Curva analítica	45
4.2	DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	46
4.3	MEV e EDS	48
4.4	ANÁLISE DE TGA /DTG	51
4.5	BET	53
4.6	Difração de raio x (d.r.x.).....	53
4.6	Isotermas de adsorção	54
4.7	Cinética de adsorção.....	57
4.7.8	Pseudo-primeira ordem.....	58
4.7.9	Pseudo-segunda ordem	60
4.8	Termodinâmica do processo	63
5	CONCLUSÕES	64
	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

A água subterrânea é toda água encontrada abaixo da superfície da terra e desempenha um papel fundamental para a manutenção da umidade do solo e do ciclo hidrogeoquímico da água em todo o planeta. A captação de águas subterrâneas tornou-se bastante importante para a sobrevivência da humanidade desde a pré-história, devido à escassez do recurso.

No Brasil boa parte da população é abastecida com água proveniente de aquíferos, no entanto o recurso ainda é explorado de maneira ineficaz. Estima-se que havia cerca de 400 mil poços abertos e em operação no ano de 2002 em todo o Brasil. E somente no estado de São Paulo, no ano de 1988, mais de 450 municípios eram abastecidos com águas subterrâneas. No entanto, mesmo com o potencial de produção hídrica brasileira proveniente de águas subterrâneas muitos problemas são vislumbrados como a proteção dos aquíferos e a carência de informação a respeito da qualidade das águas (IRITANI e EZAKI, 2012). O uso de águas subterrâneas é corriqueiro em grande parte do Brasil, e a maneira como as rochas armazenam e transmitem a água está diretamente relacionada com a qualidade da mesma. Os aquíferos brasileiros apresentam uma boa qualidade no que se diz respeito a faixas de pH e de sólidos dissolvidos, porém as concentrações de alguns metais como ferro e manganês podem alcançar valores relativamente altos dependendo das rochas que compõem a geologia do local. E assim, podem acarretar diversos problemas estruturais nas tubulações, à saúde dos consumidores, dos animais em geral e ao desenvolvimento das plantas (KIM et al., 2007; BARAKAT., 2010).

O manganês, assim como outros metais, é encontrado na natureza e são essenciais à vida humana quando ingerido em pequenas concentrações. No entanto, se ingerido em grandes concentrações podem ser extremamente tóxicos causando danos à saúde, como o câncer ou/e problemas no sistema nervoso central (KIM et al., 2007).

Alguns estudos buscam o tratamento para a água com altas concentrações de manganês utilizando técnicas de captura do metal que tenham elevada eficiência e baixo custo. (ISKANDER et al., 2011). A adsorção é uma das técnicas mais utilizadas no tratamento de água e de efluentes (KARAPINAR e DONAT, 2009; ISKANDER ET al., 2011). No tratamento de águas

contendo metais, as argilas são amplamente utilizadas, e entre as argilas a bentonita se destaca devido a sua alta área superficial e suas características físico-químicas (AYTAS, YURTLU, DONAT; 2009).

A utilização da bentonita para remoção do manganês necessita de estudos que caracterizem a operação de adsorção, bem como uma descrição detalhada da cinética de adsorção. Pelo motivo acima explanado o presente trabalho visa desenvolver um adsorvente a base de bentonita no intuito de tratar águas subterrâneas.

1.1 OBJETIVOS

Nos próximos tópicos serão apresentados os objetivos geral e específicos

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um adsorvente a base de bentonita para remoção de manganês de águas subterrâneas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Otimização da ativação térmica da bentonita natural.
- Ajustar modelos matemáticos de isotermas de adsorção de manganês em bentonita;
- Determinar as propriedades termodinâmicas.
- Caracterizar a bentonita;
- Avaliar a viabilidade da adsorção do manganês em bentonita ativada termicamente;

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica, nele será mostrada a importância da água para o desenvolvimento das atividades humanas, colocando em evidência a utilização da água subterrânea. Além disso, será explanada a problemática do uso da água subterrânea em decorrência da concentração de íons metálicos, mais especificamente o manganês encontrado naturalmente em detrimento da formação geológica do solo, bem como o uso da adsorção do manganês em bentonita ativada termicamente como uma das possíveis soluções para o problema apresentado.

2.1 ÁGUA

A água é um dos recursos naturais imprescindíveis para a sobrevivência da humanidade. A quantidade de água no planeta Terra manteve-se há milhares de anos, porém nos últimos anos uma crise hídrica vem assolando a população mundial devido ao mau uso da água (UNESCO, 2015).

A população brasileira também presencia a escassez hídrica, principalmente no Nordeste brasileiro, que sofre com a falta de água devido a problemas geográficos que dificultam a entrada de massas de ar úmido, impedindo a formação de chuvas. No entanto, a partir dos anos 2000 a escassez hídrica vem atingindo outras regiões do Brasil como as regiões Sudeste e Sul, em decorrência de mudanças climáticas associadas ao mau uso (RIBEIRO, 2008).

A água doce é um recurso finito e bastante vulnerável, visto que é essencial para sustentar a vida e para o desenvolvimento ambiental, torna-se necessário o gerenciamento efetivo dos recursos hídricos, bem como sua demanda a partir de uma abordagem holística, associando-a ao desenvolvimento social, econômico e proteção dos ecossistemas naturais (ICWE, 1992).

Com a crescente necessidade de recursos hídricos para abastecimento público, irrigação, criação animal, setor produtivo, proporcionalmente cresce a necessidade de obter novas fontes de abastecimento que não sejam a fio d'água. Para sanar tais necessidades uma das alternativas que pode ser utilizada, com grande

eficiência, é a utilização da água subterrânea. (EARTH SCIENCES OF SOCIETY, 2009).

A partir da necessidade e com o potencial hídrico das fontes subterrâneas, os aquíferos, estão cada vez mais sendo utilizados como fonte de recursos. Apesar do crescente uso do recurso da água subterrânea, esta já vem sendo explorada a milhares de anos. E mesmo com a exploração da água subterrânea, como fonte abastecedora, ainda existe a necessidade de estudos da qualidade destes recursos visando o desenvolvimento de possíveis tratamentos que viabilizem o uso do mesmo.

2.1.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A água é essencial à vida, no entanto, seu uso pode acarretar diversos problemas à saúde caso haja presença elevada de poluentes e/ou contaminantes. Então para garantir que a população não corra riscos à saúde é necessário estipular padrões de potabilidade, tais padrões mensuram os limites máximos de diversos compostos orgânicos e/ou inorgânicos.

No Brasil, a Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde, é a responsável por estipular os limites máximos de orgânicos e inorgânicos presentes na água considerada potável. O limite máximo de manganês em água potável deve seguir as recomendações da Organização Mundial de Saúde (OMS) como estabelecido no Artigo 13 da Portaria 2914, que é de $0,1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. (BRASIL, 2011).

Além da utilização da água para fins de abastecimento público existe outro problema vinculado a presença do manganês nos efluentes, pois a presença deste ocasiona severos problemas ao micro e ao macro ecossistema. Assim sendo o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) estipula as concentrações máximas de lançamento de efluentes na CONAMA 430/2011, além de parâmetros máximos de concentrações para os rios Classe I, Classe II e Classe III preconizados na CONAMA 237/1997. Os valores estabelecidos de máxima concentração de Mn II de $0,1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para rios Classes I e II e de $0,5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Classe III, e concentração máxima de $1,0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em efluente lançado a jusante dos corpos hídricos. (BRASIL, 2011 e BRASIL, 1997)

2.2 ÁGUA SUBTERRÂNEA

A água subterrânea é toda e qualquer água que se encontra abaixo da superfície da terra em qualquer que seja a área ou região e que preenchem os poros do solo ou os vazios intergranulares das rochas, fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas e está submetida a forças de adesão e gravitacional, simultaneamente. Além disso, desempenham um papel fundamental para a manutenção da umidade do solo e do ciclo hidrogeoquímico da água em todo o planeta (BORGHETTI et al., 2004). De acordo com a hidrogeologia, a expressão água subterrânea é usada somente para a água que circula na zona saturada, isto é, na zona situada abaixo do lençol freático (REBOUÇAS 2002).

No Brasil de 30 a 40% da população é abastecida com água proveniente de aquíferos, no entanto o recurso ainda é explorado de maneira ineficaz e poderia contribuir de maneira mais eficiente para o abastecimento da população brasileira (HIRATA, ZOBY; OLIVEIRA, 2010).

Estima-se que havia cerca de 400 mil poços abertos em operação no ano de 2002 no Brasil (ZOBY e MATOS, 2002). Em São Paulo 462 municípios são abastecidos totalmente ou parcialmente com águas subterrâneas, representando 71,6% dos municípios do estado de São Paulo (SILVA et al., 1998). Mesmo com o potencial de produção hídrica brasileira, a proteção dos aquíferos é um tema pouco explorado e necessita ser incorporado à gestão das águas subterrâneas e ao planejamento do uso e ocupação territoriais, além disso, há uma grande carência de informação a respeito da qualidade das águas (CONEJO., 2007).

A maneira como as rochas armazenam e transmitem a água está diretamente relacionada com a qualidade da água nos aquíferos. E devido a formação geológica e os aquíferos brasileiros apresentam uma água de boa qualidade, no que se diz respeito a faixas de pH, sólidos dissolvidos, e quase todos os indicadores de qualidade da água. No entanto as concentrações de alguns metais nas águas subterrâneas, como ferro e manganês, podem alcançar concentrações relativamente altas dependendo das rochas que compõem a geologia do local (FGV, 1998). O alto teor desses metais pode acarretar diversos problemas estruturais nas tubulações, à saúde dos consumidores, dos animais e ao desenvolvimento das plantas. Então levando em

consideração que as fontes subterrâneas desempenham um importante papel no abastecimento e a escassez de informações referentes ao tratamento desses metais na água nota-se a necessidade de realizar um estudo que vise o tratamento adequado para o excesso de manganês na água subterrânea.

2.3 ÁGUA SUBTERRÂNEA E MANGANÊS

O manganês é comumente encontrado em águas subterrâneas em pequenas concentrações e sempre vinculado à presença de outros metais, sobretudo ao ferro. Dependendo da formação geológica de algumas localidades, a água subterrânea pode apresentar níveis relevantes de concentração de manganês. Na água a concentração de Mn pode variar muito, de 0,002 a 4 mg.L⁻¹(CETESB, 2001).

Ishimlne (2002) afirma que em condições de pH neutro ou ácido o manganês é solúvel em água e sua concentração em águas subterrâneas pode facilmente ultrapassar 1 mg.L⁻¹.Em algumas localidades do Brasil, a água retirada de poços apresentam um concentração de manganês acima do máximo recomendado pela O.M.S., o qual recomenda 0,100mg.L⁻¹para água potável. Exceder esse limite recomendado pode ocasionar problemas neurológicos decorrente da alta concentração de manganês nos indivíduos que venham a consumir essa água. Em pesquisa realizada na cidade de Cascavel, estado do Paraná, por exemplo, a água de poços artesianos apresentou concentração de manganês de 0,360mg.L⁻¹, concentração 3,6 vezes maior que a determinada pela legislação em vigor (OBREGÓN et. al., 2014).Outra pesquisa no Paraná, na região rural de Toledo, a água apresentou concentração de 0,430mg.L⁻¹de Mn (PAULI, 2014).

2.4 OS PROBLEMAS VINCULADOS AO MANGANÊS

Nos próximos dois subtópicos serão apresentados os problemas vinculados à presença de manganês, estes foram divididos em: problemas à saúde e a estruturais decorrente da incrustação.

2.4.1 Manganês e Saúde

Manganês é um metal de cor branca cinzenta, distribuído em inúmeros ambientes geológicos, podendo se apresentar na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. Ele é um elemento da família das lectinas com peso específico de $5,95 \text{ g.cm}^{-3}$, ponto de fusão aproximado de 2061 graus Celsius, possuindo um peso atômico de 54,93 e número atômico 25. O manganês encontra-se entre os denominados "metais de transição" na tabela periódica. O manganês está presente naturalmente em inúmeras rochas diferentes. Não apresenta sabor ou mesmo cheiro especial além de não ocorrer em ambiente como um metal puro, e sim ligado a outras substâncias, como: oxigênio, enxofre e cloro. (MARTINS, 2003).

O Mn é comumente encontrado na natureza, além de ser essencial à vida humana quando ingerido em pequenas concentrações, no entanto em concentrações altas podem ser extremamente tóxicos causando inúmeros danos sobre tudo ao sistema nervoso central. (ASCHNER. et al., 2009).

Estudos apontam que o manganês é um fator de risco para a disfunção neuronal e neuro degeneração dos gânglios basais e outras regiões do cérebro, sendo associado ao manganismo, doença de Parkinson (DP), doença de Huntington (DH) e inúmeros outros problemas neurológicos. (AARON, ASCHNER, 2014).

A intoxicação pelo manganês também é chamada de manganismo e resulta da exposição ocupacional, sendo que a inalação representa a principal porta de entrada. Mas, este elemento pode também ser absorvido no trato intestinal quando presente na alimentação. (ASCHNER et. al., 2009).

Atrelado aos problemas do sistema nervoso central as concentrações elevadas de manganês no organismo são responsáveis por problemas de distúrbio do movimento caracterizado por disfunção motora. (PAL; SAMIL; CAINE, 1999).

O manganês também está relacionado a problemas neurológicos com sintomas psicóticos, prejuízo na memória de curto prazo, *déficits* de atenção e olfativo, problemas no controle motor, além de transtornos de humor. (CEROSIMO; KOLLER, 2006 e COUPER, 1837).

No entanto, o problema relacionado ao manganês não é de exclusividade humana, em pesquisas feitas com outros primatas foram constatados problemas relacionados à memória espacial e à memória de trabalho (SCHNEIDER et al., 2009).

Nas plantas, os sintomas de intoxicação por excesso de manganês podem ser bem distintos a depender da espécie, e os efeitos pronunciam-se sobre tudo nas folhas e nas raízes (MARTINS e LIMA, 2011).

2.4.2 Manganês em tubulações

Ao avaliar o problema proveniente da presença de manganês para a saúde é possível inferir que existe uma necessidade real em tratá-lo. No entanto os problemas vinculados à presença do manganês na água não se resumem apenas no âmbito da saúde, mas também se configura um problema para a indústria e para o abastecimento de água (MORUZZI et al., 2012).

As incrustações em tubulações e equipamentos de bombeamento são um dos problemas mais sérios e comuns em uma planta, seja ela industrial ou de abastecimento. A incrustação se dá devido a deposição de material aderente nas paredes das tubulações e/ou de equipamentos de bombeamento, reduzindo a vida útil dos equipamentos, além de aumentar o consumo energético (MORUZZI et al., 2012).

Um dos agentes responsáveis pela incrustação de tubulações e equipamentos de bombeamento é o manganês (MORUZZI et al., 2012). Este pode estar presente devido ao próprio processo produtivo ou está na água em decorrência da formação geológica do solo no qual a água foi retirada (CETESB 2001)

Os principais fatores causadores de processos de incrustação em poços estão relacionados às características físico-químicas da água proveniente de aquífero, que afetam as condições operacionais do poço, como vazão da água e redução da pressão parcial de CO_2 que por sua vez resulta na precipitação de carbonatos (CUSTODIO e LLAMAS, 1996).

Com a crescente necessidade na utilização de fontes subterrâneas como solução para o problema de escassez, as altas concentrações de manganês e os problemas a saúde humanos a ele relacionados, nota-se a necessidade de desenvolver processos de tratamento de água que reduzam tais concentrações a níveis aceitáveis de potabilidade, além de permitir a sua utilização na indústria. Sem causar danos estruturais ao maquinário.

2.5 ADSORÇÃO

Em 1777 Fontana (FONTANA 1777) observou que o carvão tem a capacidade de acumular uma quantidade considerável de diferentes gases e assim consolidou-se o conceito de adsorção. De que um sólido poroso tem a capacidade de reter grandes volumes de um gás condensável. Naquele momento relatou-se que o volume retido dependia do tipo de carvão e de gás e que a eficiência do processo dependia da área exposta e da porosidade do material. O termo adsorção é usado para referir ao fenômeno pelo qual os gases se condensavam na superfície, diferenciando a absorção fenômeno pelo qual as moléculas penetram além da área superficial (ADAMSON, 1990).

A adsorção é definida como a adesão seletiva de um ou mais componentes (adsorvatos) presentes em um fluido e que migram para uma superfície sólida (adsorvente), onde o grau de adsorção depende de fatores como: temperatura, pressão, pH, tempo de contato e área superficial (ADAMSON, 1990).

A adsorção pode ser classificada como adsorção física ou adsorção química. Adsorção física, ou fisiossorção, é caracterizada pelo baixo calor de adsorção, baixa especificidade, rápida adsorção, reversibilidade, pode apresentar uma multicamada, sem transferência de elétrons, mas podendo ocasionar uma polarização do adsorvato. Além disso, é um fenômeno exotérmico, logo a energia livre de Gibbs é sempre negativa. Já a adsorção química, ou quimiossorção, possui características como o alto calor de adsorção, alta especificidade, normalmente apresenta lenta adsorção, irreversibilidade, apresenta apenas uma camada ligante, ocorre a transferência de elétrons ocasionando ligação entre adsorvato e adsorvente, na maioria das vezes caracterizada por um fenômeno endotérmico, mas pode apresentar raramente por um fenômeno exotérmico, quando ocorre a dissociação de algumas moléculas e a mobilidade do adsorvato tanto para o adsorvente quanto para a solução, ocasionando aumento do grau de liberdade e conseqüentemente valores positivos para entalpia (H) e de entropia (S) (SATTERFIELD, 1991).

Para o desenvolvimento de um projeto é necessário fazer uso de um adsorvente eficiente, além da obtenção de dados a respeito da capacidade de equilíbrio, da transferência de massa na área superficial bem como nos poros. E tais

informações que atribuem às características do equilíbrio são obtidas à temperatura constante e são denominadas de isotermas de adsorção (YANG, 2003).

Sorção é o fenômeno bastante conhecido e tem sua etimologia proveniente do latim "*sorbere*" e pode ser traduzido como engolir, sorver, tal fenômeno se dá quando, num sistema multicomponente, algumas moléculas de um dado componente deslocam-se para outra região e podem ser refletidas instantaneamente ou ficam aderidas por um dado intervalo de tempo. Podendo penetrar nas vizinhanças ou desloca-se novamente à posição inicial. No entanto o valor de moléculas refletidas é bastante ínfimo quando comparado ao número retido em uma superfície e pode ser descartado. Quando não há a capacidade de penetração em uma segunda fase, e existe somente a alternativa de retornar à fase inicial, ocorre um dos casos específicos da sorção que é chamado adsorção (SUZUKI, 1992 e YANG, 2003).

O processo adsorptivo é usado como uma das técnicas mais aplicadas ao tratamento de água e de efluentes (PEARCE, LLOYD e GUTHRIE, 2003). Com a finalidade de remoção de poluentes/contaminantes e buscando obter baixos custos e alta eficiência, materiais alternativos vêm sendo estudados no intuito de serem utilizados como adsorvente, incluindo argilas e minerais argilosos, tais como a bentonita, a sepiolita e a caulinita. Estes materiais são utilizados devido à sua elevada área específica de superfície, capacidade de adsorção elevada e estrutura microporosa (CALAGUIA et al., 2015). Grande parte dos processos depende da seletividade de um componente ou de uma família de componentes que está ligado à seletividade do adsorvente ao adsorvato. Sendo que no equilíbrio, o adsorvato tende a se concentrar nas paredes do adsorvente. A adsorção ocorre em um sítio livre, em decorrência das forças elétricas, físicas ou reações químicas. Uma molécula pode ser adsorvida e dessorvida inúmeras vezes, enquanto permanecer dentro de uma única partícula (WOLF, 1971).

Para entender o fenômeno de adsorção é preciso conhecer alguns parâmetros como é o caso das isotermas de adsorção. Usualmente os processos de obtenção de isotermas são desenvolvidos em reatores em bateladas, visto que assim é possível obter parâmetros de equilíbrio e de dinâmica do processo. A isoterma de equilíbrio possibilita mensurar a capacidade do sólido em reter em suas paredes as partículas em estudo e a dinâmica possibilita mensurar a difusividade efetiva que controla a taxa de adsorção global. Quando um processo está em equilíbrio, trata-se de um equilíbrio dinâmico onde taxa de adsorção torna-se igual à taxa de dessorção (WOLF, 1971).

2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Com o estudo das isotermas de adsorção é possível obter a quantidade de fluido a ser utilizado e sabendo a concentração, é possível estimar a fração entre a massa de adsorvato e de adsorvente a ser utilizado em um processo de tratamento. Essa relação vai depender dos próprios materiais em análise bem como da temperatura, da pressão e do pH (YANG, 2003).

Logo as isotermas de adsorção, fornecem a fração mássica de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente mensurando número de mols de um adsorvato por massa de um adsorvente em função da pressão, da temperatura, do fluído e do sólido(YANG, 2003). Os modelos de isotermas podem ser de dois tipos, fenomenológicos ou empíricos.

2.6.1 Modelos fenomenológicos de isotermas

Os modelos fenomenológicos são baseados nos princípios da transferência de massa. Dentre as várias maneiras de se abordar uma isoterma a forma clássica para fluidos puros, conhecida como BDDT (BRUNAUER, DEMING, DEMING, TELLER, 1940) separa as isotermas em cinco classificações que são caracterizadas pelas forças de atração molecular, as forças de Van Der Waals, baseadas nos modelos de adsorção física. A IUPAC ao analisar tais classificações inseriu mais uma isoterma, a isoterma VI que se refere à adsorção em multicamadas (Figura 1) (SUZUKI, 1992).

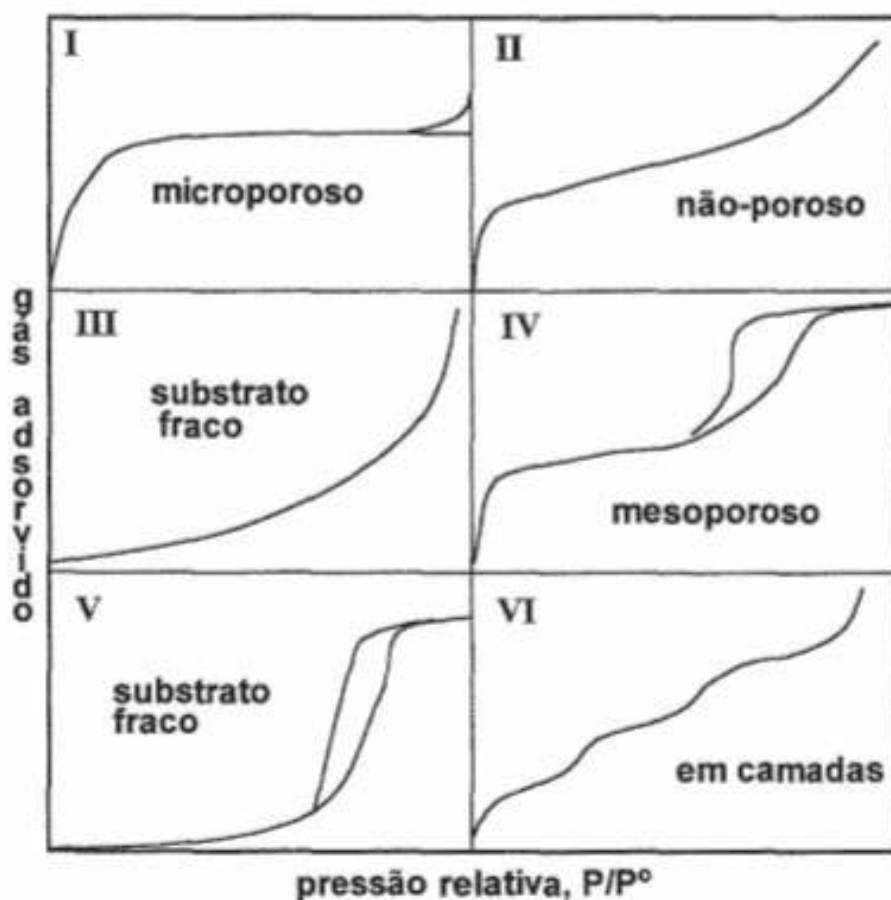


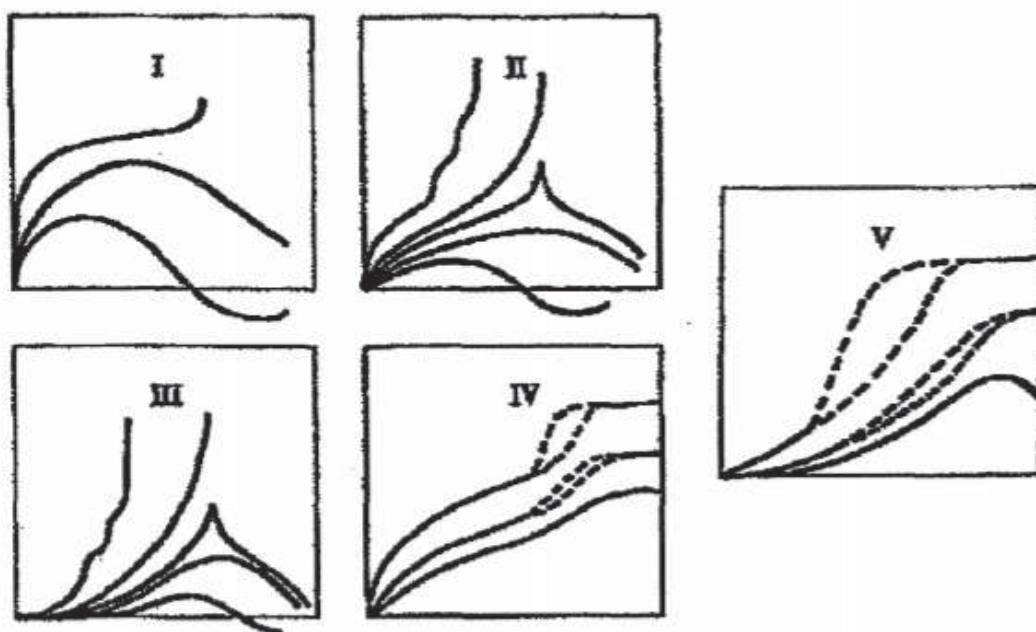
Figura 1- Isotherma de adsorção segundo IUPAC

Uma nova abordagem do comportamento das isothermas de adsorção foi proposta por Donohue e Aranovich (1999) após análise minuciosa que se baseia nos conceitos propostos por Ono e Kondo em 1960. Essas isothermas permitem inferir sobre o equilíbrio fluido/sólido, mas que vem sendo usada também em trabalhos de estudos do equilíbrio gás/sólido com uma boa eficiência (SCHEER, 2002).

A nova classificação das isothermas de adsorção pode ser vista na Figura 2, representando cinco tipos de isothermas de maneira geral, sem que apareçam todos os detalhes que influenciam em um estudo. Nas classificações apresentadas, a do Tipo I remete principalmente a isothermas de adsorção em micro poros e em estado de temperatura subcríticas ou próximas da crítica com algumas exceções. As isothermas dos Tipos II e III apresentam a adsorção em meio macroporoso, com interações fracas para o do Tipo II e interações fortes para a do Tipo III. No entanto elas se comportam de maneira similar com o aumento da temperatura as isothermas tornam-se uma curva

assintótica, no entanto quando se aproxima da temperatura crítica existe uma mudança radical no comportamento adsorptivo, e é nesse momento que se torna possível observar o ponto máximo da curva para ambas isotermas (SCHEER, 2002).

As isotermas dos tipos IV e V predizem os adsorventes mesoporosos. Sendo que as de tipo IV predizem as interações fortes e as isotermas de tipo V, as interações fracas. Pode ainda existir a formação de uma histerese na adsorção a baixas temperaturas, assim sendo houve a inclusão das isotermas em estado supercrítico (DONOHUE e ARANOVICH, 1999).



SCHEER (2002, p. 19).

2.6.2 Modelos empíricos de isotermas

Os modelos empíricos são os modelos onde a adsorção é correlacionada aos resultados observáveis e os parâmetros do modelo adsorptivo são ajustados em decorrência dos dados experimentais. Dos modelos empíricos mais usados destacam-se os modelos de Langmuir e de Freundlich (TOLEDO, 2014).

Isotermas segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich são usadas de maneira geral para adsorção onde a concentração de adsorvato é baixa na fase líquida, assim pode-se utilizar equação do tipo Lei de Henry (TOLEDO, 2014).

2.6.2.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir (Equação 1) considera que a adsorção ocorre em monocamadas e todas as moléculas se encontram em contato direto com a superfície do adsorvente. A partir de análise da constante de equilíbrio e da concentração de equilíbrio torna-se possível inferir se a isoterma é favorável ou não favorável sendo capaz de representar sobretudo a adsorção química (TOLEDO, 2014). O modelo da isoterma de Langmuir é apresentado na Equação 1.

$$q = \frac{K_L \cdot C_{eq} \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

Sendo:

q = concentração mássica de equilíbrio do adsorbato no adsorvente (mg.g^{-1});

K_L = constante da equação de Langmuir (L.mg^{-1});

C_{eq} = concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (mg.L^{-1}) e

q_{max} = concentração mássica máxima estimada pelo modelo de Langmuir (mg.g^{-1}).

2.6.2.2 Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich (Equação 2) leva em consideração uma superfície heterogênea com adsorção em multicamadas onde nem todo o adsorbato está em contato direto com os sítios de adsorção, no entanto, as forças de Van der Waals continuam atuando sobre as partículas de adsorbato, matematizando com boa precisão a adsorção do tipo física (TOLEDO, 2014).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Onde:

q_e = concentração mássica de equilíbrio do adsorbato no adsorvente (mg.g^{-1});

K_f = constante da equação de Freundlich (L.g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (mg.L^{-1}) e

n = concentração de heterogeneidade adimensional.

2.7 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Mesmo com os estudos de equilíbrio da adsorção, conhecer a cinética de adsorção é extremamente importante para compreender o mecanismo do processo adsorptivo. No intuito de estudar o mecanismo e controlar as etapas, os estudos cinéticos fornecem os parâmetros necessários na determinação de condições ótimas do processo adsorptivo que podem ser utilizadas futuramente em escala de bancada, escala piloto e industrial.

As informações adquiridas a partir do estudo cinético possibilitam a avaliação das etapas que determinam a velocidade de adsorção e estão relacionadas com a forma que o adsorbato interage com o adsorvente. Além disso, compreender a cinética possibilita calcular a velocidade de adsorção, além de avaliar o tempo de residência necessário para se alcançar as concentrações que se deseja. Os estudos cinéticos foram realizados a partir dos modelos de cinética de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem.

2.7.1 Equação de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem é assim chamada, pois ela possibilita a representação do fenômeno adsorptivo na forma de uma Equação Diferencial Ordinária (EDO) de primeira ordem e grau 1 como mostrado na Equação 4:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q) \quad (4)$$

Onde:

k é a constante de velocidade em min^{-1} (YANG, 2003),

q_e a concentração de metal no adsorvente no equilíbrio em mg.g^{-1} e

q_t a concentração de metal no adsorvente no tempo em mg.g^{-1} .

Isolando as variáveis temos a Equação 5(YANG, 2003).

$$\frac{dq}{(q_e - q)} = k \cdot dt \quad (5)$$

Integrando nos intervalos de $q = q_0$ no tempo $t = 0$ e $q = q$ no tempo $t = t$ obtém-se a Equação 6(YANG, 2003).

$$\int_{q_0}^{q_t} \frac{dq}{(q_e - q)} = \int_0^t k \cdot dt \quad (6)$$

Após a integração têm-se a Equação 7(YANG, 2003):

$$\ln(q_e - q_t) - \ln(q_e - q_0) = k \cdot t \quad (7)$$

Aplicando a propriedade de logaritmo temos a Equação 8(YANG, 2003):

$$\ln \frac{(q_e - q_t)}{(q_e - q_0)} = k \cdot t \quad (8)$$

Multiplicando por -1 e aplicando o exponencial de ambos os lados da equação obtemos a Equação 9(YANG, 2003).

$$\frac{q_e - q_t}{q_e - q_0} = e^{-k \cdot t} \quad (9)$$

Isolando q_t obtemos a Equação 10(YANG, 2003):

$$q_t = q_e - (q_e - q_0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (10)$$

Se considerarmos a primeira o primeiro uso do material como adsorvente tem-se um $q_0 = 0$ e reescrever a fórmula como a Equação 11(YANG, 2003).

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (11)$$

De acordo com Hoe Mckay, 1999, a equação quando aplicada aos resultados experimentais diferencia-se de uma equação de primeira ordem verdadeira, devido o parâmetro $k \cdot (q_e - q)$ que não representa o número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente.

2.7.2 Equação de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem trata-se da comparação de um fenômeno com uma EDO de ordem 1 e grau 2 e pode ser descrita a partir da Equação 12 (HOE MCKAY 1999):

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad (12)$$

Onde:

k é a constante de velocidade em $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,

q_e a concentração de metal adsorvido no equilíbrio em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e

q a concentração de metal adsorvido à turfa no tempo t em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Isolando as variáveis temos a Equação 13(HOE MCKAY 1999):

$$\frac{dq}{(q_e - q)^2} = k \cdot dt \quad (13)$$

Integrando nos intervalos de $q = q_0$ no tempo $t = 0$ e $q = q$ no tempo $t = t$ (HO E MCKAY 1999):

$$\int_{q_0}^{q_t} \frac{dq}{(q_e - q)^2} = \int_0^t k \cdot dt \quad (14)$$

Após a integração temos a Equação 15(HO E MCKAY 1999):

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e - q_0} = k \cdot t \quad (15)$$

Isolando q teremos a Equação 16(HO E MCKAY 1999):

$$q_t = \frac{q_0 + k \cdot t \cdot q_e (q_e - q_0)}{1 + k \cdot t (q_e - q_0)} \quad (16)$$

Se considerarmos o primeiro uso do material como adsorvente tem-se um $q_0 = 0$, dividirmos toda equação por $k \cdot q_e^2$ reescrever como a Equação 17(HO E MCKAY 1999):

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (17)$$

Para linearizar a equação utiliza-se do artifício matemático de colocar t como numerador de toda equação e obtendo a Equação 18(HO E MCKAY 1999):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (18)$$

Na substituição da Equação 21 na Equação 20 obtém-se a Equação 20(HO E MCKAY 1999):

$$h = k \cdot q_e^2 \quad (20)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (21)$$

Onde os valores de h e q_e podem ser obtidos graficamente plotando um gráfico de $t \cdot q^{-1}$ em função de t . Onde o h^{-1} será o coeficiente linear e o q_e^{-1} será o coeficiente angular.

2.8 BENTONITA

Com a crescente preocupação ambiental, a adsorção vem ganhando cada vez mais espaço como processo de separação e sua aplicação em processo de tratamento de efluente e desinfecção de água para fins de consumo humano vem ganhando destaque (SCHEER 2002). E assim necessita-se conhecer não apenas o mecanismo de adsorção, mas também o adsorvente a ser usado uma vez que cada tipo de adsorvente apresenta propriedades peculiares que variam de adsorvente para adsorvente (SCHEER 2002).

Para que um adsorvente ser utilizado e produzido em escala industrial são necessários muitos estudos com intuito de identificar variáveis como a temperatura ótima, pH, tempo de contato, mecanismo de dessorção, isothermas de adsorção, bem como outros fatores que influenciem no processo. E uma vez que as argilas vêm ganhando espaço como material adsorvente nada melhor que estudá-las para analisar seu potencial adsorativo (KHAN et al., 1995).

Argilas são umas das matérias-primas naturais mais utilizadas na história da humanidade, por apresentarem propriedades bastante interessantes como plasticidade quando embebida em água e dureza após a queima, baixo custo e disponibilidade em praticamente todo globo terrestre. As argilas são materiais de textura terrosa, granulometria baixa, e são constituídas dos chamados argilominerais (KHAN et al., 1995).

Classificam-se os argilominerais como filossilicatos onde esses são constituídos por T_2O_5 ($T = Si, Al, Be...$) tendo um formato tetraédrico. Os argilominerais são subdivididos de acordo com a sua função e suas propriedades estruturais, que

por sua vez conferem à argila características desejáveis para os mais diversos fins(SOUZA, 1975).

Para os estudos de adsorção utilizando argilas, a bentonita vem ganhando um destaque em relação às demais. A bentonita é uma argila microporosa, isso se dá devido ao arranjo de suas partículas sólidas que possuem diâmetro inferior a 0,002mm. Além de apresentar estrutura tetraédrica composta por um átomo de silício central e quatro átomos de oxigênio ao seu redor. (KHAN et al., 1995)

De acordo com Clays Minerals Society (CMS, 2013) a bentonita pode ser definida de duas formas distintas. A primeira com o termo mineralógico, que trata de sua geologia, é definida como um material plástico de cor clara predominantemente formada por argilominerais montmorillonita, tipicamente esmectitos, formados devido à modificação química dos tufos ou vidros vulcânicos e de cinzas na presença de água em condições hidrotermais ou marinhas. Podem conter minerais em proporções traços ou minerais secundários a depender dos fenocristais da rocha matriz.

A segunda definição de bentonita está relacionada a seu uso industrial e pode ser descrito como um material argiloso, plástico e altamente coloidal, constituído por argilominerais. É usada, sobretudo como lama de perfuração, cerâmicas, material adsortivo. No entanto a definição que melhor será atribuída neste trabalho é a seguinte: bentonitas são argilas que apresentam predominantemente argilominerais do grupo esmectita, da espécie montmorilonita e tem sua formação devida à modificação química de cinzas, tufos ou vidros vulcânicos em presença de água. A depender do cátion predominante nos espaços de intercamadas da esmectita, a argila bentonítica pode ser classificada como magnesiânica, sódica, cálcica (CHRISTIDIS e HUFF, 2009).A bentonita já vem sendo utilizada em inúmeros trabalhos como material adsorvente de metais como pode ser observado na Tabela 1.

TABELA 1 – TRABALHOS CONSUTADOS NA LITERATURA PARA ADSORÇÃO DE METAIS EM BENTONITA UTILIZANDO DIVERSOS TRATAMENTOS

AUTORES	ANO	METAL
Bentonita Natural		
Bourliva et al.	2015	Cd, Ni, Cu e Pb
Iskander et al.	2011	Zn e Mn
Karapinar et al.	2009	Cu e Cd
Eren et al.	2008	Cu
Donat et al.	2005	Pb e Ni
Melichová et al.	2013	Pb e Cu
Sen et al.	2011	Zn
Iskander et al.	2011	Zn e Mg
Alandis et al.	2010	Fe e Ni
Kaya et al.	2005	Zn
Bentonita Ativada Termicamente		
Aytas et al.	2009	U
Araujo et al.	2014	Zn
Bentonita ativada Quimicamente		
Calaguia M et al.	2015	In
Wei Shang Tan et al.	2014	Cu
Guerra et al.	2011	Hg
Ruihua Huang et al.	2011	Cd
Erdem B et al.	2009	Cu
Ozcan S et al.	2009	Pb <i>Continua</i>
TABELA 1 – TRABALHOS CONSUTADOS NA LITERATURA PARA ADSORÇÃO DE METAIS EM BENTONITA UTILIZANDO DIVERSOS TRATAMENTOS		
Manohar D.M et al.	2006	Cb
Bentonita Imobilizada		
Dlamini et al.	2012	Pb

Bourliva et al. (2015)relata o uso da bentonita natural como adsorvente de cádmio (Cd,)níquel (Ni), cobre (Cu) e chumbo (Pb), neste o autor relata que para o cádmio, o níquel e o cobre concentração mássica na argila girou em torno de 17mg.g⁻¹ obtendo o melhor resultado para o chumbo com uma fração mássica adsorvidade mais de 40mg.g⁻¹.

Araujo et al. (2014) atribuíramo uso da bentonita da Paraíba ativada termicamente na adsorção de zinco (Zn), neste trabalho a máxima fração mássica adsorvida na bentonita foi de 4,9 mg.g⁻¹. No processo de adsorção de mercúrio (Hg) Guerra et al. (2011), colocam que para o mercúrio a bentonita ativada quimicamente

apresentou resultados de até $12,45 \text{ mg.g}^{-1}$ na relação massa de adsorvato por massa de adsorvente.

Destacam-se os trabalhos correlacionados à adsorção de manganês a partir do uso de bentonita como é o caso dos trabalhos de Iskander et al. (2011) onde é estudado a capacidade do zeólito e da bentonita em adsorverem zinco e manganês. A bentonita alcançou a fração mássica máxima de $44,64 \text{ mol.kg}^{-1}$ no sequestro de Mn.

Assim posto, é possível constatar a crescente utilização da bentonita como agente adsorvono tratamento de água contendo elevadas concentrações de metais. Agregado ao crescente uso da bentonita como adsorvente e o potencial produtivo do Brasil devido às grandes jazidas destas argilas.

A quantidade de bentonita no mundo é bastante abundante no Brasil se estima que o país possui aproximadamente 3% das reservas mundiais de bentonita distribuídas principalmente pelos estadosdo Paraná, São Paulo, Paraíba, Bahia e Rio Grande do Sul, com 74.0 24.2, 20.8, 8.4 e 2.0%, respectivamente, como mostrado na Figura 3. Em 2013 a produção de bentonita bruta se concentrou nos estados da Paraíba (65,8%), Bahia (27,0%) e São Paulo (7,2%) como mostrado na Figura 4.(SILVA, 2014)



Figura 3- Distribuição das jazidas de bentonita no Brasil
(KRÜGEL 2015)



Figura 4- Produção de bentonita em 2013 nos estados da Paraíba Bahia e São Paulo (KRÜGEL 2015)

2.9 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA

Para o processo de caracterização da bentonita foram realizados os ensaios de análise termogravimétrica / análise térmica diferencial (TGA/DTG) e os ensaios de determinação área superficial (BET) e Difração de Raio X (DRX).

2.9.1 TGA / DTG

A Análise Termogravimétrica é a técnica que se dedica ao monitoramento em tempo real da variação massa de uma amostra em uma atmosfera com temperatura controlada. Essa atmosfera pode ser um aquecimento, um resfriamento ou até mesmo um ambiente isotérmico. (OLIVEIRA, YOSHIDA e GOMES, 2011)

A Análise Térmica Diferencial é a curva da derivada primeira da TGA e tem por finalidade apontar o início e o fim dos diversos fenômenos de perda/ganho de massa que podem passar despercebidos devido ao analisar apenas a curva da TGA em detrimento da utilização dos eventos de variação de massa. (LONASHIRO, 2004).

Sendo assim a DTG pode ser explicada como a acentuação dos fenômenos de variação de massa em uma análise termogravimétrica.

2.9.1 ANÁLISE DE BRUNAUER, EMMETT E TELLER (B.E.T.)

A análise de B.E.T. descreve a adsorção de gases sobre um sólido e busca inferir a área superficial específica de uma amostra qualquer por meio da análise do volume de um gás inerte que se adere por adsorção física as paredes do sólido. Para realizar as leituras de área superficial específica são adicionados volumes conhecidos do gás inerte e realizadas medidas de pressão. Quando a pressão iguala pressão de saturação nota-se que não há mais adsorção do gás e assim se inferi a área superficial específica para a adsorção. (BRUNAUER, EMMET e TELLER, 1938)

2.9.2 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIO X (D.R.X.)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que tem por finalidade caracterizar a estrutura cristalina dos materiais e também pode ser usada com a finalidade de quantificar o tamanho dos cristalitos de materiais carbonosos. (MACHADO et. al. 2011)

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão explanados como foi realizada a ativação e a caracterização da bentonita de granulometria de 200 mesh, que foram gentilmente doadas pela Bentonita do Brasil LTDA localizada no município de Quatro Barras – PR, bem como o detalhamento da realização ensaios, a construção e análise das isotermas, o ajuste de modelos e a determinação das propriedades termodinâmicas.

3.1. ATIVAÇÃO TÉRMICA DA BENTONITA

A bentonita natural do Paraná utilizada neste estudo foi fornecida por meio de doação. A bentonita *in natura* foi submetida a um tratamento térmico no intuito de garantir a estabilização de suas estruturas. Esta foi tratada nas temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500, 600 700, 800 e 900°C em mufla (marca EDG, modelo EDG 3000) onde permaneceu em cada temperatura de ativação por oito horas, com elevação da temperatura por uma rampa de aquecimento de 5°C·min⁻¹. Após as oito horas as mesmas foram resfriadas em condições ambiente.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA

Neste tópico serão apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização da bentonita no intuito de inferir quais as propriedades foram modificadas pelo processo de ativação térmica.

3.2.1. Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV) e EDS

Através do MEV foi possível realizar um estudo da microestrutura, que possibilitou obter imagens com alta resolução da argila e sua análise química foi determinada por EDS acoplado ao MEV, além de possibilitar a identificação da forma e do tamanho de grão de bentonita. Para a análise foi utilizada um microscópio

eletrônico de varredura modelo XL30 da marca Philips. A análise da composição química, qualitativa e semi-quantitativa, foi feita por micro-análise de energia dispersiva (EDS). Após a obtenção do resultado da micro-análise foi possível analisar os elementos encontrados na superfície de cada amostra. A importância das técnicas para a pesquisa consiste literalmente na análise superficial uma vez que a adsorção consiste essencialmente em um fenômeno de superfície.

3.2.3. Análises térmicas

Foram avaliados parâmetros termodinâmicos dos adsorventes a partir das análises térmicas de Termogravimetria e Termogravimetria Diferencial (TGA / DTG), realizado em aparelho TGA/DTG 4000 da marca Perkin Elmer. As análises térmicas possibilitaram perceber eventos térmicos, de perda de massa e de energia, do processo de ativação da bentonita, uma vez que a rampa de temperatura foi idêntica à rampa de temperatura de ativação da bentonita e busca analisar a os fenômenos relacionadas perda de massa (decomposição, desidratação e oxidação) durante o processo de ativação da bentonita.

3.2.3 Fisiissorção de Nitrogênio (Método de BET)

A análise de BET é utilizada na determinação da área superficial em relação à massa aferida a partir da adsorção física do nitrogênio o aparelho utilizado foi NOVA 1200 da Quantachrome após a amostra serem peneiradas a 20 *mesh*.

3.2.3 Determinação da mineralogia da bentonita por DRX

A caracterização e quantificação dos minerais presentes na bentonita foi realizada pela empresa T-cota Engenharia e Minerais Industriais de Tijucas – SC, o método empregado foi de Rietveld, os softwares utilizados foram o GSAS (General Structure Analysis System) e o EXPGUI. Foi adicionado 10% de CaF₂ em peso a todas as amostras antes das análises (padrão interno). (KRÜGEL, 2015).

3.3 DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS NA BENTONITA

Para determinar a adsorção do manganês na bentonita foi necessário analisar a concentração de manganês solubilizado na água. Para isso foi preparada uma solução de manganês na forma ionizada Mn^{2+} com concentração conhecida e a partir da diferença entre a concentração inicial e a concentração encontrada, levando em consideração a Lei da Conservação de Massa, inferiu-se que o manganês que não se encontrava na água conseqüentemente estaria aderido às partículas de argilas termicamente tratadas.

As análises de concentração foram feitas a partir da construção de uma curva analítica por espectrofotometria. No entanto em sua forma ionizada, o manganês, não é detectável por espectrofotometria. Então para quantificar o Mn II foi necessário preparar não apenas a solução padrão de manganês a concentração conhecida, mas também a solução padrão de 4 - (2 PIRIDIL-AZO) - RESORCINOLO (P.A.R.) P.A que atuou como agente complexante para o metal.

3.3.1 Solução padrão de manganês em concentração conhecida

No intuito de desenvolver um padrão de manganês em concentração conhecida, que foram utilizados nos ensaios de adsorção, foram solubilizados 3,07g de sulfato de manganês mono hidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$) P.A. da ISOFAR, adicionado 1,5 ml em de ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A. adquirido da Synth, o ácido foi usado com o intuito de manter a estabilidade da solução evitando a oxidação do Mn^{2+} em outras formas mais reduzidas, a solução foi elevada a 1000ml em balão volumétrico com água ultra purificada tratada no sistema Mili-Q da Miliopore (Bedford, USA). A partir desta metodologia foi adquirida uma solução contendo uma concentração de $1000mg \cdot L^{-1}$ de Mn^{2+} .

3.3.2 Solução padrão para complexação de metais para análise da concentração de Mn^{2+}

O manganês solubilizado em água é incolor e não pode ser detectado por fotoespectrometria, por isso foi preparada a solução de 4 - (2 PIRIDIL-AZO) - RESORCINOLO (P.A.R.) P.A. no intuito do P.A.R. funcionar como agente complexante do manganês, o que possibilita a quantificação do mesmo em baixas concentrações, como proposto por AHRLAND e HERMAN (1975). Para o preparo da solução foi aferido 0,1g de P.A.R. adquirido da empresa Sigma e levado ao um balão de 100mL, no fim obteve uma concentração de 0,1% (m/v).

3.3.3Quantificação Mn^{2+}

Para a quantificação do Mn^{2+} em solução aquosa foi preparada uma curva analítica a partir da solução estoque de manganês inicialmente foi aferido 10mL da solução padrão a $1000mg \cdot L^{-1}$, levado à um balão de 100mL e completou-se com água ultra purificada, o que resultou em uma solução com concentração de $100mg \cdot L^{-1}$ de Mn^{2+} .

A partir da solução de $100mg \cdot L^{-1}$ de Mn^{2+} foram aferidos em micropipetas os volumes de 25, 75, 125, 175, 250, 300 e 350 μ L. Estes volumes foram levados à balões volumétricos de 100ml e completados com H_2O ultrapura que resultou em concentrações finais de: 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.2 e 1.4 $mg \cdot L^{-1}$ respectivamente. Após 15 minutos de descanso como descrito por Ahrland e Herman (1975) foram feitas as leituras de absorbância na faixa de 400 a 800nm no espectrofotômetro modelo UV-VIS Cary 50 (Varian) e observados as absorbâncias a 500nm.

3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a construção das isotermas de adsorção foram preparadas concentrações de 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 e 275 $mg \cdot L^{-1}$, aferido cerca de 2g de bentonita tratada e levada ao *shaker* temperatura de 25°C por 120min e aferidas

as concentrações de Mn^{2+} finais das soluções e testadas modelos empíricos de isotermas e calculados seus respectivos parâmetros, para os modelos de Langmuir e Freundlich, de acordo com as Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

3.5 CINÉTICA

Após otimização do processo de ativação da bentonita, foram feitos novos ensaios para determinar os parâmetros do processo de adsorção a partir das isotermas. As análises foram realizadas da seguinte forma: em triplicata 50mL da solução de manganês (Mn^{2+}) a concentração de $100mg \cdot L^{-1}$ foram colocadas em Erlenmeyer de 125mL juntamente com a bentonita, assim alíquotas de 2mL foram tiradas em tempos de 0, 5, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos. Devido a curva analítica ter sido feita variando a concentração de 0.0 a $1.4mg \cdot L^{-1}$, faixa que respeita a Lei de Lambert-Beer, as alíquotas foram diluídas e o resultado multiplicado pela diluição. Depois de obtidos os resultados de concentração de Mn^{2+} foram construídos os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem levando em consideração as Equações 9 e 11 para a pseudo-primeira ordem e as Equações 20 e 21 para pseudo-segunda ordem.

3.5.1 CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM

Os ensaios de cinética de Pseudo-Primeira Ordem foram realizados levando em consideração as variações das concentrações de manganês a partir do momento inicial, quando a argila ativada termicamente foi posta em contato com a solução de manganês a concentração conhecida. Para determinar os parâmetros da cinética de Pseudo-Primeira Ordem foi em consideração a Equação 4.

3.5.2 CINÉTICA DE SEGUNDA ORDEM

Os ensaios de cinética de Pseudo-Segunda Ordem foram feitos analisando as variações das concentrações de manganês na água a partir do instante inicial, quando

a bentonita termicamente ativada foi colocada juntamente à solução de manganês a concentração conhecida. Para a determinação dos parâmetros cinéticos de Pseudo-Segunda Ordem foi em consideração a Equação 12.

3.6 TERMODINÂMICA DO PROCESSO

Conhecer a termodinâmica do processo de adsorção é de fundamental importância uma vez que esta é capaz de prever a espontaneidade do processo. A caracterização do processo em relação à entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) pode ser melhor explicada a partir da Tabela 2.

Assim torna-se necessário conhecer os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção e para isso necessita determinar os seguintes parâmetros, Energia Livre, Entalpia e Entropia.

TABELA 2–CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM RELAÇÃO A ENTALPIA E A ENTROPIA

Entalpia (ΔH)	Entropia (ΔS)	Característica do processo adsorvivo
< 0	< 0	Processo exotérmico; reação espontânea em baixas temperaturas.
< 0	> 0	Processo exotérmico; reação espontânea em qualquer temperatura.
> 0	< 0	Processo endotérmico; reação não espontânea.
> 0	> 0	Processo endotérmico; reação espontânea em altas temperaturas.

3.6.1 Entalpia e entropia

O cálculo da Entalpia e Entropia foram feitos baseados na Equação 22:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (22)$$

Onde:

k_d é a razão entre a fração mássica e a concentração final;

R é a constante universal dos Gases;

T é a temperatura em escala absoluta;

ΔS° é a entropia e

ΔH° é a entalpia

3.6.2 Cálculo da Energia Livre

Para ser calculada a Energia Livre é necessário partir de uma das equações fundamentais da termodinâmica onde:

$$dG = dH - TdS \quad (23)$$

Reescrevendo a equação de maneira integral e após serem encontrados alguns valores de Energia Livre para as suas respectivas temperaturas é necessário utilizar o método dos mínimos quadrados para determinar a equação da reta podemos determinar os valores de ΔH e de ΔS , como mostrado na equação abaixo:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (24)$$

Para isso é necessário chamar ΔG de y e T de x e escrever a Equação 27

$$y = ax + b \quad (25)$$

Em que:

a o coeficiente angular representa o valor de $-\Delta S$ e

b o coeficiente linear representa o valor de ΔH .

Assim torna-se possível determinar valores de entalpia e entropia de adsorção.

4 RESULTADOS E DISSCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados oriundos das análises experimentais, começando pela construção da curva analítica, passando pela ativação e pela caracterização da bentonita como material adsorvente até os processos termodinâmicos e cinéticos de adsorção do manganês em bentonita.

4.1 CURVA ANALÍTICA

A análise para quantificação de manganês em meio aquoso foi feita por espectrofotometria no UV-VIS, sendo feitas as leituras de absorbância na faixa de 500nm. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3– LEITURAS DE ABSORBÂNCIA PARA DETERMINAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Conc. (mg·L ⁻¹)	Leitura 1 (Abs.)	Leitura 2 (Abs.)	Leitura 3 (Abs.)	Média (Abs.)
0	0,0005	0,0007	0,00006	0,00006
0,1	0,122993	0,131743	0,127368	0,127368
0,3	0,428952	0,405822	0,417387	0,417387
0,5	0,654176	0,750742	0,702459	0,702459
0,7	0,949419	0,92758	0,938503	0,938503
1	1,402931	1,326631	1,364782	1,364782
1,2	1,805834	1,806034	1,805874	1,805874
1,4	1,913316	2,007518	1,960417	1,960417

A partir dos resultados de média das absorbâncias e das concentrações foi feita a regressão linear o que resultou na curva analítica apresentada abaixo na Figura 3.

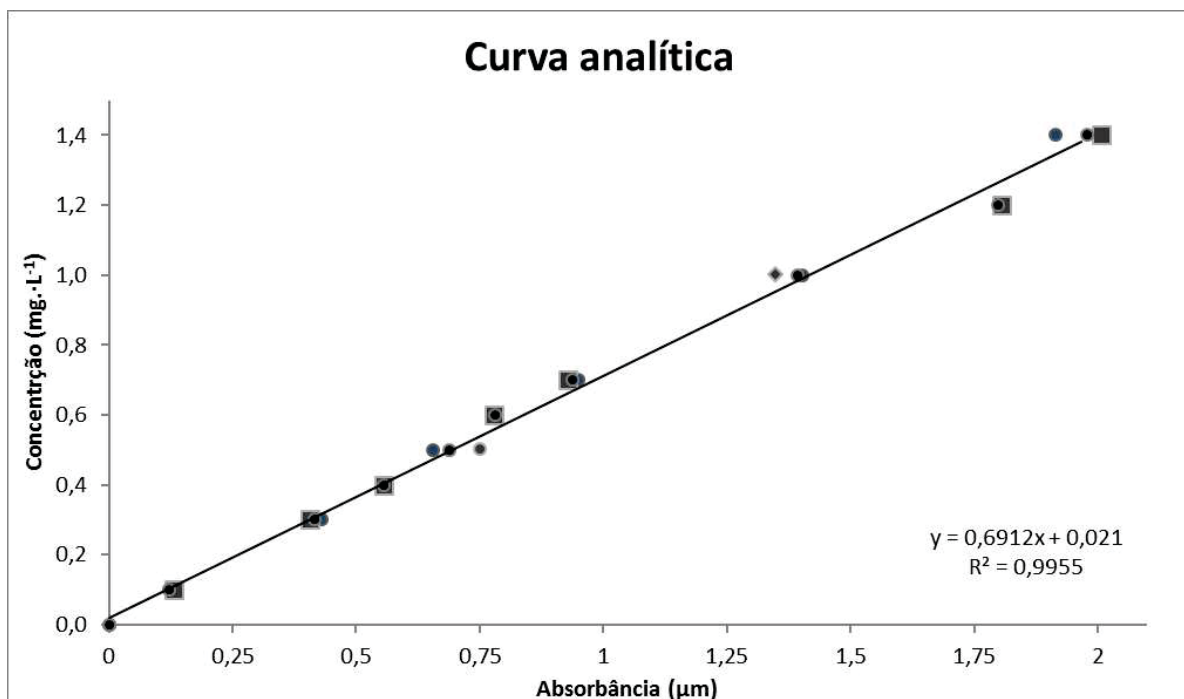


Figura 5 – Absorbância X Concentração

4.2 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

Os ensaios de adsorção mostraram que a ativação da bentonita apresentou a temperatura de 400°C como ponto ótimo para a ativação da mesma, por permitir maior concentração mássica de Mn adsorvido. Para avaliar a melhor temperatura de ativação da argila foi avaliada a quantidade de Mn adsorvido em função da temperatura de ativação térmica da bentonita, empregada como material adsorvente. As medidas de Manganês adsorvido foram realizadas em triplicata, sendo as médias das frações mássicas de manganês adsorvido plotadas em função da temperatura de ativação na Figura 4(Temperatura de Ativação (°C) X Fração adsorvida (mg.g⁻¹)).

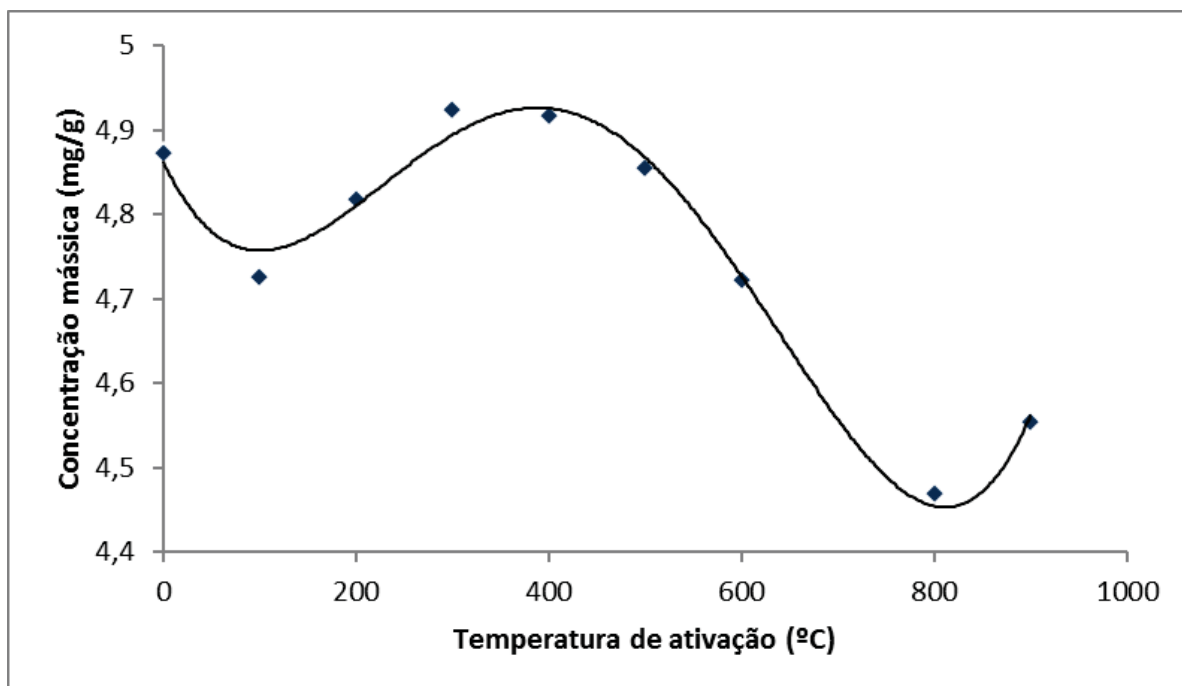


Figura 6: Fração mássica de manganês adsorvido em função da temperatura de ativação térmica da bentonita.

Mediante análise da região parabólica da Figura 6, foi possível determinar, pelo método dos mínimos quadrados, a Equação 29 que correlaciona a massa adsorvida (q) com a temperatura de ativação (T) e por fim, a avaliação do máximo da função mediante derivada primeira Equação 30 e quando igualada a zero, resultou na identificação da condição térmica que otimiza o processo adsorptivo. Assim a condição ótima de calcinação da bentonita foi uma temperatura de 400°C como mostrado na Figura 7. O fenômeno que ocorreu pode ser explicado pela formação de agentes tamponantes. Estes agentes forçam o sistema a permanecer em condições ácidas e facilita a disponibilidade de manganês. Além disso, não comprometem a desidroxilações de argilominerais que são os sítios ligantes para cátions como é o exemplo do Mn^{2+} (Citar). O comportamento da otimização da calcinação da bentonita na faixa de temperatura de 400°C anteriormente já havia sido notado por Aytas, Yurtlu e Donatb 2009, para a adsorção do urânio frente a bentonita modificada termicamente.

$$q = -4 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,409 \quad (29)$$

$$\frac{dq}{dT} = -8 \cdot 10^{-6} T + 3,2 \cdot 10^{-3} \quad (30)$$

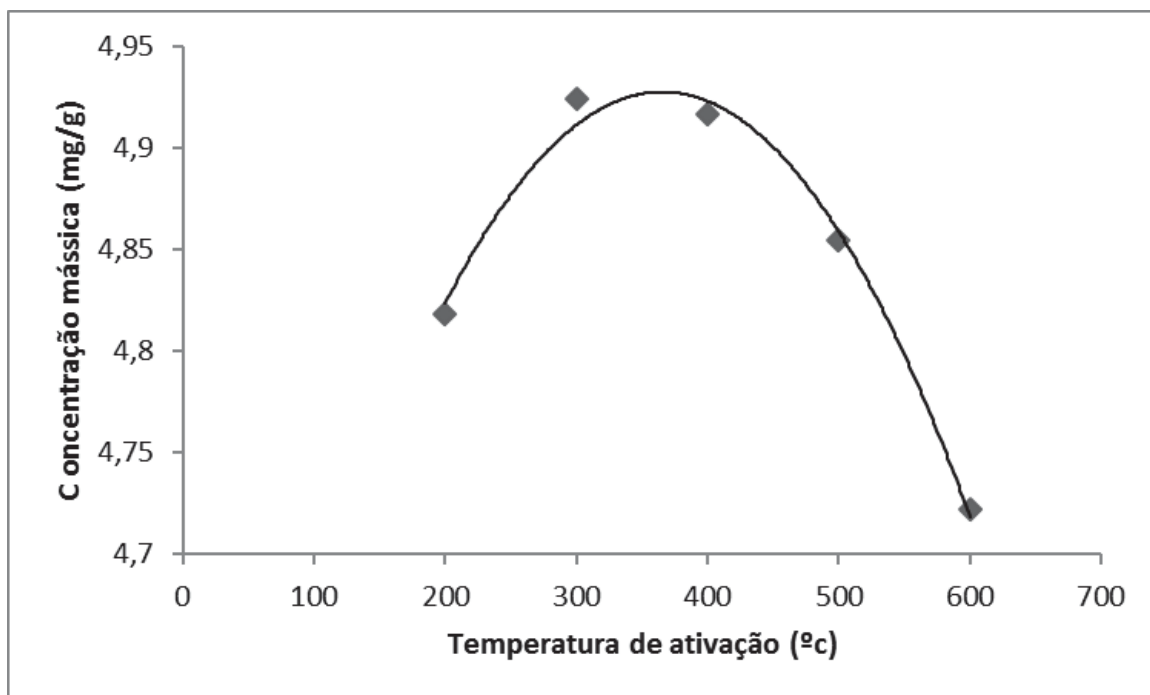


Figura 7: Capacidade de remoção em função da Temperatura (°C)

4.3 MEV E EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), possibilitou analisar a superfície do material identificando a área e o tamanho médio de grânulos, além de possibilitar inferir quais os constituintes presentes nas superfícies das amostras de argila tratada e a partir das leituras de MEV e EDS pôde-se constatar que o tamanho médio das partículas foi de 6,1 μm para a bentonita ativada a 400°C. Além disso, é possível confirmar a partir da Figura 8 (a) e da Figura 8(b) o aspecto poroso do material. Nas micrografias verifica-se uma variação do tamanho das partículas e também a presença de agregados com dimensões não-uniformes, tais características de não-uniformidade da bentonita, bem como a formação de agregados já havia sido observada no trabalho de Morita, Barbosa, Kloss, 2015, mesmo quando eram comparadas bentonitas tratadas com bentonitas naturais.

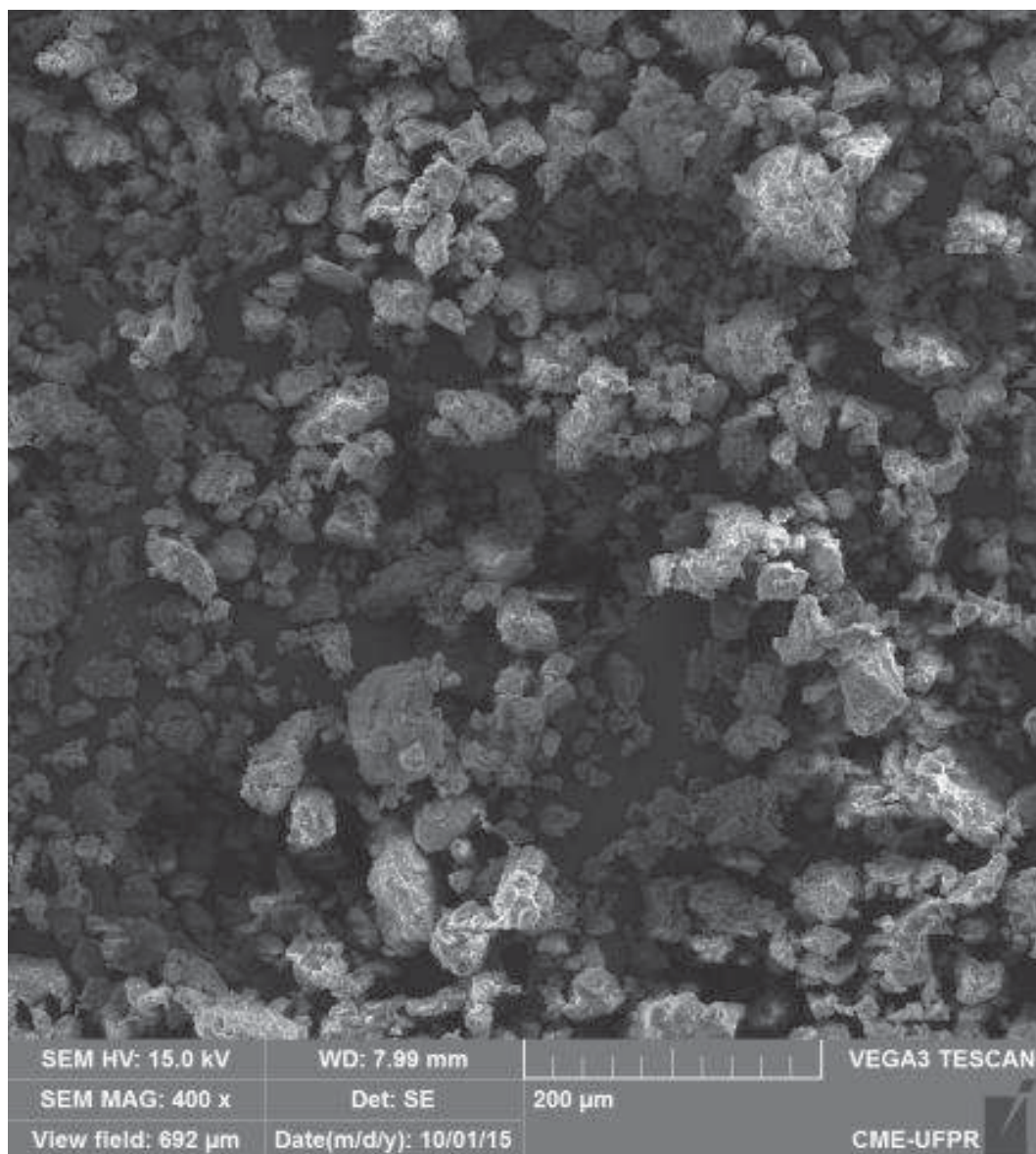


Figura 8 - a: Micrografia da bentonita ativada a 400°C com granulometria de 20 *mesh* (a) ampliação - 400x

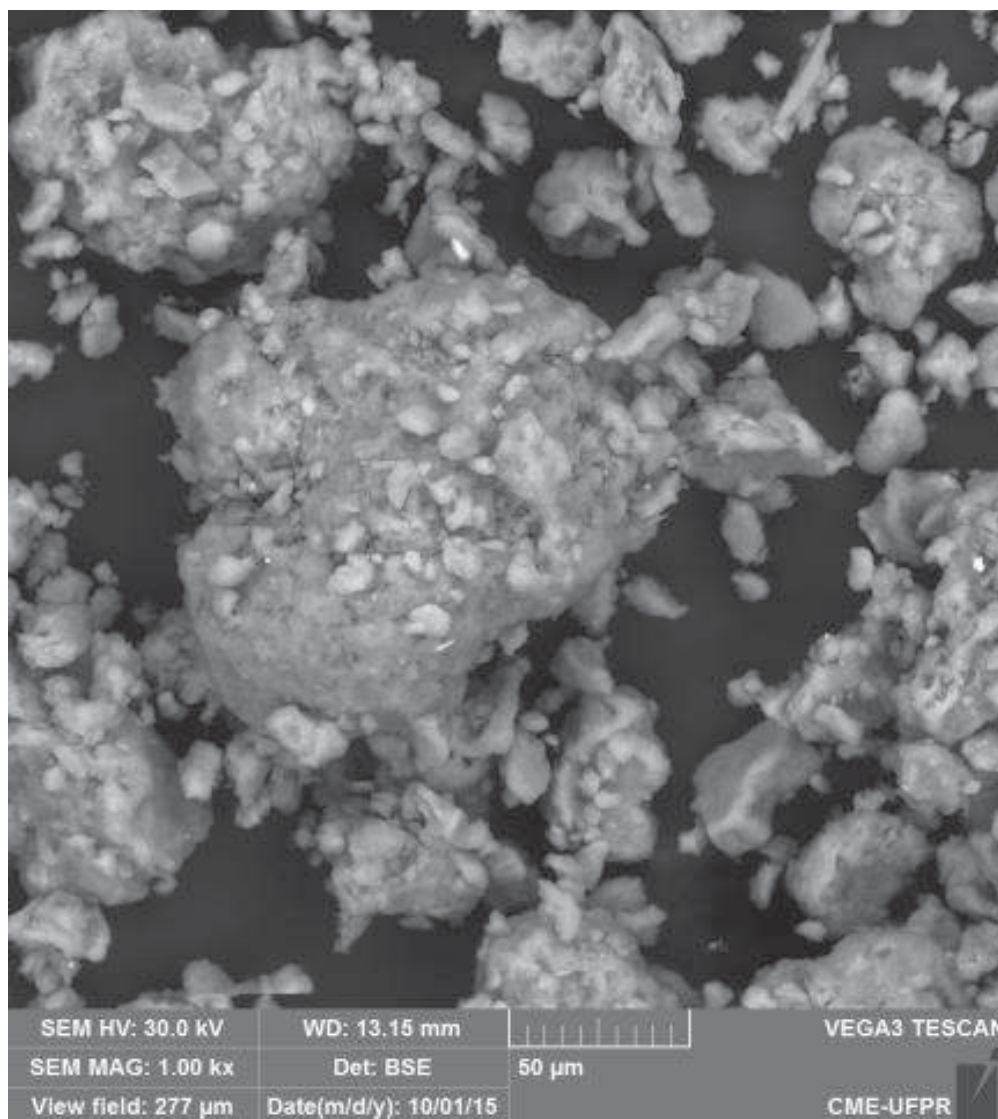


Figura 8 - b: Micrografia da bentonita ativada a 400°C com granulometria de 20 mesh ampliação - 1000x

As leituras de EDS possibilitaram analisar as composições da superfície da bentonita, como mostrada na Tabela 4, permitindo observar a modificação percentual da massa de elementos na área superficial da argila, quando comparada a *in natura* com a ativada. Tendo o aumento percentual do cálcio e a redução percentual silício, ferro, potássio e magnésio, além dos teores de titânio permanecerem iguais como também observado por Vieira et. al. 2010. No entanto para silício houve a redução e para oxigênio e magnésio houve um aumento do percentual, além da presença de sódio na bentonita *in natura* diferente do trabalho de Vieira et. al. 2010, mas este fenômeno pode ser explicado devido a área analisada como explicado por Li, Zhang e Dong 2014.

TABELA 4– PORCENTAGEM DA MASSA PRESENTE EM BENTONITA IN NATURA E EM BENTONITA TERMICAMENTE ATIVADA (EDS)

Elementos	% Bentonita In natura	% Bentonita Ativada
O	46,40	31,80
Al	6,35	4,21
Ti	0,32	0,23
K	0,72	0,59
Na	0,09	0,29
Ca	0,30	0,21
Fe	2,69	2,91
Mg	0,80	0,49
Si	15,50	11,57

4.4 ANÁLISE DE TGA /DTG

O termograma da bentonita aponta três eventos térmicos bem definidos, como mostrado nasFigura9e na Figura 10. A partir da análise dos termogramas pode se inferir que perdas de massa até 150°C estão relacionadas às perdas de água adsorvida e de desidratação de cátions interplanares, entre 200 e 450°C provavelmente esteja relacionada à desidroxilação de oxihidróxidos de ferro presentes em pequena quantidade, e entre 450 e 700°C são desidroxilações de argilominerais (FAWWAZ et. al. 2015 e TABAK et. al. 2014).

Aavaliação do termograma pode inferir que devido à a desidroxilação dos oxihidróxido de ferro na faixa de temperatura entre 200 e 450°C a adsorção é facilitada, pois há a formação de um tamponamento ácido que evita a precipitação dos metias pesados durante o processo de adsorção. Já com desestruturação dos argilominerais, para as amostras de bentonita tratadas acima da temperatura de 450°C, houve a acentuada redução na capacidade de adsorção de manganês uma vez que os as estruturas químicas de cargas positivas desempenham um papel

primordial na adsorção de metais pesados e levando em consideração que a partir de 400°C ocorre a acentuação da desidroxilação destes argilominerais que explica a redução acentuada na adsorção do manganês como mostrado na Figura 6 (FAWWAZ et. al. 2015 e TABAK et. al. 2014).

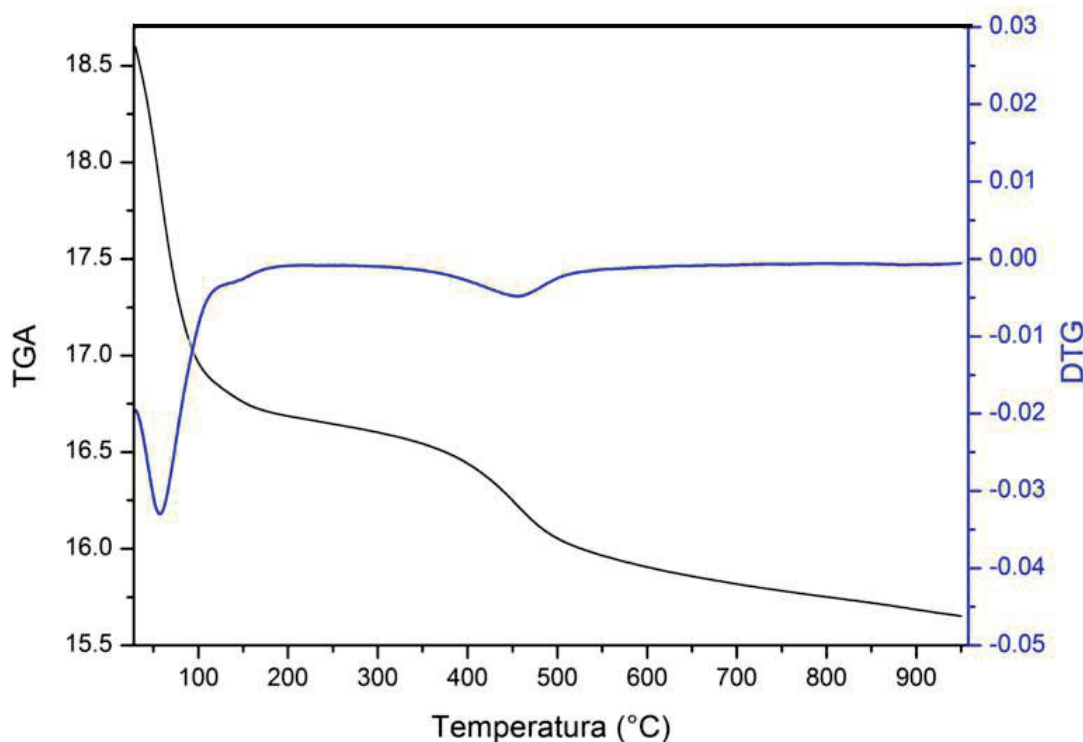


Figura 9: Termograma TGA/DTG: Curva de perda de massa X temperatura

O tratamento térmico das argilas a altas temperaturas causa a decomposição dos ânions presentes nos argilominerais (FAWWAZ et. al. 2015 e TABAK et. al. 2014). E uma vez a interação adsorvato adsorvente desse trabalho visa retirada de cátions (Mn^{2+}) a desestruturação destes ânions é a principal explicação da redução acentuada na capacidade adsorptiva da bentonita tratada acima de 400°C. Além do mais a perda de massa da ativação apresentou valor aproximado de 16%.

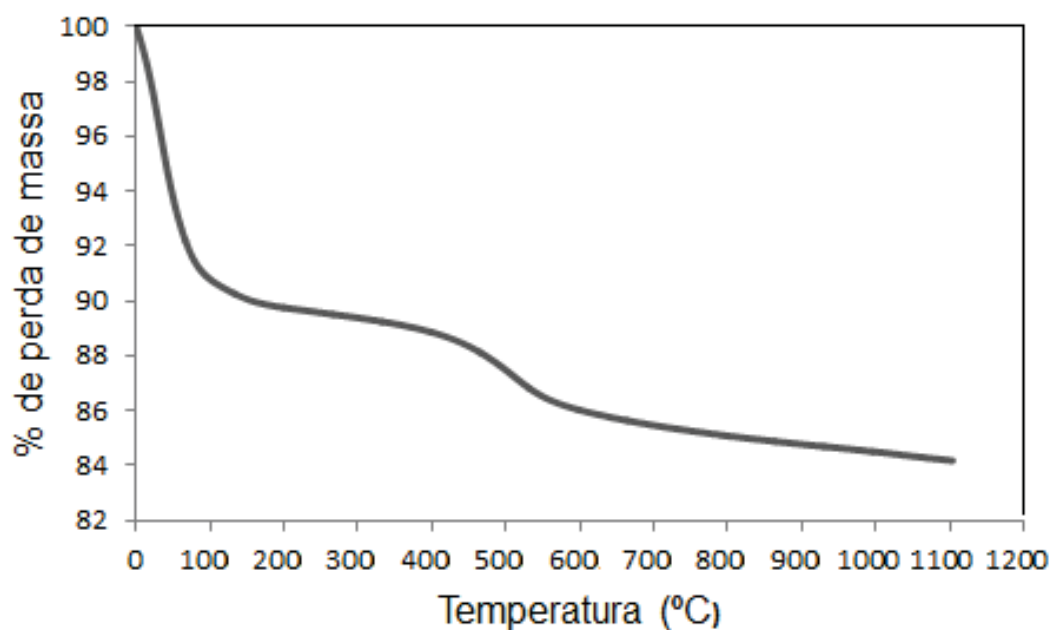


Figura 10: TGA: Curva de perda de % da massa X temperatura,

4.5BET

O resultado da análise de Brunauer, Emmett e Telle(BET) para a argila ativada a 400°C foi de $43,57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ valor análogo ao encontrado por Donat, Aytas, Yurtlu, 2009, para a bentonita comercial ativada termicamente $43,63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIO X (D.R.X.)

A Figura 11 apresenta o difratograma da bentonita natural utilizada no estudo com o objetivo de determinar a composição mineralógica da bentonita natural.

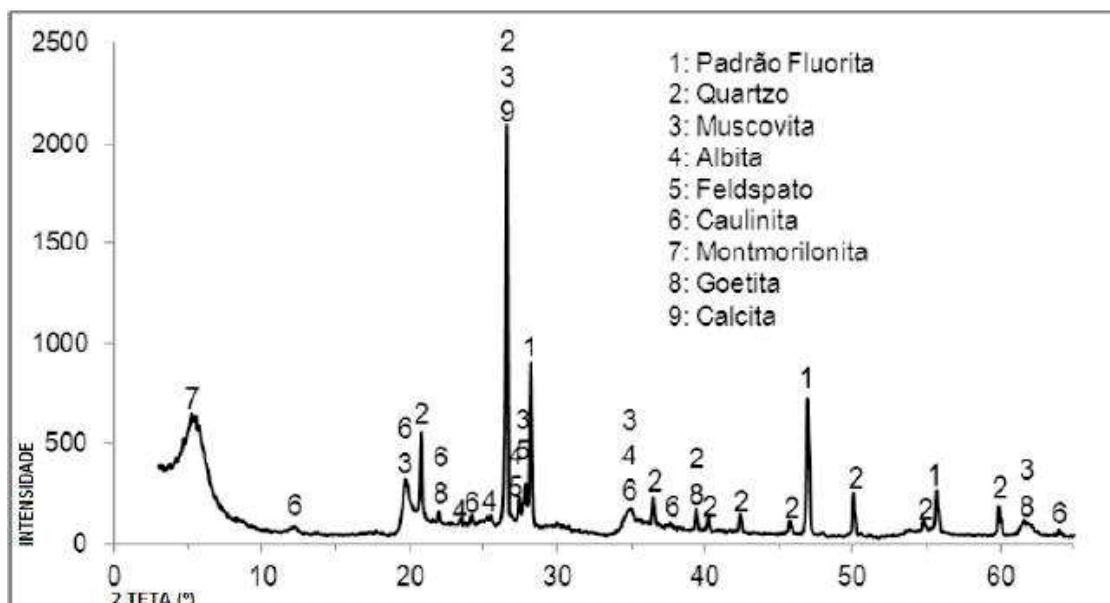


Figura 11: Difragrama da bentonita natural,
(KRÜGEL 2015)

A partir das análises se observa um pico de montmorilonita no pico 7 que representa mais da metade da composição da argila, que também foi observado por Christidis e Huff, 2009.

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os modelos matemáticos propostos para a descrição do equilíbrio e da cinética de adsorção têm dois tipos de grupos de parâmetros. O primeiro grupo de parâmetros está os parâmetros adquiridos experimentalmente. Já no segundo grupo encontram-se os parâmetros estimados a partir de um ajuste do modelo. Os parâmetros da isoterma de Langmuir e Freudelich e da termodinâmica do processo foram obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio, enquanto os parâmetros dos modelos cinéticos foram determinados a partir dos dados experimentais das cinéticas de adsorção, levando em consideração as Equação 1, Equação 2 e Equação 3 respectivamente para cada modelo.

Para determinação da capacidade de remoção do manganês em bentonita do Paraná, utilizou-se em média 2,000 g de bentonita adicionados de 10 ml de solução de Mn^{2+} em diferentes concentrações. A capacidade máxima de adsorção de manganês em bentonita, determinada pelo modelo de Langmuir, foi de 4,9890mg g⁻¹.

1. Além disso, os resultados demonstraram que o modelo de Langmuir possui melhor ajuste aos dados experimentais, simulando adequadamente a adsorção do manganês na bentonita em estudo.

Os dados experimentais de equilíbrio dos sistemas manganês – bentonita foram obtidos em sistema batelada. Nas Figura 12, Figura 13, Figura 14 e Figura 15 apresentam, respectivamente, as isotermas de Langmuir linearizadas, Langmuir não linearizada, Freundlich linearizada e Freundlich não-linearizada para a adsorção do manganês em bentonita tratada.

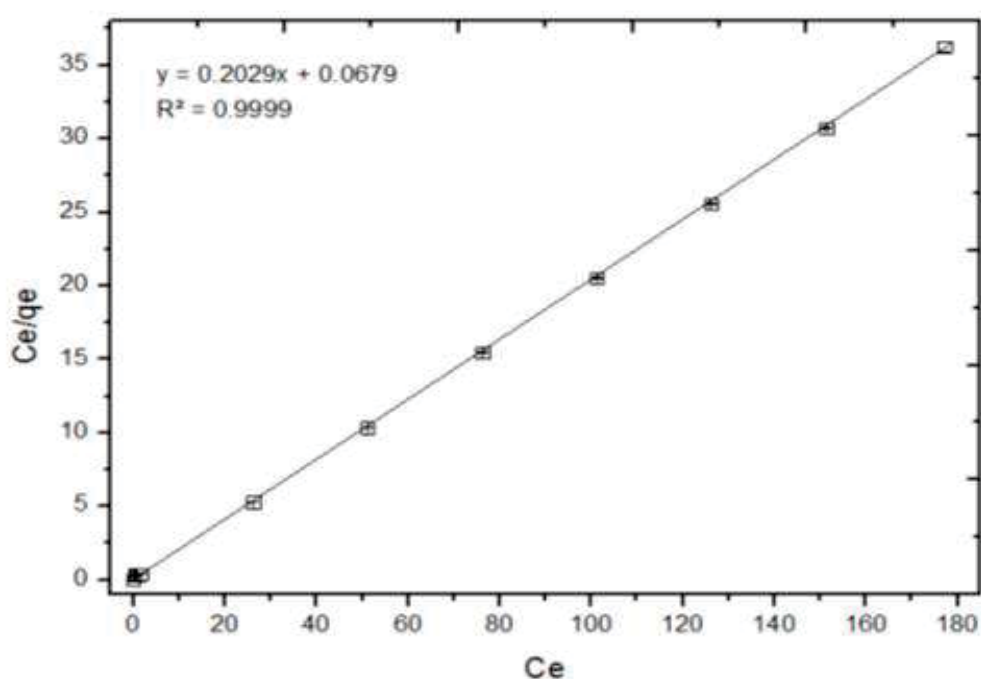


Figura 12 - Isotherma de Langmuir linearizada

Com base nos dados experimentais da concentração de manganês analisados após o equilíbrio (C_e), foi calculada a quantidade do metal adsorvido pela bentonita a partir das análises das isotermas. Foi observado que em menores concentrações de manganês adicionadas a bentonita houve menor remoção.. Conforme aumentadas as concentrações inicial do metal, houve o aumento da concentração do Mn^{2+} na solução de equilíbrio, que demonstra a redução do fenômeno de adsorção e indicando a saturação dos sítios sortivos presentes na argila. Além do mais isso caracteriza a afinidade entre o metal e os constituintes da argila.

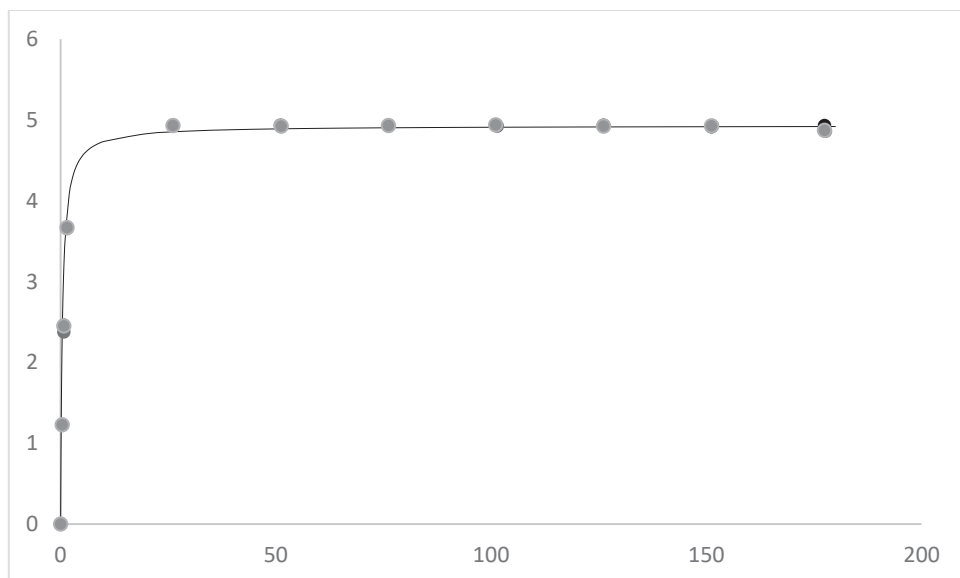


Figura 13 - Isotherma de Langmuir não-linearizada

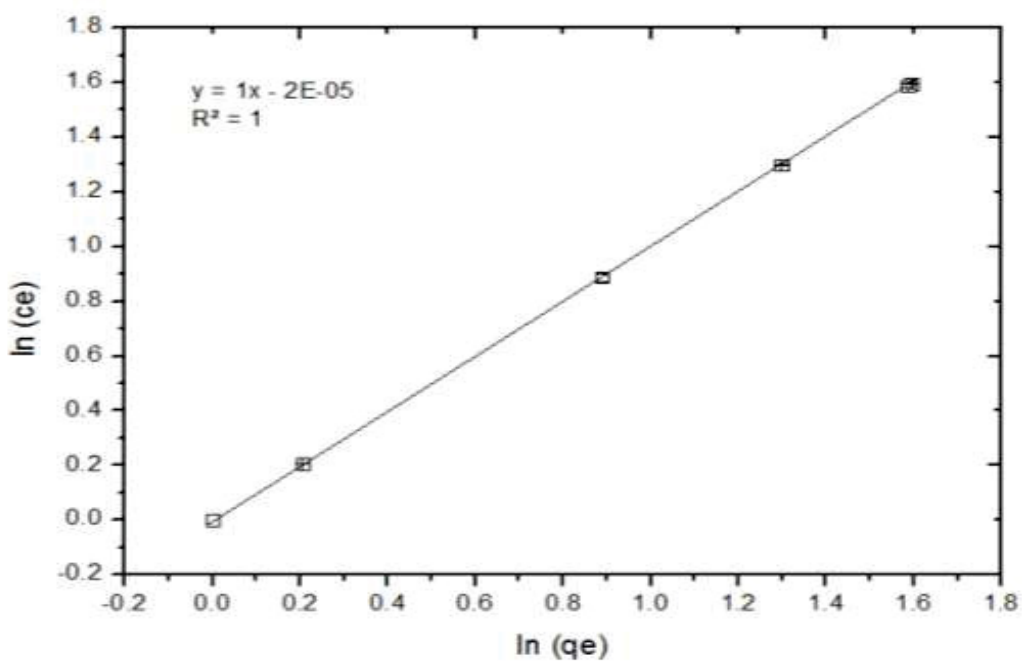


Figura 14 - Isotherma de Freundlich Linearizada

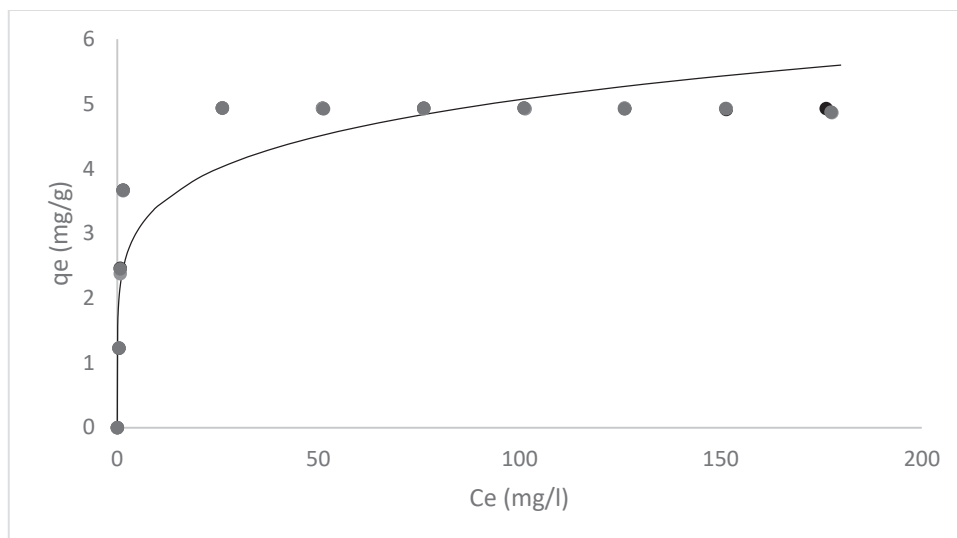


Figura 15 - Isoterma de Freundlich não-linearizada

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich foram de 0,9999 e 0,9972, respectivamente o que demonstra a superioridade do valor de fração mássica máxima obtida pelo modelo de Langmuir quando comparado ao modelo de Freundlich. A superioridade dos parâmetros adquiridos pelo modelo de Langmuir comparados aos parâmetros adquiridos pelo modelo de Freundlich também foi observado por Karapinar e Donat (2009), por Bourliva et. al., (2014) e por Melichová e Hromada (2012).

De acordo com os parâmetros relacionados para a isoterma de Langmuir, observa-se elevado valor da capacidade máxima de adsorção ($4,9303 \text{ mg g}^{-1}$), com alta energia de ligação do metal na argila ($KI = 0,2405$) demonstrando assim que a maior parte dos sítios de adsorção é de alta afinidade pelo elemento, o que aumenta sua fixação na argila.

Para os dados de equilíbrio ajustados à equação de Freundlich observou-se que o valor de n de 2,7595 é maiores do que 1, o que reflete a adsorção é favorável, como explicado por Sem e Gomez, 2011 para a adsorção de Zinco II em bentonita. Além disso, o valor de K_f é $0,8508 \text{ mmole g}^{-1}$ para Mn^{2+} isso segundo Donat et. al., 2005, indica que a capacidade de adsorção é apenas suprimida em menores concentrações de equilíbrio e ainda sugere que existam múltiplos sítios de ligação.

4.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Além dos estudos de equilíbrio também é útil o estudo da cinética do mecanismo para o processo de adsorção. Com o objetivo de estudar o mecanismo e controlar as etapas do processo, além do mais fornecem os parâmetros necessários na determinação de condições ótimas que podem ser utilizadas futuramente não apenas em escala de bancada, mas também em escala piloto ou industrial.

As informações adquiridas a partir do estudo cinético possibilitaram determinar a velocidade de adsorção, e esta, está relacionada com a forma que o adsorvato interage com o adsorvente. Além do mais, compreender a cinética possibilita calcular a velocidade de adsorção além de avaliar o tempo de residência necessário para e alcançar a concentração que se deseja.

O estudo da cinética de adsorção permitiu inferir o tempo necessário para o processo de adsorção do manganês em bentonita termicamente ativada é de 120 minutos, pois a partir daí a remoção do manganês foi praticamente nula, o que caracteriza o equilíbrio dinâmico do processo. Os estudos cinéticos foram realizados a partir dos modelos de cinética de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem como descrito pela Equação 4, Equação 12.

4.7.8 Pseudo-primeira ordem

Ao avaliar a Figura 16 e a Figura 17 e levando em consideração os valores de fração mássica encontrada a partir da isoterma de Langmuir e levando em consideração uma cinética de pseudo-primeira ordem é possível observar uma rápida adesão do adsorvato ao adsorvente na interação manganês-bentonita.

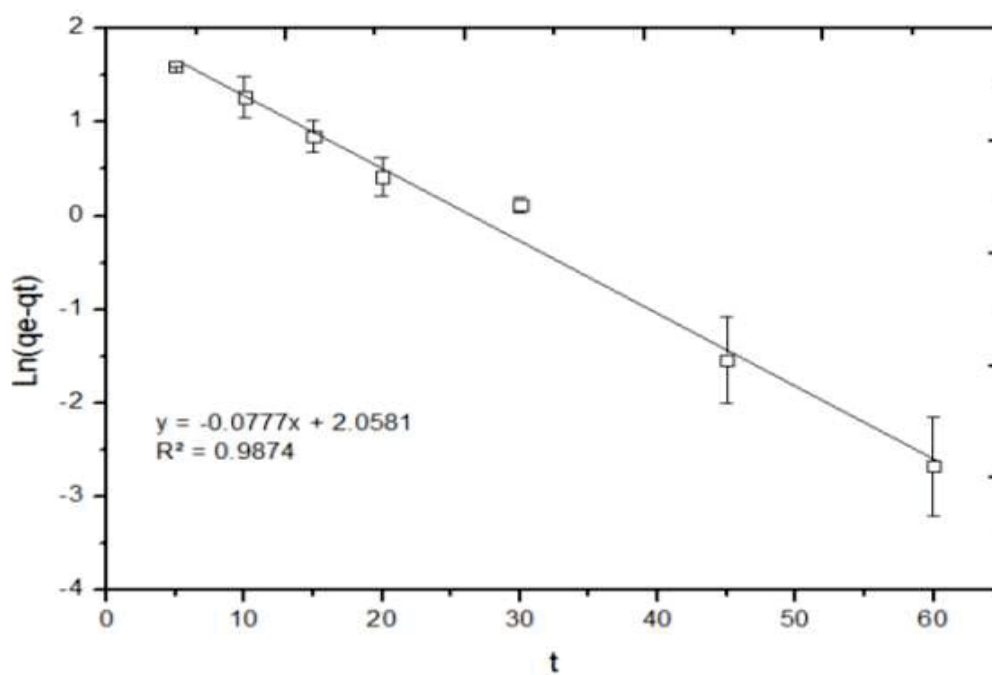


Figura 16–Linearização da Cinética de Pseudo-primeira ordem

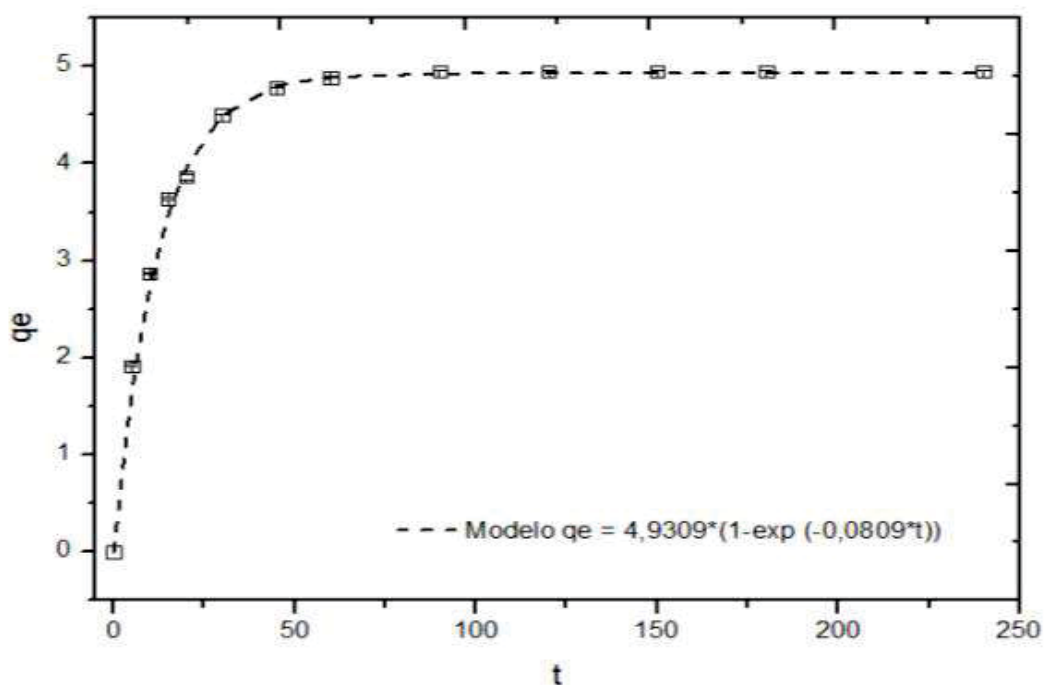


Figura 17 - Cinética de Pseudo-primeira ordem com Langmuir

A partir da Equação 7 e tomando $q_0 = 0$ foi construído o gráfico e gerada a Figura 15. Tomando o valor do coeficiente angular temos o valor de constante de

adsorção ($k = -0,064 \text{ min}^{-1}$). Ao aplicar o valor do constante de ao valor de fração mássica de Langmuir ($4,9309 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) obtém-se o modelo expresso pela Figura 16.

Ao levar em consideração o valor de fração mássica de equilíbrio obtido pela isoterma de Langmuir ($4,9303 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e a cinética de pseudo-primeira ordem foi obtida uma boa previsão de resultados com um $r^2 = 0,9749$ e uma constante de adsorção de $0,064 \text{ min}^{-1}$. Ao avaliar tais os dados notam-se que a cinética de pseudo-primeira ordem apresenta parâmetros muito bons no que se referem à previsão da velocidade de adsorção das partículas de manganês em bentonita modificada, além do mais propõe que o equilíbrio de adsorção foi alcançado por volta do minuto 50. E para fins de engenharia manter o processo de adsorção após este tempo representa gastos desnecessários, visto que a partir deste tempo não existe uma adesão significativa do adsoavato em adsorvente.

4.7.9 Pseudo-segunda ordem

Ao avaliar a Figura 18 de cinética de pseudo-segunda ordem linearizada com $r^2 = 0,9817$ e levando em consideração os valores de fração mássica ($5,3333 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) obtidos pela própria cinética foi obtido valor da constante de adsorção ($k = 0,031027 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$). Os valores de fração mássica do modelo convergem com os valores experimentais de velocidade de adsorção em todo o experimento e somente no final próximo ao equilíbrio que se observa uma superestimava dos valores no equilíbrio como visto na Figura 18 e endossado pelas Figuras 19, Figura 20, Figura 21 e Figura 22 que apresentam os gráficos de erros absolutos, calculados pelo módulo da diferença entre os valores experimentais e estimados, os percentuais tanto para as cinéticas de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem em relação ao tempo.

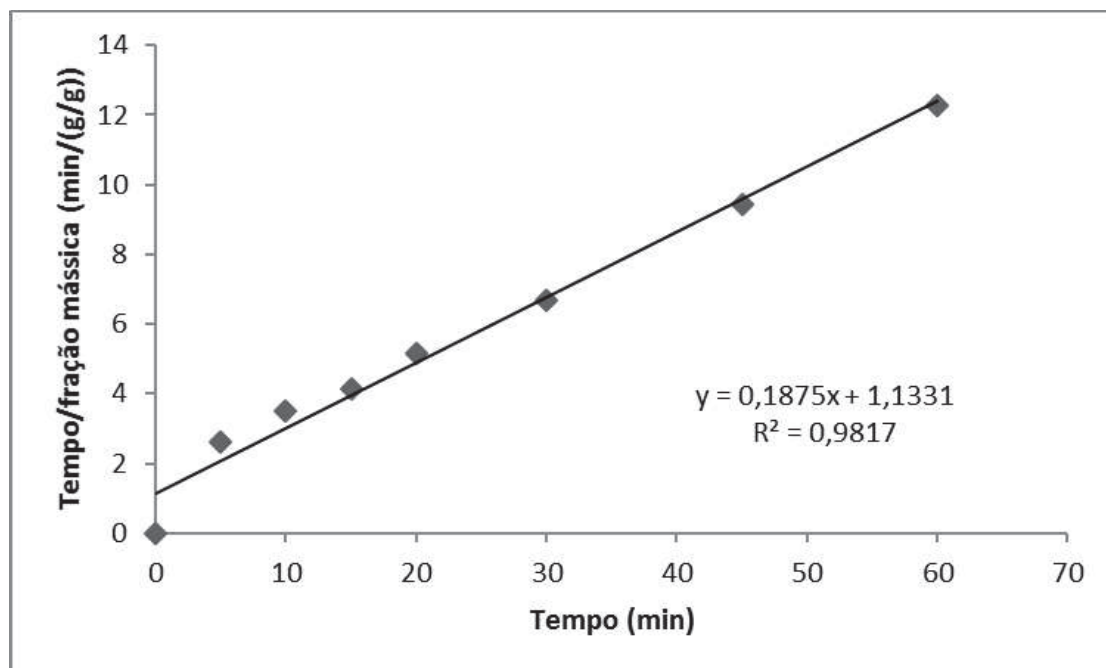


Figura 18 - Cinética de Pseudo-segunda linearizada

Ao analisar puramente os valores de r^2 das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem é possível concluir que a cinética de segunda ordem inferi melhor sobre os resultados experimentais. No entanto, para melhor explicitar tal comportamento entre previsão da cinética de segunda ordem e a de primeira ordem foram realizados testes de comparação de modelos o teste de Akaike, e o RMS de comparação de modelos os resultados encontram-se na Tabela 4 e a partir deles é possível inferir que a cinética de segunda ordem apresenta melhores resultados quando comparados a de primeira ordem. Tal resultado também foi observado por Idris, 2014, por Tan e Ting, 2014 e por Huang et. al. 2011, para a adsorção de metais em bentonita.

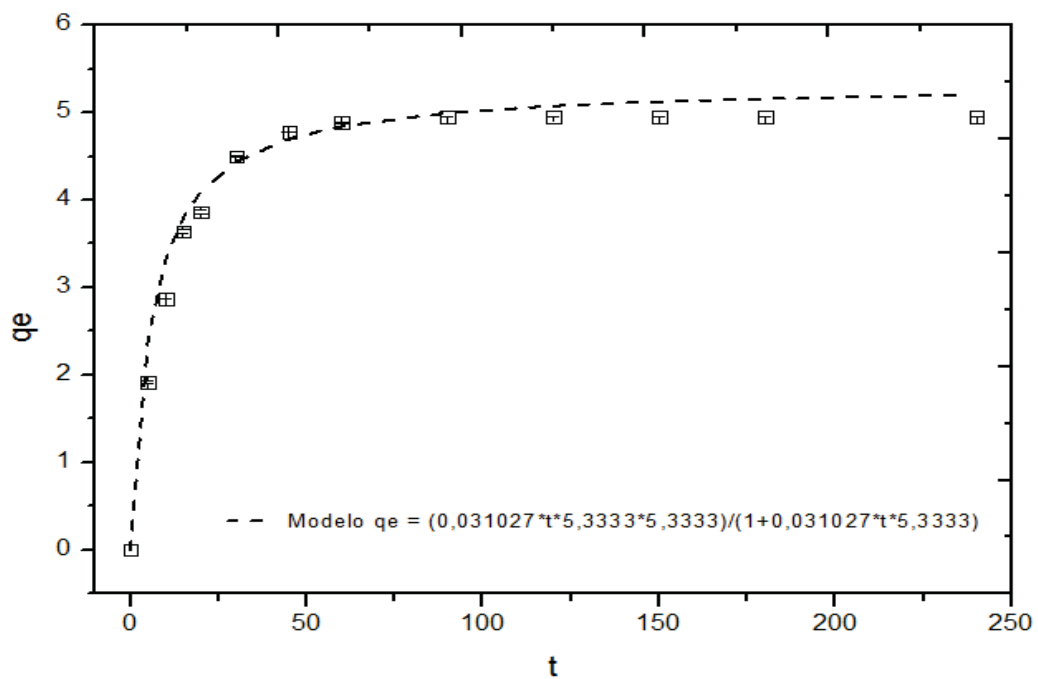


Figura 19 - Cinética de Pseudo-segunda Não-Linearizada

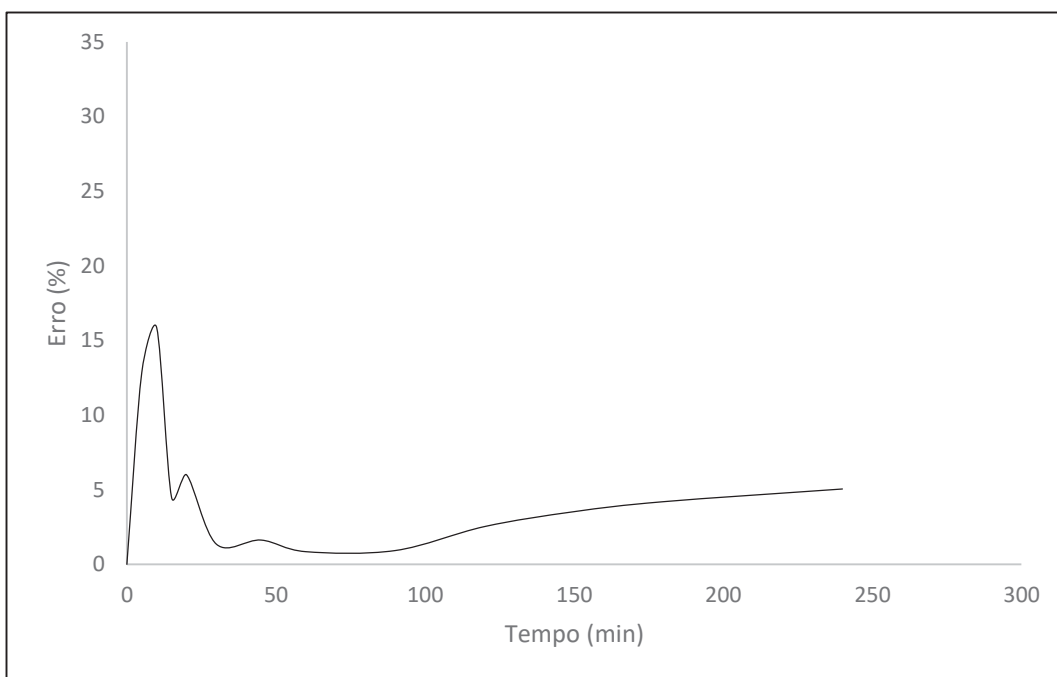


Figura 20—Erro percentual para a isoterma de Pseudo-Primeira Ordem

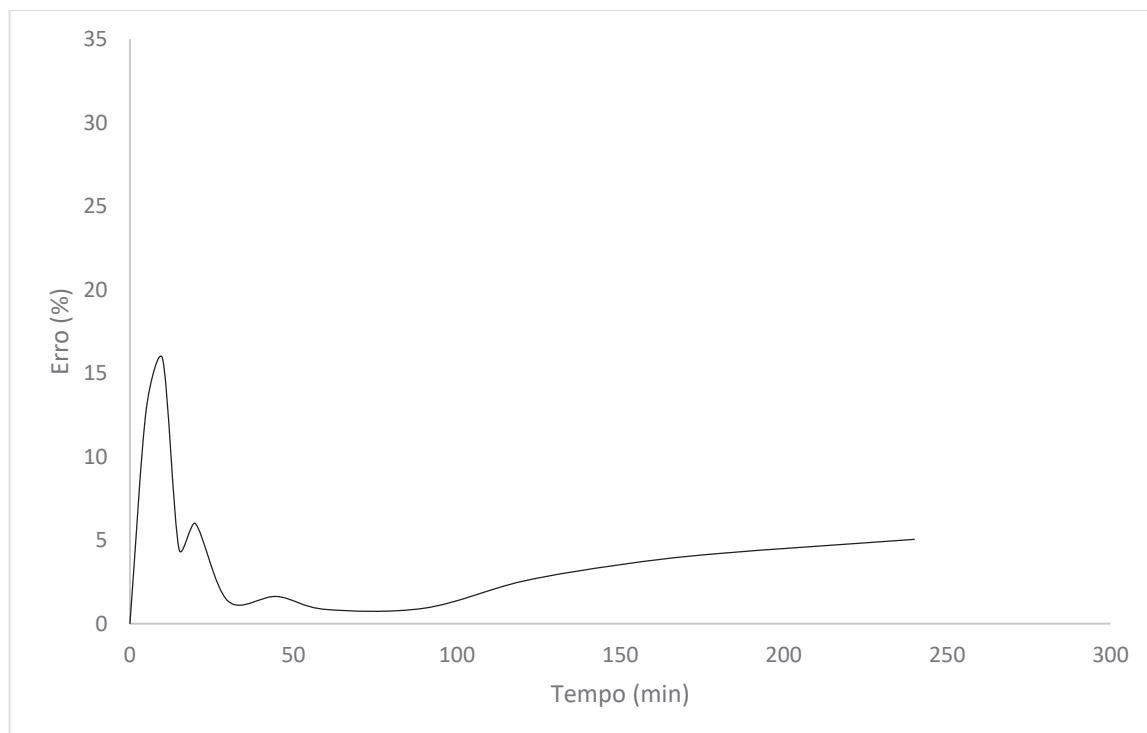


Figura 21–Erro percentual para a isoterma de Pseudo-Segunda Ordem

TABELA 5 – PARÂMETROS E DESVIOS DOS MODELOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO -SEGUNDA ORDEM

Primeira Ordem					Segunda Ordem				
q_e (mg·g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	AIC	P	q_e (mg·g ⁻¹)	K_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2	AIC	P
4,9309	-0,064	0,9749	1,0402	6,4131	5,3333	0,3103	0,9817	0,5780	5,5616

4.8 TERMODINÂMICA DO PROCESSO

A Figura 22 apresenta os valores destes parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção do manganês em bentonita tratada. A partir da análise da figura pode-se observar valores positivos de entalpia e entropia de 411,664 kJ mol⁻¹ e 349,3502 kJ mol⁻¹K⁻¹, respectivamente, energia Livre variando de -129,058 a -132,891 kJ·mol⁻¹, no intervalo estudado, indicando que a adsorção do manganês estudados sobre bentonita foi um processo exotérmico, espontâneo e favorável a altas temperaturas. Os valores negativos de ΔS indicam que a desordem na interface sólido-líquido diminuiu durante o processo da adsorção com o aumento da

temperatura. Os valores da entalpia, da entropia bem como a energia de adsorção foram similares quando comparado com o trabalho de Guerra et. al. 2011. A energia de ativação para o processo de adsorção foi de $24,1189 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

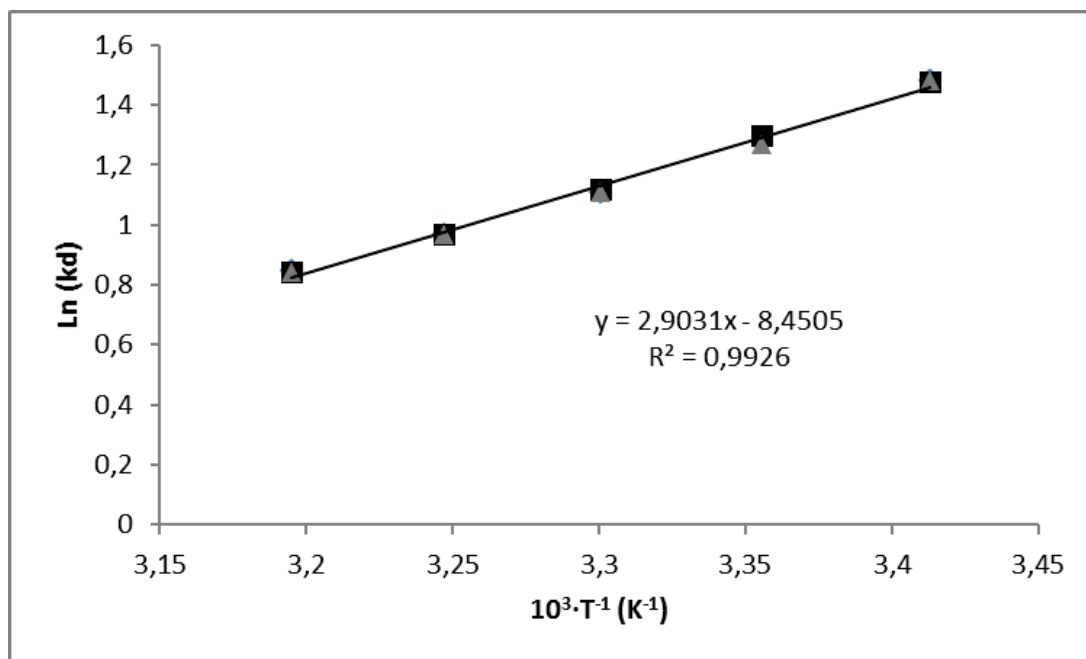


Figura 13 – Parâmetros termodinâmicos

5 CONCLUSÕES

Com o estudo foi possível otimizar a temperatura de ativação térmica da bentonita a fim de maximizar a adsorção de Mn. Verificou-se que a temperatura de 400°C é a temperatura ótima, devido a formação de agentes que tamponam o sistema em condições ácidos e isso facilita a disponibilidade de manganês e não comprometerem a desidroxilações de argilominerais que são os sítios ligantes para cátions como é o exemplo do Mn^{2+} . Já em temperaturas mais elevadas houve a desidroxilação dos argilominerais o que propicio a redução na capacidade de remoção do manganês.

Verificou-se que o processo de adsorção de manganês em bentonita é termicamente favorecido pelo aumento da temperatura. Verificou-se que a isoterma de Langmuir juntamente com o uso da cinética de pseudo-primeira ordem caracterizou

muito bem o processo, no entanto, a pseudo-segunda ordem foi o modelo que melhor se adequou aos dados experimentais o processo.

O estudo das propriedades termodinâmicas do processo de adsorção apontou a espontaneidade da adsorção do manganês em bentonita modificada a altas temperaturas que em função dos valores de entalpia e entropia do processo adsorptivo. Mostrando ser um processo endotérmico com $\Delta^{\circ}H = 349,3502 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, com energia de ativação de $E_a = 24,1189 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A caracterização da bentonita, além de gerar informações sobre as características do material, auxiliou na identificação da melhor condição operacional do processo de adsorção.

A partir das análises realizadas neste trabalho verificou-se que a bentonita pode ser utilizada para o tratamento de água contendo elevadas concentrações de manganês.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho verificou-se que a bentonita, abundante no Brasil com uma jazida no estado do Paraná bastante expressiva, pode ser utilizada para o tratamento de água para a remoção de manganês.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W. Physical chemistry of surfaces, New York: John Wiley & Sons, 1990.

AHRTLAND S.; HERMAN R. G., Spectrophotometric determination of Manganese (II) and Zinc (II) with 4-(2-Pyridazo) resorcionol (PAR), Suécia, **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 47, p. 2442 – 2452, 1975

ARAUJO A. L. P.; BERTAGNOLI C.; SILVA M. G. C.; GIMENES M. L.; BARROS M. A. S. D., Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration, Brasil, **Acta Scientiarum**, Doi: 10.4025/actascitechnol.v35i2.13364, 2014

ARON B. B., ASCHNER M.,; Considerations on manganese (Mn) treatments for in vitro studies, EstadosUnidos, **Neuro Toxicology**, v. 41, p. 141-142, 2014.

ASCHNER M.; ERIKSON K. M.; HERNÁNDEZ E. H.; TJALKENS R., Manganese and its role in Parkinson's disease: from transport to neuropathology, EstadosUnidos, **NeuroMolecular Medicine**, v. 11, p. 252-266, 2009.

AYTAS S.; YURTLU M. e DONAT R., Adsorption characteristic of U (VI) ion onto thermally activated bentonite, **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, p. 667-674, 2009

BARAKAT M. A., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, **Arabian Journal of Chemistry**, Saudi Arabia , v. 4, p. 361–377, 2010

BORGHETTI, N.; BORGHETTI, J. R; ROSA, E.F.F. Aquífero Guarani – A verdadeira integração dos países do Mercosul. Curitiba, 2004.

BOURLIVA A.; MICHAILEDIS K.; SIKALIDIS C.; FILIPPIDIS A.; BESTSIU M., Adsorption of Cd(II), Cu(II), i(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems, Alemanha, **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, DOI 10.1007/s12665-014-3798-0, 2015

BRASIL, Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde, de 12 de dezembro de 2011. Regulamentada pelas Leis Federais, Lei nº 6437/77; Lei Federal nº 8080/90; Lei nº

9433/97; Lei nº 11107/05; Lei nº 11445//07 e os decretos, Decreto nº 79367/77; Decreto nº 5440/05; Decreto nº 7217/10, **Diário Oficial**, Brasília, DF, 12 dez. 2011

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357, de 17 de março de 2005. Regulamentado pela Lei Federal nº 6938/81 e pelo Decreto nº 99274/90, **Diário Oficial**, Brasília, DF, 17 de mai. 2011

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430, de 13 de maio de 2011. Regulamentado pela Lei Federal nº 6938/81 e pelo Decreto nº 99274/90, **Diário Oficial**, Brasília, DF, 13 de mai. 2011

BRUNAUER S.; EMMET P. H; TELLER E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layer, Estados Unidos, **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309 – 319, 1938

CALAGUIA M. J.; SENOROB D. B.; CHI-CHUAN KANG; SALVACIONB J. W. L.; FUTALAN C. M. MENG-WEI WANE, Adsorption of indium(III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads, Taiwan, **Journal of Hazardous Materials**, v. 277, p. 120 – 126, 2015

CEROSIMO M. G.; KOLLER W. C., The diagnosis of manganese-induced Parkinsonism, (PAÍS), **Neuro-toxicology**, V. 27, P. 340–346, 2006.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientados para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo / Dorothy C. P. Casaniri (et. Al.). São Paulo. 73p., 2001

CHRISTIDIS G. E. e HUFF W. D., Geological Aspects and Genesis of bentonite, Canadá, **Elements**, V. 5, P. 93-98, 2009.

Clay Minerals Society (CMS), Glossary for Clay Science Project, 2013.

CONEJO J. G. L.; COSTA M. P.; ZOBY J. L. G.; BUBEL A. P. M.; CARNEIRO G. A.; BRANDÃO V. S.; SILVEIRA P. B. M.; GISLER C. V. T. e OLIVEIRA F. R., Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no Brasil. CADERNOS DE RECURSOS HÍDRICOS 5. Brasília: ANA - Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, 2007. 21p. Relatório técnico.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M.R., Hidrología Subterrânea, Ômega, S.A. ISBN 84-282-0446-2 Barcelona, Espanha. 1996

EUNA. KIM; HAE-KWAN CHEONG, DAE SEOB CHOI, JOON SAKONG, JAE WOOK RYOO, INJEONG PARK, DONG MUG KANG, Effect of occupational manganese exposure on the central nervous system of welders: ^1H magnetic resonance spectroscopy and MRI findings, **Neuro Toxicology**, Korea, v. 28, p. 276-283, 2007. DL

AMINI D. S.; MISHRA A. K.; MAMBA B. B., Adsorption Behaviour of Ethylene Vinyl Acetate and Polycaprolactone-Bentonite Composites for Pb^{2+} Uptake, **J Inorg Organomet Polym**, África do Sul, v 22, p. 342 – 351, 2012

DONOHUE, M.D. & ARANOVICH, G.L. A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids. Fluid phase equilibria, n. 158-160, p.557- 563, 1999

FAWWAZ I. K.; MOHAMMED S.; CHRISTIAN R.; MOHAMMAD A. A., Insights into the remediation characterization of modified bentonite in minimizing organosulphur compounds from diesel fuel, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 282 – 293, 2015.

FONTANA F., Memorie Mat. Fis. Soc. Ital. Sci. I, 679 (1777)

FUNDAÇÃO GETULIO VARGAS (FGV). Plano Nacional de Recursos Hídricos. Brasília, 1998.

HIMMELBLAU, D. M.; BISCHOFF, K. B., Process Analysis and Simulation - Deterministic Systems, USA, John Wiley & Sons, 1968

HO Y.S., MCKAY G., Pseudo-second order model for sorption processes, **Process Biochemistry**, China, v.34, p. 451 – 46, 1999

GUERRA D. L.; SILVA E. M.; LARA W.; BATISTA A. C., Removal of $\text{Hg}(\text{II})$ from an aqueous medium by adsorption onto natural and alkyl-amine modified brazilian bentonite, Brasil, **Clays and Clay Minerals**, v. 59, p. 568-580, 2011

HIRATA R.; ZOBY J. L. G.; OLIVEIRA F. R., ÁGUA SUBTERRÂNEA: RESERVA ESTRATÉGICA OU EMERGENCIAL, São Paulo, p. 147-161, 2010.

IRITANI M. A. ; EZAKI S. **Caderno de Educação Ambiental – Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo**, São Paulo, SeMA – Instituto Geológico, 2012, 97 p. Relatório Técnico

ISHIMINE, V., Avaliação hidrológica e hidrogeoquímica em áreas contaminadas por Manganês na região de Suzano – SP. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, USP, 2002.

KARAINAR N.; DONAT R., Adsorption behavior of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite, **Desalination**, v. 249, p. 123-129, 2009

KAHR, G.; MADSEN, F. T.; Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 327-336, 1995.

KRÜGEL M., PURIFICAÇÃO DE GLICERINA GERADA NA PRODUÇÃO DE IODIESEL UTILIZANDO ARGILAS MONTMORILONITAS MARLUS KRÜGEL - BENTONITAS 102 f. Tese (Mestrado em Meio Ambiente) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2015

LI, X.; ZHANG, Z.; DONG, H.; Plasma-nitriding and characterization of FeAl₄O iron aluminide. **Acta Materialia**, v. 86, p. 341 – 351, 2014.

LONASHIRO M., *Giulio Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial*, Brasil, Giz, 2004

MACHADO A. S.; MEXIAS A. S.; VILELA A. C. F.; OSÓRIO E., Quantificação por DRX dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto-forno, **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, Brasil, v. 8, n. 4, p. 254 – 260, 2011

MARTINS, I. Manganês. In: AZEVEDO, F.A. de; CHOSIN, A.A. da M. Gerenciamento de toxicidade. São Paulo: Atheneu, 2003.

MARTINS, S.; LIMA, I. V. Ecotoxicologia do Manganês e seus Compostos, **Série de Cadernos de Referência Ambiental**, v. 7, Bahia, 2001.

MORITA R. Y., BARBOSA R. V. E KLOSS J. R., Caracterização de Bentonita Sódica: efeito de Tratamento com Surfactante Orgânica Livre de Sal de Amônio, **Revista virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1286 – 1298, ISSN 1984-6835, 2015

MORUZZI R. B.; CONCEIÇÃO F. T.; NAVARRO G. R. B.; ZANARDO A., Brasil, **Eng Sanit Ambient**, v.17 n.3, p. 305-314, 2012

OLIVEIRA M. A.; YOSHIDA M. I; GOMES E. L. M., Análise Térmica Aplicada a Fármacos e Formulações Farmacêuticas na Indústria Farmacêutica, Brasil, **Química Nova**, v.34, n. 7, p. 1224 – 1230, 2011

PAL P. K.; SAMIL A.; CAINE D. B., Manganese neurotoxicity: a review of clinical features, imaging and pathology, Estados Unidos, **Neuro toxicology**, V. 20, P. 227-2238, 1999.

PAULI, A. R. Avaliação da qualidade da água subterrânea utilizada para consumo humano na região rural do município de Toledo-PR. 109 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2014.

PEARCE C.I., LLOYD J. R., GUTHRIE J. T., The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, Inglaterra, **Dyes and Pigments**, v. 58, p. 179 – 196, 2003.

REBOUÇAS, Aldo da Cunha; BRAGA, Benedito; TUDINISI, José Galizia. Águas doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação. 2.ed. rev. e ampl. São Paulo: Escrituras, 2002. 702p.

RIBEIRO W. C., Aquífero Guarani: gestão compartilhada e soberania, Estudos Avançados V. 22 , 2008

SATIERFIELD, C. N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. New York: McGraw-Hill, 199

SCHEER A. P., Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo , 2002

SCHNEIDER JS, DECAMP E, CLARK K, BOUQUIO C, SYVERSEN T, GUILARTE T, Effects of chronic manganese exposure on working memory in non-human primates, (PAÍS) **Brain Res**, V. 1258, P. 86–95, 2009.

SILVA, M.F.B.; NICOLETTI, A.; ROCCA, A.C.C.; CASARINI, D.C.P. Uso e qualidade das águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10., São Paulo, 1998. São Paulo: ABAS, 1998.

SILVA, T.H.C, BENTONITA. Disponível em: <www.dnpm.gov.br>. Acesso em: 10/08/2017.

SOUZA S. P.; Tecnologia de argilas, Aplicada às argilas brasileiras. Vol. 1: Fundamentos. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1975.

SOUZA, L. C., Águas Subterrâneas e a Legislação Brasileira. Curitiba: Juruá, 2009.

SUZUKI, M.; Fundamentals of adsorption. Japan: Elsevier, 1992. 799p.

TABAK A.; KAYA M.; YILMAZ N.; MERAL K.; ONGANER Y.; CAGLAR B.; SUNGUR O, Pyronin Y (basic xanthene dye)-bentonite composite: A spectroscopic Study, **Journal of Molecular Structure**, Turquia, v. 1059, p. 271 – 279, 2014.

UNESCO - Organização das Nações Unidas para Educação, Ciência e Cultura. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos, Programa de Avaliação Global da Água Divisão de Ciências Hídricas, Itália 2015.

Vieira, M. G. A.; Neto, A.F. A.; Gimenes, M.L.; Silva, M.G.C., Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed, **Journal of Hazardous Materials**, v. 176,p. 109–118, 2010.

WOLF, F. J. Separation methods in organic chemistry and biochemistry, New York: Academic Press, p.181-211, 1971

YANG T. R., Adsorbents: Fundamentals And Applications. 1ª Edição, Michigan: WileyInterscience, 2003. 403 páginas.

ZOBY, J.L.G. & MATOS, B. Águas subterrâneas no Brasil e sua inserção na Política Nacional de Recursos Hídricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 12., Florianópolis, 2002. Florianópolis: ABAS, 2002.