

2ª Edição revisada e ampliada

EDITORES: ADÃO BENVINDO DA LUZ & FERNANDO A. FREITAS LINS

ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS

usos e especificações



SUMÁRIO

PARTE I: INTRODUÇÃO GERAL

01. PANORAMA DAS ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS NO BRASIL <i>Fernando A. Freitas Lins</i>	3
---	---

02. DESEMPENHO FUNCIONAL DOS MINERAIS INDUSTRIAIS: DESAFIOS TECNOLÓGICOS, FERRAMENTA DE MARKETING E ESTRATÉGIA DE VALORIZAÇÃO <i>Renato R. Ciminelli</i>	25
--	----

PARTE II: ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES

03. AGALMATOLITO <i>Adão Benvindo da Luz, Paulo Tomedi e Rodrigo Martins</i>	69
---	----

04. AMIANTO <i>Normando Claudino Moreira de Queiroga, William Bretas Linares, Joselito Dasio da Silva e Adão Benvindo da Luz</i>	79
---	----

05. AREIA INDUSTRIAL <i>Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins</i>	103
--	-----

06. AGROMINERAIS - ENXOFRE <i>Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque (in memoriam), Ronaldo Simões L. Azambuja (in memoriam) e Fernando A. Freitas Lins</i>	125
--	-----

07. AGROMINERAIS - FOSFATO <i>Francisco E. Lápido Loureiro, Marisa Bezerra de Mello Monte e Marisa Nascimento</i>	141
--	-----

08. AGROMINERAIS - POTÁSSIO <i>Marisa Nascimento, Marisa Bezerra de Mello Monte e Francisco E. Lápido Loureiro</i>	175
---	-----

09. AGROMINERAIS - ROCHAS SILICÁTICAS COMO FONTES MINERAIS ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA <i>Éder de Souza Martins, Claudinei Gouveia de Oliveira, Álvaro Vilela de Resende e Marcello Silvino Ferreira de Matos</i>	205
---	-----

10. ARGILA - ATAPULGITA E SEPIOLITA <i>Adão Benvindo da Luz e Salvador Luiz M. de Almeida</i>	223
--	-----

11. ARGILA - BENTONITA <i>Adão Benvindo da Luz e Cristiano Honório de Oliveira</i>	239
---	-----

12. ARGILA - CAULIM	255
<i>Adão Benvindo da Luz, Antônio Rodrigues de Campos, Eduardo Augusto de Carvalho, Luis Carlos Bertolino e Rosa Bernstein Scorzelli</i>	
13. BARITA	295
<i>Adão Benvindo da Luz e Carlos Adolpho Magalhães Baltar</i>	
14. BAUXITA	311
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
15. BERILO	339
<i>Marcelo Soares Bezerra e Júlio de Rezende Nesi</i>	
16. CALCÁRIO E DOLOMITO	363
<i>João Alves Sampaio e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
17. CIANITA REFRACTÁRIA	389
<i>Caroline Meira Lopes de Castro Joffily e Claudinei Gouveia de Oliveira</i>	
18. CROMITA	403
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
19. DIAMANTE	427
<i>Mario Jorge Costa e Adão Benvindo da Luz</i>	
20. DIATOMITA	451
<i>Silvia Cristina Alves França, Adão Benvindo da Luz e Paulo Francisco Inforçati</i>	
21. FELDSPATO	467
<i>Adão Benvindo da Luz, Fernando A. Freitas Lins e José Mario Coelho</i>	
22. FLUORITA	487
<i>João Alves Sampaio, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Mônica Calixto de Andrade</i>	
23. GIPSITA	505
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Flavia de Freitas Bastos e Adão Benvindo da Luz</i>	
24. GRAFITA	527
<i>João Alves Sampaio, Paulo Fernando Almeida Braga e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
25. HALITA	551
<i>Paulo Roberto Cabral de Melo, Renato Senna de Carvalho e Dorival de Carvalho Pinto</i>	

26. LÍTIÓ	585
<i>Paulo Fernando Almeida Braga e João Alves Sampaio</i>	
27. MAGNESITA	605
<i>Luís Rodrigues Armôa Garcia, Paulo Roberto Gomes Brandão e Rosa Malena Fernandes Lima</i>	
28. MANGANÊS	633
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade, Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Márcio Torres Moreira Penna</i>	
29. MICA	649
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio e Patrícia Maria Tenório Cavalcante</i>	
30. NEFELINA SIENITO	663
<i>João Alves Sampaio, Sílvia Cristina Alves França e Paulo Fernando Almeida Braga</i>	
31. QUARTZO	681
<i>Pedro Luiz Guzzo</i>	
32. RMIS: ROCHAS E MINERAIS PARA CERÂMICA DE REVESTIMENTO	723
<i>Mônica Calixto de Andrade, João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz e Alberto Buoso</i>	
33. RMIS: ARGILA PARA CERÂMICA VERMELHA	747
<i>Marsis Cabral Junior, José Francisco Marciano Motta, Amilton dos Santos Almeida e Luiz Carlos Tanno</i>	
34. RMIS: ARGILA PLÁSTICA PARA CERÂMICA BRANCA	771
<i>José Francisco Mariano Motta, Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Marcelo Soares Bezerra, Marsis Cabral Júnior e José Mario Coelho</i>	
35. TALCO	793
<i>Ivan Falcão Pontes e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
36. TERRAS-RARAS	817
<i>Simon Rosental</i>	
37. TITÂNIO: MINERAIS DE TITÂNIO	841
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Dorival de Carvalho Pinto</i>	
38. VERMICULITA	865
<i>José Fernandes de Oliveira Ugarte, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	
39. ZEOLITAS NATURAIS	889
<i>Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende, Marisa Bezerra de Mello Monte e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
40. ZIRCONITA	917
<i>Luiz Carlos Bertolino, Nely Palermo, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	

PARTE III: OS MINERAIS E O MEIO AMBIENTE

41. MINERAIS APLICADOS À TECNOLOGIA AMBIENTAL: MINERAIS VERDES 933
Silvia Cristina Alves França, José Fernandes de Oliveira Ugarte e Adriana de A. Soeiro da Silva
42. EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL E AMBIENTAL A POEIRAS DE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS 961
Zuleica Carmen Castilhos, Reiner Neumann e Olívia Bezerra

GLOSSÁRIO

CAPÍTULO 41

Minerais Aplicados à Tecnologia Ambiental: Minerais Verdes

Silvia Cristina Alves França¹
José Fernandes de Oliveira Ugarte²
Adriana de Aquino Soeiro da Silva³

1. INTRODUÇÃO

A questão ambiental na indústria minero-metalúrgica tornou-se de grande importância nas últimas décadas, devido à natureza e magnitude dos processos desenvolvidos neste setor produtivo.

A aplicação de insumos minerais voltados para a tecnologia ambiental, vem ganhando mercado, principalmente no tratamento de efluentes industriais ou domésticos. Este é um segmento emergente de aplicação dos minerais industriais que, nesse contexto, também são chamados de minerais verdes (CPRM, 2001).

A contaminação por metais pesados é um dos grandes nichos de aplicação dos minerais industriais, na remediação de ambientes, sejam solos ou mananciais, contaminados com arsênio, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio ou zinco. O desenvolvimento de tecnologias de imobilização *in situ*, que correspondem ao tratamento dos efluentes no local onde são descartados, visando a sua estabilização química e prevenção dos métodos de transporte desses metais, tem apresentado um custo-benefício mais atraente (Melamed, *et al.*, 2002).

Outra vertente de aplicação dos minerais industriais no meio ambiente é na composição de materiais adsorventes ou absorventes, para retenção de gases contaminantes resultantes de processos químicos, de compostos orgânicos derramados sobre superfícies aquáticas (petróleo e derivados), tratamento de água, etc.

¹Eng^a Química/UFS, D.Sc. em Engenharia Química/COPPE-UFRJ, Tecnologista do CETEM/MCT.

²Eng^o Químico, D.Sc., Pesquisador da COPPE/UFRJ.

³Química Industrial, M.Sc., IQ-UFRJ e CETEM/MCT.

Dentre os minerais industriais, ganham destaque na aplicação no meio ambiente, como minerais verdes, as zeólitas, vermiculita, bentonita, sepiolita, atapulgita, carvão mineral, turfa e diatomita, dentre outros. Alguns desses minerais já foram descritos em outros capítulos deste livro; por isso, neste capítulo serão exemplificados somente os seus usos e especificações para a aplicação em meio ambiente, sem detalhar informações geológicas e mineralógicas.

2. ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS UTILIZADOS NO MEIO AMBIENTE

Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos, do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, com arranjo estrutural que apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O . São compostos por uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos originando assim uma estrutura microporosa (Falcão e Paiva, 2005).

As cargas negativas dos tetraedros AlO_4 são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions, por troca iônica. Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. O fato dos átomos de oxigênio serem compartilhados com os átomos de Al ou Si vizinhos, faz com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos de Al ou Si (Sawyer, 2000; Dumitru, 1976; Wilson, 2002).

As zeólitas apresentam ainda propriedades de troca catiônica, adsorção/dessorção e elevada seletividade pelo íon NH_4^+ , como é o caso da chabazita e clinoptilolita, que são largamente empregadas no tratamento de efluentes urbanos, como material adsorvente para conforto animal (*pet litter*), suplemento em ração animal e também no tratamento de rejeitos radioativos (Harben, 2002).

Diatomita

A diatomita é o resultado da deposição de sílica amorfa nas superfícies dos esqueletos de algas diatomáceas. O tamanho das suas partículas pode variar entre 1 a 1.000 μm , entretanto a granulometria média das diatomitas está entre

50-100 μm . O formato e a simetria das partículas são extremamente irregulares, por se tratar de um material originário de diversos tipos de algas, podendo apresentar-se com formato radial – assemelhando-se a discos ou bolas de golfe – ou formas de penas, navios e agulhas. A estrutura porosa dos esqueletos das algas dá, então, origem a matérias de elevado poder de absorção.

O pequeno tamanho e forma irregular das partículas, somados à alta porosidade do material proporcionam à diatomita algumas aplicações na área ambiental, como meio filtrante no tratamento de efluentes e inseticidas.

Bentonitas

O termo bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas podem ser derivadas da estrutura da pirofilita, mediante a inserção de camadas de água molecular contendo cátions livres, entre as camadas triplas T-O-T da pirofilita. Como essas camadas, normalmente estão desprovidas de carga, podem expandir-se. Com isso, as esmectitas possuem como características principais, o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área de superfície (até 800 m²/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Estas características conferem à bentonita, propriedades bastante específicas, que têm justificado sua aplicação nos mais diversos segmentos industriais (Rezende *et al.*, 2006).

Os minerais do grupo da esmectita têm estrutura cristalina 2:1, ou seja, são constituídos de unidades empilhadas que compreendem duas camadas tetraédricas de Si coordenadas por uma camada octaédrica de Al ou de Mg. Quando as camadas se encontram empilhadas umas sobre as outras, a força de atração entre essas é fraca, de modo que os cátions e as moléculas polares podem penetrar no espaço entre as camadas, compensar o desequilíbrio das cargas elétricas e provocar a modificação da estrutura. Quando a carga superficial de uma esmectita se compensa com cátions Ca²⁺, formam-se as bentonitas cálcicas, e com cátions Na⁺ formam-se as bentonitas sódicas que podem ter CTC até 200 meq/100g (Velho, 2005 A).

Sepiolitas e Atapulgitas (Palygorskita)

A sepiolita é um silicato de magnésio hidratado que, mineralogicamente, pertence ao grupo dos filossilicatos do tipo 2:1, com uma camada octaédrica de

Mg entre duas camadas de tetraedros de Si. Sua fórmula química é $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. A diferença entre os outros minerais do grupo, como por exemplo, as esmectitas (bentonitas), é que sua estrutura é longitudinal em vez de laminar, ou seja, no sentido transversal, cada seis átomos de Si produzem uma inversão na camada tetraédrica, enquanto no sentido longitudinal, se conserva a continuidade da estrutura cristalina.

Por outro lado, se formam canais alternativos no sentido longitudinal, conferindo excelentes propriedades ab-adsortivas do argilomineral como, elevada superfície específica (valores $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$), alta porosidade e poder de absorver 2,5 vezes seu peso em água, propriedade essa responsável pela grande plasticidade do sistema argila mais água, como também excelentes propriedades reológicas em dispersões aquosas e em solventes orgânicos (Coelho *et al.*, 2007).

A atapulgita, também denominada paligorskita, é um argilomineral pertencente ao grupo das hormitas (atapulgita-sepiolita), cuja célula unitária cristalina é $\text{Mg}_{10}\text{Si}_{16} \text{O}_{40} (\text{OH}_2)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, assim como na sepiolita, OH_2 é água estrutural e H_2O é água que preenche os microcanais fibrosos do argilomineral. Estes, por sua vez, são mais rígidos e flexíveis quando comparados com os da sepiolita. Os cátions coordenados na atapulgita são Mg e Al, com relação Mg:Al variando entre 2:3 e 3:2.

A percentagem de água na sepiolita e atapulgita depende da umidade localizada nos canais, e sua perda é reversível e não ocorre modificação na célula unitária na temperatura de 380°C (sepiolita) e 350°C (atapulgita). Acima destas temperaturas, não existe mais água estrutural e os argilominerais se transformam na forma anidra, na faixa de temperatura de $650\text{-}680^\circ\text{C}$. As propriedades físico-químicas da atapulgita são as mesmas da sepiolita, embora menos pronunciadas (Velho, 2005 A; Santos *et al.*, 2007).

Vermiculitas

A vermiculita, $(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é um aluminossilicato hidratado de ferro e de magnésio, pertencente à família dos filossilicatos, que possui estrutura cristalina micáceo-lamelar, com cátions trocáveis em posições interlamelares. Sua particularidade é que quando aquecida a $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ expande-se, abruptamente, na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes, devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas de sua estrutura. Esse fenômeno é chamado de esfoliação e confere a vermiculita expandida, algumas propriedades como, baixa densidade, com

valores na faixa entre 0,15 a 0,25 g/cm³, área superficial específica elevada e carga superficial negativa, seja adsorvente/absorvente e com capacidade de troca catiônica elevada (100 a 130 meq/100g), tendo o potássio e o magnésio como principais cátions trocadores.

A vermiculita é comercializada na forma expandida em diversas granulações e utilizada em vários setores industriais, dentre os quais, destacamos: agricultura e horticultura (retenção e carreamento de água, condicionamento de solos e componente de liberação de nutrientes); meio ambiente (remediação de solos contaminados de derivados de petróleo, adsorção de metais pesados, remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos) (França *et al.*, 2005; Neto e Ugarte, 2007; Santos e Masini, 2007); construção civil (blocos e placas de isolamento térmico e acústico e revestimento de paredes); e na fabricação de embalagens de produtos industrializados.

Turfa

As turfas são consideradas materiais naturais formados através da sedimentação de matéria vegetal, parcialmente decomposta em ambiente redutor. Entre estes constituintes pode-se destacar os ácidos húmicos e fúlvicos, a celulose e a lignina (Santos *et al.*, 2001). De acordo com Petroni e Pires (2000), sob o ponto de vista físico-químico, é um material poroso, altamente polar, com elevada capacidade de adsorção para metais de transição e moléculas orgânicas polares.

A forte atração da turfa pela maioria dos cátions de metais pesados em solução deve-se, principalmente, ao elevado teor de substâncias húmicas na sua matéria orgânica. Também conhecidos como polímeros naturais, esses ácidos são ricos em grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são justamente os sítios de adsorção dos metais em solução. A Figura 1 apresenta um modelo da estrutura de uma molécula de ácido fúlvico, onde é possível observar os grupos funcionais oxigenados distribuídos nos anéis aromáticos.

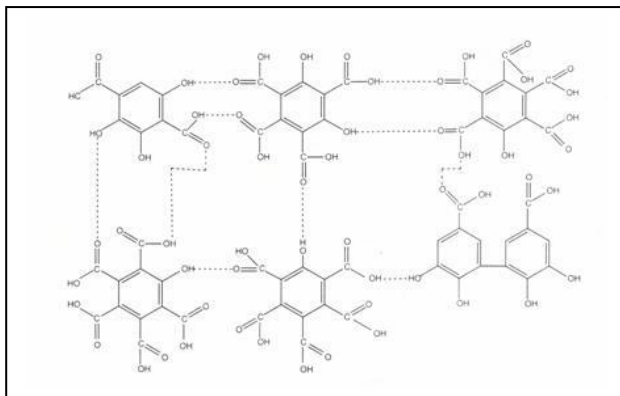


Figura 1 – Molécula de ácido fúlvico.

Segundo Santos (2001), a interação entre os grupos polares presentes na estrutura dos ácidos e os cátions metálicos constitui fator determinante para que as turfas removam metais pesados de efluentes aquosos, concentrando-os na interface sólido/líquido (turfa/solução). O fato de um metal (adsorvato) se adsorver na interface turfa/solução (adsorvente) significa que algum tipo de interação foi desenvolvido com sítios desta interface. Dentre os possíveis tipos de interação, podemos destacar: atração eletrostática, ligações de hidrogênio, reações de complexação ou formação de sal ou interação de dispersão de London.

As turfas normalmente são classificadas de acordo com seu grau de decomposição. O modelo mais frequentemente usado foi desenvolvido por Van Post, onde a turfa é classificada numa escala humificação visual de 10 pontos (Clymo, 1983). A turfa pouco decomposta (H1 a H3) é denominada turfa fibrosa, ou turfa branca. A turfa medianamente decomposta é chamada turfa escura ou turfa hêmica (H4 a H6). A turfa muito decomposta é denominada preta ou sáprica (H7 a H10) (Petroni e Pires, 2000).

Carvão Mineral

O carvão mineral, ou simplesmente carvão, é uma variada e complexa mistura de componentes orgânicos sólidos, fossilizados ao longo de milhões de anos, como ocorre com todos os combustíveis fósseis. Sua qualidade, determinada pelo conteúdo de carbono, varia de acordo com o tipo e o estágio dos componentes orgânicos. A turfa, de baixo conteúdo carbonífero, constitui um dos primeiros estágios do carvão, com teor de carbono na ordem de: 45%; o linhito apresenta um índice que varia de 60% a 75%; o carvão betuminoso

(hulha), mais utilizado como combustível, contém 75% a 85% de carbono, e o mais puro dos carvões, o antracito, apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90% (Agência Nacional de Energia Elétrica, acesso em 13/06/2008).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados na remoção de impurezas de gases e líquidos, devido a sua alta capacidade de adsorção. Os carvões ativados têm uma estrutura porosa bem desenvolvida e a alta capacidade de adsorção está relacionada, principalmente, com a distribuição de tamanho de poros, área superficial e volume de poros. A presença de microporos influencia substancialmente suas propriedades adsorptivas porque a quantidade de material adsorvido nos macroporos é desprezível, em comparação àquelas nos microporos (Dubinin, 1983; Soares, 1998).

O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias primas, entre essas o carvão mineral, a partir da carbonização seguida pela ativação com dióxido de carbono ou vapor de água, à temperatura elevada. A ativação química pode ser usada envolvendo a reação de $ZnCl_2$ ou H_3PO_4 na estrutura do carvão gerando assim, mais sítios adsorventes (Soares, 1998). Tratamento térmico à temperatura de 127 a 627°C pode gerar a formação de carvão ativado com grande área superficial; já a pirólise aumenta o tamanho dos poros, além de criar novos poros (Carrasco-Marim, 1996; Lee *et al.*, 1994).

3. APLICAÇÕES NO MEIO AMBIENTE

Remoção de Metais Pesados (bentonita, turfa, vermiculita e zeólita)

De um modo geral, as pesquisas se concentram na indústria minero-metalúrgica que vem, nas últimas décadas, se confrontado com a questão ambiental, que é intrínseca ao tipo e à magnitude das operações que desenvolve. Um dos grandes desafios é a contaminação dos compartimentos ambientais por metais pesados, tais como, As, Hg, Cu, Pb, Zn, Cd e Cr (Ugarte e Monte, 2005; França e Arruda, 2006; Melamed e Luz, 2006; Santos e Masini, 2007).

Na remoção de metais pesados, a vermiculita é mais estudada na forma expandida, onde os concentrados devem conter 90% de vermiculita, livre de asbestos e baixo teor de sódio, tamanho de partícula na faixa de 0,3-0,7 mm e densidade de 0,80-1,20g/cm², somados a elevada capacidade de troca catiônica (CTC), com valores acima de 100 meq/100g (Ugarte *et al.*, 2005 A).

O trabalho de Melamed e Luz (2006) mostra a remoção do mercúrio oriundo de efluentes industriais com diferentes minerais industriais (vermiculita, atapulgita, bentonita e zeólita), onde a toxicidade do mercúrio está associada a seu caráter acumulativo nos vários compartimentos ambientais, na biota e na cadeia alimentar, que ataca, principalmente, o sistema nervoso central do ser humano. Os resultados indicaram que tanto a vermiculita quanto a zeólita podem ser utilizadas com meio filtrante na remoção de Hg.

Panuccio *et al.* (2007) estudaram a sorção de Cd com vermiculita e zeólita, onde avaliaram os efeitos da atividade iônica, pH e tempo de contato e sua possível aplicação nos métodos de remediação. Seus resultados indicaram que a percentagem sorvida de Cd nos minerais não depende da concentração de cádmio, como mostraram os modelos de Langmuir e Freundlich e indicaram ser mais eficiente na remoção de Cd a vermiculita.

Abollino *et al.* (2008) analisaram o comportamento de adsorção dos cátions Cd, Cu, Pb, Mn, Ni e Zn com os minerais vermiculita e bentonita, em função do pH e ligante orgânico, em sistemas de purificação de efluentes. A capacidade de remoção dos cátions foi maior com a vermiculita que diminui na seguinte ordem $Mn^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$. Os resultados indicaram que os minerais têm potencial para ser utilizados como adsorventes dos íons em efluentes contaminados pelos mesmos.

Fonseca *et al.* (2006) estudaram a adsorção dos cátions Cd, Zn, Mn e Cr em soluções aquosas com a vermiculita expandida. A quantidade adsorvida ficou na seguinte ordem: $Zn^{2+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$. Covelo *et al.* (2007) investigaram a adsorção e dessorção simultânea de seis metais pesados em solos ácidos da região da Galicia (Espanha). Os cátions Pb e Cu foram mais suscetíveis a remoção do que Cd, Ni, Zn e Cr, que dependeram das características físico-químicas dos minerais utilizados (vermiculita, caulinita e gibbsita).

Uma outra aplicação da zeolita natural, proveniente da Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO), está nos processos de remoção e recuperação de metais pesados presentes em efluentes industriais. Estes processos são normalmente cíclicos, permitindo a recuperação do metal e a regeneração da zeolita. A troca iônica é influenciada por diversos fatores, dentre esses: concentração e natureza dos íons em solução, temperatura, pH e estrutura cristalina de zeolita. Metais pesados, como por exemplo, cobre e chumbo, são substâncias tóxicas e, portanto, devem ser removidos dos efluentes industriais

antes destes serem lançados aos corpos d'água. Os métodos mais comuns para a remoção destes metais são troca iônica e precipitação química. A vantagem do uso da troca iônica baseia-se na possibilidade de recuperação do metal e na baixa ou nenhuma geração de resíduos, dentre outras. Sob esta premissa, o emprego de zeolitas naturais tem proporcionado o desenvolvimento de sistemas de tratamento de baixo custo (Monte *et al.*, 2002).

Uma forma de aumentar a capacidade de sorção de metais pesados e seu valor agregado seria modificar ou ativar quimicamente os minerais industriais, via homoionização com sais, ácidos e posterior intercalação com compostos orgânicos com ação quelante de metais. No caso de ativação, essa pode ser ácida ou alcalina. No primeiro caso empregam-se H_2SO_4 ou HCl concentrados e no segundo caso, normalmente emprega-se $NaCO_3$.

Na ativação ácida, cátions da estrutura dos minerais são removidos, como Al^{3+} das camadas tetraédricas e Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} das camadas octaédricas, aumentando a porosidade e a superfície específica do mineral, aumentando sua capacidade de adsorção e sua capacidade de troca catiônica (CTC). Por outro lado, a ativação ácida dissolve as impurezas orgânicas e inorgânicas e substitui o cátion Ca^{2+} por H^+ . O ácido, também, ataca as bordas das lamelas do mineral, esfoliando-o e criando poros nas superfícies das lamelas, provendo o aumento da superfície específica em valores da ordem de 80%. No caso da bentonita passar para 200 a 400 m^2/g (Velho, 2005 A).

Uma das aplicações dos minerais modificados seria na área de tratamento de efluentes líquidos usando sorventes não tradicionais, eficientes e de baixo custo, em substituição ao carvão ativado ou às resinas de troca iônica, levando-se em consideração os seguintes fatores: adsorção, pH, força iônica e temperatura de solução. A seguir são descritos vários trabalhos que abordam esse assunto.

Demirbas *et al.* (2007) estudaram a sepiolita modificada com aminopropiltrióxido, na remoção de íons de Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Cd e Ni. Os resultados indicaram que a quantidade adsorvida de íons aumenta com os valores de pH na faixa de 1,5 a 7,0, principalmente os íons Fe e Mn, e que a temperatura da solução teve um efeito importante na adsorção dos íons metálicos.

Lazarevic *et al.* (2007) investigaram o mecanismo de adsorção de íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Sr^{2+} com sepiolita natural, ativada com solução de HCl 4 M.

A seqüência de adsorção dos íons foi dada na seguinte ordem $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+}$ e a retenção dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} ocorreu por adsorção específica e troca de íons Mg^{2+} na estrutura da sepiolita.

Karahan *et al.* (2006) analisaram a capacidade de adsorção de boro em sistema aquoso com as argilas bentonita, sepiolita e ilita modificadas com cloreto de nonilamônio. Os resultados indicaram que a adsorção foi influenciada pelos parâmetros pH na faixa (8,0 a 10,0) e alta força iônica da solução. As argilas bentonita e ilita foram mais eficientes na modificação e na sorção em relação à sepiolita.

Arfaoui *et al.* (2008) estudaram a remoção de Cr^{3+} com bentonita ativada com diferentes soluções de HCl (0,5 – 2,0 M), e verificaram que a ativação ácida destruiu parcialmente a camada octaédrica do mineral, com a dissolução dos cátions Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} , como também, ocorreu a formação de sílica amorfa pela destruição da camada tetraédrica. A remoção de Cr^{3+} foi correlacionada com os valores de CTC do mineral e pH.

Chegrouche e Bensmaili (2002) analisaram a remoção de Ga^{3+} em soluções aquosas com bentonita ativada com soluções de H_2SO_4 (0,5 – 2,0 M) e verificaram que a adsorção aumenta com o valor do pH e a massa do mineral na temperatura de 20°C, e que o efeito da interação entre pH e massa foi um fator determinante na adsorção do gálio.

Zhao *et al.* (2007) verificaram que a adsorção do Th^{4+} na bentonita depende do pH, da força iônica e temperatura da solução, e a mesma diminui com o aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção do Th^{4+} é exotérmico.

Melamed *et al.* (2002) estudaram a eficiência de minerais industriais (caulim, vermiculita, atapulgita, bentonita, zeólita e magnetita) para sua possível utilização no tratamento de efluentes ou como barreira geoquímica de metais pesados.

O comportamento dos minerais foi avaliado com relação à sorção de Cu e de As, enfatizando-se as diferenças nos mecanismos envolvidos. A eficiência dos minerais industriais na imobilização de Cu e As se refletiu nas características físico-químicas dos minerais, principalmente em relação ao pH de equilíbrio.

As turfas também aparecem na literatura como contribuintes na atenuação de efluentes contendo metais pesados, como reportado por Petroni e Pires (2000), sobre a aplicação de turfas em sistemas de tratamento de águas e efluentes contaminados por metais pesados. Nesse estudo, nos experimentos de adsorção foram estudadas as influências do pH e dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} como interferentes no processo de retenção dos metais. Foi observado que a capacidade natural de adsorção de cátions metálicos, pela turfa, está relacionada diretamente com o pH da solução.

Em valores de pH acima de 9, a turfa não é estável, pois sua estrutura se degrada pela solubilização parcial das substâncias húmicas que foi observada pela coloração amarelo-escurecida nas soluções efluentes coletadas das colunas de turfa. Em valores de pH abaixo de 3, a maioria dos metais é fracamente adsorvida; retenção de 99% foi verificada na faixa de pH de 3,7 a 6,5. Abaixo desses valores de pH, a retenção foi fortemente prejudicada e, em pH 2 é praticamente nula. A turfa apresentou maior afinidade pelo cádmio, em relação ao zinco e esta afinidade pode ser comprovada pela diferença nos valores de retenção de 49% para o zinco e de 82% para o cádmio.

Foi estudada também a retenção de metais, em coluna, em função da concentração inicial do íon interferente nas soluções de alimentação, em pH 4,5 e constatou-se que a retenção dos metais é afetada pela presença de concentrações variáveis dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} . As concentrações dos íons interferentes a partir das quais a retenção deixa de ser quantitativa, foram estimadas em: 200 mg/L Na^+ ; 8 mg/L Ca^{2+} ; 40mg/l Fe^{3+} e 5 mg/L Al^{3+} para o zinco e 400 mg/L Na^+ ; 20 mg/L Ca^{2+} ; 80mg/l Fe^{3+} e 15 mg/L Al^{3+} para o cádmio. Em todos os casos, a retenção do zinco foi mais prejudicada em relação ao cádmio, confirmando a tendência observada anteriormente no estudo da influência do pH.

Um outro estudo sobre remoção de cromo (III) por turfas em efluentes foi realizado por Batista *et al.* (2007), e tinha como objetivo verificar o efeito do tratamento químico na melhoria da remoção de Cr (III) por três diferentes amostras de turfas. O efeito do pH foi estudado em temperatura ambiente variando-o de 3,0 a 7,0. As turfas mostraram máxima adsorção (95%) em pH 5,0. Foram estudadas turfas de Santo Amaro das Brotas (SAO), de Ribeirão Preto (SAP) e de Itabaiana (ITA). Foram realizados tratamentos com HCl (1,0 mol/L) e NaOH + HCl (1,0 mol/L). Na turfa SAO foi observada uma redução no teor de matéria orgânica e esse é possivelmente um dos motivos da diminuição da adsorção do material (de 4,09 mg/g para 3,30 mg/g). Entretanto, a turfa SAO apresenta maiores valores de capacidade de adsorção independente do

tratamento químico. Dessa forma, a eficiência de remoção deve estar associada ao maior teor de matéria orgânica presente nessa amostra, uma vez que a turfa SAO possui alto teor de carbono e hidrogênio e baixa porcentagem de cinzas quando comparada às turfás SAP e ITA. O tratamento químico aumentou a adsorção da turfa SAP de 1,70 mg/g para 2,20 mg/g e de 1,40 mg/g para 1,90 mg/g para a turfa ITA, o que indica ter havido aumento no teor de cinzas devido a alterações na fração inorgânica, o que justifica a melhoria na remoção.

Remoção de Compostos Orgânicos (atapulgita, bentonita, sepiolita)

A presença de compostos orgânicos oriundos das atividades industriais (cosmética, têxtil, papel, detergente, farmacêutica e couros) e de agriculturas, é problemática para o meio ambiente, onde o despejo é descontrolado e na maioria das vezes são lançados em solos e em áreas aquíferas com certa frequência, gerando sérios problemas ambientais. Nos últimos anos, as pesquisas científicas se concentraram no desenvolvendo de novas técnicas biológicas e físico-químicas relativas à remediação de sistemas como solo e água contaminados por esses compostos orgânicos, utilizando minerais industriais, como a vermiculita, sepiolita, atapulgita, bentonita entre outros. A remoção de tinturas de efluentes industriais é atualmente o grande foco de estudo nos centros de pesquisas do país e exterior (Sanchez-Martin *et al.*, 2008; Tabak *et al.*, 2008; Ozdemir *et al.*, 2007; França *et al.*, 2005).

No caso das tintas, a maioria é reativa por ter um grupo reativo em sua composição, como o sulfone vinil. Esses grupos são compostos azo ou complexos aromáticos que interagem com os materiais (como por exemplo, algodão e lã) para formar a ligação covalente. A liberação destes é diferenciada pelo grau de fixação devido à hidrólise de grupos reativos na fase da água, que são indesejáveis. Geralmente, os métodos físico-químicos e biológicos tais como, a precipitação, a flotação, a troca iônica, a adsorção, a oxidação, a biosorção bacteriana e fungicida e a biodegradação (aeróbio, anaeróbico) podem ser empregados para remover a cor da tintura dos efluentes. Muitas tinturas e pigmentos são tóxicos para a natureza por terem efeitos carcinogênicos e mutagênicos na biota aquática, bem como, para os seres humanos. Há vantagens e desvantagens nesses métodos de remoção de tintura. Como por exemplo, no processo biológico de precipitação e oxidação de um produto químico, o mesmo só é eficaz e econômico se o soluto tiver uma concentração relativamente elevada (Alkan *et al.*, 2008; Gok *et al.*, 2008).

Estudos mostram que o processo de adsorção de compostos orgânicos é considerado superior a outras técnicas de remoção. Isto é atribuído ao seu baixo custo, disponibilidade fácil, simplicidade do projeto, eficiência elevada, facilidade de operação, biodegradabilidade, e habilidade para tratar tinturas concentradas de variados processos industriais. O processo da adsorção é uma alternativa atrativa para o tratamento de águas contaminadas, especialmente se o sorvente for barato e não exigir uma etapa adicional de pré-tratamento antes de sua aplicação (Sanchez-Martin *et al.*, 2008; Tabak *et al.*, 2008; Ozdemir *et al.*, 2007).

Com esta finalidade, os materiais alternativos, como os minerais industriais (sepiolita, atapulgita, bentonita, vermiculita etc.) são utilizados por suas propriedades físico-químicas, como área de superfície específica elevada, capacidade elevada da adsorção e estruturas formadas de microporos. Os efeitos da temperatura, pH e a concentração iônica na adsorção de moléculas são os parâmetros investigados, assim como, a natureza do processo da adsorção, determinada e calculada pelas propriedades termodinâmicas, ΔH , ΔS e ΔG .

No caso de argilas fibrosas (sepiolita e atapulgita), na forma granular são aplicadas na absorção de água e óleo, benzeno, metilálcool e outros compostos químicos. A sepiolita possui elevada capacidade de absorver moléculas responsáveis pelos odores, como os compostos químicos que tem grupos de amônio ou de azoto em suas composições, Além disso, consegue reduzir a concentração de NH_3 gasoso de uma concentração inicial de 100 para 18 ppm, a uma taxa de 40 g/cm^3 (Velho, 2005 B).

O comportamento da sepiolita na remoção de moléculas orgânicas provenientes de vários processos industriais foi estudado por vários pesquisadores, como por exemplo, a sorção do éter de coroa 155, do violeta de cristal, do azul de metileno e o azul maxilon 5G, onde o mineral apresentou eficiência na remoção. Nos estudos da adsorção de cátions orgânicos monovalentes e divalentes com a sepiolita, mostraram que os cátions monovalentes podem se ligar em sítios carregados e neutros do mineral, e os cátions divalentes ligam-se somente nos locais carregados (Alkan *et al.*, 2008; Sánchez-Martín *et al.*, 2008).

Sánchez-Martín *et al.* (2008) investigaram a influência dos minerais (montmorillonita, sepiolita e atapulgita) na adsorção de surfatantes (aniônico catiônico e não aniônico) tendo como objetivo principal a compreensão do comportamento desses surfatantes nos solos e sua possível aplicação na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos hidrofóbicos

tóxicos. Os resultados mostram a influência da estrutura e da composição química da argila na adsorção dos surfatantes que apresentaram eficiências diferentes, e influenciaram na remediação dos solos contaminados.

Outras pesquisas com os minerais modificados são descritos por Zohra *et al.* (2008), que estudaram a adsorção do benzopurpurin 4R (corante vermelho utilizado na indústria têxtil) com a bentonita sódica modificada quimicamente com cetiltrimetilamônio. A capacidade da adsorção foi influenciada pela concentração do corante e pela temperatura, onde a mesma variou de 109,89 a 153,84 mg/g com temperatura crescente de 20 a 60°C.

Koyuncu (2008) analisou a cinética de adsorção do composto orgânico 3 - hidroxibenzaldeído (utilizado na indústria farmacêutica) com amostras de bentonita na forma natural e ativada com solução de HCl 5M. As capacidades de troca catiônica (CTC) do mineral na forma natural e modificado foram 65 e 97 meq/100 g, respectivamente. A eficiência de adsorção do 3 - hidroxibenzaldeído foi maior com a bentonita ativada e a cinética seguiu os modelos de pseudo-primeira e segunda ordens.

Jiang *et al.* (2008) utilizaram bentonitas nas formas sódica e cálcica para removerem o composto químico violeta básico 14 de soluções aquosas. A adsorção foi estudada no que diz respeito ao tempo do contato, à concentração inicial, e à presença dos sais selecionados. Os dados experimentais foram representados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich e as capacidades máximas da adsorção obtidas para a bentonita-Na e a bentonita-Ca, foram respectivamente 147,9 e 100 mg/g com o modelo de Langmuir.

Eren e Afsin (2008) analisaram os efeitos da temperatura, do pH e da concentração iônica na adsorção do violeta de cristal (CV⁺) com amostras naturais de bentonitas e saturadas com Ni²⁺, Co²⁺ e Zn²⁺. As quantidades adsorvidas do cátion (CV⁺) no equilíbrio na temperatura ambiente foram 0,27, 0,37, 0,49 e 0,54 mmol/g, correspondendo a 108%, 148%, 196% e 216% da capacidade de troca catiônica da bentonita natural e saturada com Ni²⁺, Zn²⁺ e Co²⁺, respectivamente. A adsorção do orgânico nestas amostras é dependente do pH, onde o mesmo variou na faixa de 2,5 a 8,5. Os parâmetros termodinâmicos e o modelo de Langmuir mostraram que as amostras de bentonitas saturadas com os cátions divalentes são mais suscetíveis pela troca com o cátion CV⁺ do violeta de cristal.

Derramamento de óleo (bentonita, sepiolita, zeólita, vermiculita)

A poluição ambiental em leito de água causada pelos derramamentos de óleos oriundos da indústria petrolífera, tem aumentado cada vez mais. O desenvolvimento de novas técnicas e materiais alternativos tem sido pesquisado nos últimos anos, com o intuito de minimizar os impactos ambientais provocados por esses óleos, como por exemplo, o processo de sorção e materiais com excelentes propriedades físico-químicas de remoção. Diferentes tipos de sorventes (natural e sintético) de natureza orgânica e inorgânica têm sido estudados.

Rajakovic-Ognjanovic *et al.* (2008) analisaram a eficiência do processo de sorção de óleo tipo Galax Super 3 SAE 30, com sepiolita, zeólita e bentonita em sistema de batelada. Os resultados indicaram que a eficiência do processo depende da massa do sorvente, tempo de contato, temperatura e pH da água. A eficiência máxima de remoção pelos minerais foi obtida no tempo de 30 minutos, ficando a mesma em torno de 21,0%. Além do processo de adsorção física do óleo, ocorreu também o processo de quimisorção com a zeólita e a bentonita, e o mesmo aumentou com a temperatura acima de 80°C.

Ugarte *et al.* (2005 B) estudaram simultaneamente os processos de adsorção e dessorção de óleo combustível SAE 40 em leito de água, com vermiculita expandida e modificada com agente oleofilizante. As eficiências dos processos foram obtidas pelas medidas das concentrações iniciais e finais do óleo com diferentes tempos de contato. Os resultados indicaram que a vermiculita absorveu quantidade elevada de óleo, com eficiência de 98% e liberação de 90% de óleo incorporado, além de manter as propriedades do mineral para ser reutilizado em ciclos de adsorções posteriores.

Dessalinização (bentonita, sepiolita, vermiculita)

Técnicas como osmose reversa, destilação e eletrodialise são as mais conhecidas e empregadas na dessalinização de água do mar para consumo humano. No entanto, ainda não se conhece um meio rápido e economicamente viável para a solução deste problema cada vez mais grave em todo o mundo. Osmose reversa tem se mostrado muito útil, embora suas membranas de separação sejam caras e não tem longa durabilidade. Da mesma forma, a destilação e a eletrodialise são processos importantes, porém limitados, principalmente porque não se aplicam em concentração salina elevada, além de exigirem recursos onerosos (Tulou e Younus, 2005).

Em regiões com escassez de água potável, como o nordeste brasileiro, o uso de processos de dessalinização alternativos, menos onerosos, poderão ser aplicados no tratamento das águas de poços artesianos (água salobra). Como exemplo, Neto e Ugarte (2007) apresentaram uma técnica alternativa de uso da vermiculita expandida como meio filtrante de eletrólitos presente na água do mar. Para testar a eficiência do processo de dessalinização, foi utilizada água do mar com teores de sódio (11800 mg/L), cloreto (19000 mg/L) e sulfato (2800 mg/L), com colunas percoladas em dois sistemas (fluxo contínuo e batelada). Analisando os parâmetros, como, saturação, cinética, tempo mínimo de adsorção e eficiência, e determinando as melhores condições. Além disso, foram apontados meios alternativos para a utilização da vermiculita associados a outros sistemas de filtração e tratamento de águas salobras empregados atualmente. Os resultados de remoção mostraram uma competição iônica na seguinte ordem $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ com eficiência na faixa de 71 a 81% no tempo de equilíbrio de 1 hora. O mecanismo de remoção atuante para sódio foi difusão iônica e para os ânions deposição interlamelar.

Carretero *et al.* (2006) analisaram a eficiência do sistema pasta (sepiolita/celulose) de composição variada, na remoção de sais (NaCl , Na_2SO_4 e MgSO_4) de várias rochas utilizadas na fabricação de monumentos. Os resultados de remoção mostraram uma relação direta entre o sistema pasta com a solubilidade do sal e a porosidade da rocha, que pode interferir na resistência mecânica do material.

Suzuki *et al.* (2007) estudaram a alteração mineralógica da bentonita em água do mar, nas temperaturas de 60 e 90°C, para sua aplicação na remoção de Cs. A capacidade de troca catiônica do mineral diminuiu com o aumento do teor de magnésio formado em sua superfície, indicando ocorrer a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Análises térmica e termogravimétrica/diferencial (ATD - TGA) confirmaram a formação do hidróxido. Essa alteração no mineral afeta a capacidade sorção de Cs.

Tratamento de Efluentes Contendo Agrotóxicos e Pesticidas (carvão mineral)

O carvão mineral pode ser utilizado no tratamento de efluentes contendo pesticidas, como apresentado no estudo de Mezzari (2002), realizado com carvão mineral betuminoso, da Formação Bonito, estado de Santa Catarina. Nesse trabalho é discutido que os métodos convencionais de tratamento de água são

capazes de remover pesticida residual de baixa solubilidade; entretanto, para a remoção dos de alta solubilidade, há a necessidade de aplicação de métodos complementares, como a adsorção em carvões ativados ou naturais.

A capacidade de adsorção de um carvão ativado é normalmente atribuída ao seu volume interno de poros, dessa forma espera-se que um carvão contendo milhares de poros na faixa de tamanho do poluente a ser removido seja muito eficiente devido ao aumento do potencial de adsorção para tais condições. A composição química superficial das partículas de carvão também é importante, uma vez que a adsorção se procede pela transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido e/ou para seus poros, onde o soluto fica retido como consequência de interações com as partículas constitutivas do sólido.

Os resultados de caracterização mostraram que os carvões minerais apresentam quantidades de microporos de 3-8%, enquanto os carvões ativados têm cerca de 65-90% desses poros. Embora a quantidade de microporos seja desprezível, em sistemas contínuos de adsorção (ensaios em coluna de percolação), o carvão mineral apresentou 40% de eficiência na remoção de DQO, semelhante à amostra de carvão ativado. A regeneração do carvão mineral também deve ser considerada, pelo método da fotocatalise, o qual proporciona aumento na capacidade adsorptiva do carvão mineral, em 95%, certamente por aumento da área superficial.

Controle na Emissão de Gases Poluentes (calcário, magnesita, metacaulinita, zeólita)

O Tratado de Quioto tem como meta à redução de 5,2% das emissões gasosas, num prazo de cinco anos (2008-2012), em comparação aos índices de emissão de 1990. Dessa forma, a redução na emissão de gases poluentes, como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (NO₂) e hexafluoreto de enxofre (SF₆), além dos perfluorcarbonos (PFCS) e hidrofluorcarbonos (HFCS) é de extrema importância para a redução dos impactos desses gases ao meio ambiente, especialmente porque alguns deles são classificados como gases de efeito estufa, com forte influência na manutenção da temperatura da atmosfera.

Em estudo desenvolvido por Lima *et al.* (2007), diversas tecnologias estão sendo estudadas para a separação e purificação desses gases, dentre essas, absorção com alcanolaminas, adsorção por PSA, zeólitas, criogenia e separação por membranas. As zeólitas com maior eficiência nessa aplicação são as do tipo X

e Y e mordenita (Harben, 2002). Coelho (2005) também apresenta algumas alternativas de usos de outros minerais industriais no tratamento desses gases. Os exemplos serão descritos a seguir.

A indústria cimenteira é considerada uma das grandes contribuintes na emissão desses gases para a atmosfera, especialmente o dióxido de carbono (CO_2) durante a fabricação do clínquer. A adição de metacaulinita a temperaturas menores que a exigida no processo convencional de obtenção do clínquer, apresenta as vantagens de diminuição sensível na emissão de CO_2 , no consumo de energia e nos custos de produção e ambientais, além de melhorar as propriedades de resistência do concreto, contribuindo para a sustentabilidade da construção civil no futuro. Por conta deste cenário de produção mais limpa na indústria cimenteira brasileira, constata-se um aumento de 20% nas exportações de clínquer, para os Estados Unidos e Canadá (Coelho, 2005).

Outro exemplo da grande emissão de gases à atmosfera é o da indústria do alumínio. O processo produtivo do alumínio é, dentre os processos industriais, o que mais demanda por energia – cerca de 14 kWh/t e para tal suprimento há a necessidade de energias alternativas como a proveniente de usinas termoeletricas, grandes emissoras de gases, especialmente, CO e CO_2 . Sabe-se, ainda, que nessa cadeia produtiva, o processo Bayer, que transforma a gibbsita em alumina, tem como rejeito a lama vermelha, altamente alcalina e de descarte que demanda técnicas especiais para a não contaminação de solos e lençóis freáticos. Entretanto, já existem pesquisas que mostram a aplicação da lama vermelha no abatimento dos gases gerados nas usinas termoeletricas, durante o processo de produção de energia.

Lima *et al.* (2007) avaliaram a capacidade de adsorção de CO_2 em zeólitas 13X, em função da temperatura, por meio da avaliação do parâmetro termodinâmico entalpia (H) e das isotermas de Langmuir. A habilidade das zeólitas na adsorção seletiva de CO_2 tem sido estudada por diversos pesquisadores, como uma das alternativas mais limpas e econômicas de recuperação deste gás. Por apresentar elevada área superficial (544 m^2/g) e grande volume total de poros (0,353 cm^3/g), a zeólita estudada mostrou-se eficiente na adsorção de CO_2 , tendo sua eficiência diminuída em função do aumento da temperatura, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Adsorção de CO₂ em zeólita 13X em função da temperatura (Lima *et al.*, 2007)

Temperatura (°C)	Capacidade de adsorção (g CO ₂ /100g zeólita)
25	10,38
55	5,55
85	2,16

A chuva ácida também é uma consequência séria da emissão de gases para a atmosfera. As emissões de SO₂ se constituem na maior preocupação nesse processo, pois são as reações entre as descargas atmosféricas e as moléculas desse gás que produzem H₂SO₄, que precipita em forma de chuva ácida. Entretanto, pode-se fazer uso do calcário, como reagente alcalino, no processo de dessulfurização desses efluentes gasosos, que ainda gera, como sub-produto, o gesso sintético. Segundo Coelho (2005), duas oportunidades de mercado surgem a partir deste cenário: a primeira é o crescimento da demanda por metacaulinita, à medida que todas as empresas sejam obrigadas a adaptar suas instalações para atendimento aos novos regulamentos ambientais de emissões gasosas; a segunda é o crescimento na oferta de gesso sintético industrial. Somente nos Estados Unidos é prevista uma produção de 5 milhões de t/ano de gesso sintético comercial proveniente da desulfurização, que equivale a mais de três vezes a produção brasileira, que em 2006 atingiu 1,75 milhões de t (Sobrinho *et al.*, 2007).

A magnesita é outro mineral que pode ser utilizada no tratamento de gases poluentes, contendo SO₂ (Harben, 2002). Após calcinação da magnesita a temperaturas na faixa de 600-1.000°C, obtém-se o MgO, conhecido como magnésia cáustica calcinada, que tem como característica principal os elevados valores de área específica (1-250 m²/g), que evidencia as suas propriedades químicas e eletroquímicas. Assim, o material é aplicado na absorção do SO₂ presente em efluentes gasosos.

Tratamento de Drenagem Ácida de Minas (DAM) (turfa, zeólitas)

Os principais impactos ambientais resultantes da lavra e beneficiamento do carvão mineral são provenientes da disposição de resíduos sólidos estéreis e rejeitos, constituídos por materiais carbonosos, pirita e argilominerais, depositados em áreas próximas ao local de mineração. Estes estéreis e rejeitos,

ricos em sulfetos de ferro, oxidam-se em presença de ar, água e sob a ação de bactérias *Thiobacillus Ferroxidans*, desencadeando o processo de acidificação de drenagens e a dissolução de metais (Fungaro, 2005), originando a drenagem ácida de mina (DAM). A estimativa de produção de efluentes ácidos é da ordem de 1,5 m³ de ácido/t lavrada, contendo íons metálicos dissolvidos, tais como As, Al, Cr, Cd, Cu, Mn, Mg, Ni, Pb, Zn, etc, que podem estar presentes em composições e concentrações que dependem de condições geológicas específicas.

A utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão (filtro de mangas e ciclones) de termoeletrônica é uma tecnologia que oferece consideráveis vantagens em termos econômicos, técnicos e de desempenho ambiental. (Fungaro 2005), sintetizou dois materiais zeolíticos, ZM (cinzas do filtro de mangas) e ZC (cinzas do ciclone), que apresentaram teores de SiO₂ + Al₂O₃ na faixa de 65-70%. Após o tratamento hidrotérmico das cinzas de carvão formou-se a zeólita NaP1 com traços de hidroxissodalita, contendo também quartzo e mulita. Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) foram de 176,9 meq 100 g⁻¹ para a ZM e 138,1 meq 100 g⁻¹ para ZC, enquanto que a zeólita sintética comercial NaP1, apresenta uma CTC de 500 meq 100 g⁻¹.

Os resultados de redução de concentração dos íons metálicos após o tratamento com as zeólitas para as amostras de água ácida de mina; foram na faixa de 70-99%, para água ácida da pilha de rejeitos foram alcançadas remoções na faixa de 6-69%. O material zeolítico impregnado com os íons metálicos apresenta a vantagem de poder ser descartado em aterro comum, como resíduos das classes II ou III, conforme as normas ABNT-NBR 10005 e 10006, já que as forças responsáveis pela adsorção impedem a lixiviação dos íons metálicos no lençol freático ou em águas superficiais da área.

A turfa também foi estudada por Santos *et al.* (2001), no tratamento de um efluente oriundo de drenagem ácida de uma mineração de carvão localizada no município de Forquilha-SC, o qual foi utilizado para testes de adsorção de metais pesados. Testes de composição química do efluente indicaram a presença de vários metais pesados (cobre, ferro, manganês e zinco), com alguns deles ocorrendo em concentrações superiores às permitidas pelo CONAMA.

Os resultados obtidos mostraram que: i) no tempo de contato de 60 minutos, a remoção dos cátions foi verificada pela variação no pH da solução (de 2,49 para 2,34), que indica ter havido uma troca entre os íons H⁺ existentes na interface turfa/solução e os cátions metálicos existentes na solução; ii) Entre os tempos 60 e 120 minutos, houve estabilização tanto da remoção dos cátions

quanto do pH da solução, indicando que houve saturação do adsorvente; iii) Entre 120 e 180 minutos, houve dessorção de Zn^{2+} e Mn^{2+} , provavelmente deslocados por Cu^{2+} . O pH caiu de 2,36 para 2,30 indicando que a troca entre H^+ e cátions metálicos ocorreu provavelmente em pequena extensão; iv) Independentemente do tempo de contato turfa/efluente, é possível identificar a seguinte ordem de afinidade pelo adsorvente: $Cu^{2+} \gg Fe^{2+} \gg Zn^{2+} > Mn^{2+}$. Esta seqüência poderia ser explicada em termos do maior ou menor caráter covalente das interações entre os referidos cátions (ácidos de Lewis) e respectivos ligantes (bases de Lewis) existentes na interface turfa/solução (principalmente oxigênio presente nos grupos funcionais polares).

Outras Aplicações

Tratamento de rejeitos radioativos (zeólita)

As zeólitas apresentam excelente resistência a altas dosagens de radiação; essa propriedade, aliada à alta seletividade na troca de íons, permite que esses minerais sejam utilizados na remoção de isótopos perigosos, como Sr^{90} e Cs^{137} presentes em concentrações muito baixas ($1\mu g/L$), mesmo na presença de outros íons (Harben, 2002).

Inseticidas (diatomita)

A forma irregular das partículas de diatomita, com contornos pontiagudos microscópicos, associada às propriedades de sorção, pode ser utilizada na produção de inseticidas. A aspersão de micropartículas de diatomita sobre lavouras ou focos de insetos tem o objetivo de recobrir a superfície dos insetos e causar pequenos cortes na camada oleosa protetora dessa superfície; os cortes permitem que os fluidos corporais dos insetos sejam absorvidos pela diatomita, causando a morte por desidratação (Harben, 2002).

Descoramento de óleos vegetais e minerais (atapulgita, sepiolita)

As argilas industriais fibrosas, principalmente, sepiolita e atapulgita podem ser utilizadas como meio filtrante no descoramento de óleos minerais, vegetais, cera de carnaúba e sebo animal onde a adsorção não é tão importante. Os compostos corantes são moléculas grandes e não conseguem penetrar nos canais e poros das argilas e com isso são retidas no mineral durante o processo de filtração (Sabah, 2007; e Sabah *et al.*, 2007, Luz *et al.*, 1988).

No processo de descoramento de óleos minerais, as argilas são empregadas na forma de grânulos e ativadas com ácido sulfúrico, em temperaturas entre 250 e 450°C. O óleo percola nas colunas recheiadas com mineral até atingir o nível determinado, em seguida o mineral é lavado com nafta e aquecido a 600°C para liberação da matéria orgânica e a reutilização do mesmo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., MALANDRINO, M., MENTASTI, E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, vol. 38, p. 227-236.
- ARFAOUI, S., FRINI-SRASRA, N., SRASRA, E. (2008). Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination*, vol. 222, p. 474-481
- ALKAN, M., DOGAN, M., TURHAN, Y., DEMIRBAS, O., TURAN, P. (2008). Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, vol. 139, p. 213-223.
- BATISTA, A P. S. *et al.* (2007). Efeito do tratamento químico na remoção de cromo (III) por turfas. *Anais da 30ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP.*
- COVELO, E. F., VEGA, F. A., ANDRADE, M. L. (2007). Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils I. Selectivity sequences. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, p. 852-861.
- CARRETERO, M. I., BERNABÉ, J. M., GALÁN, E. (2006). Application of sepiolite-cellulose pastes for the removal of salts from building stones. *Applied Clay Science*, vol. 33, p. 43-51.
- COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. (2007). Argilas Especiais: O que são, Caracterização e Propriedades. *Química Nova*, vol. 30. nº. 1. p. 146-152.
- COELHO, J. M. (2005). A influência dos novos padrões ambientais no mercado de minerais industriais. *Revista Comciência*, acesso 20/03/08, <http://www.comciencia.br/reportagens/2005/11/12.shtml>.

- CHEGROUCHE, S. e BENSMAILI, A. (2002). Removal of Ga (III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. *Water Research*, vol. 36, p. 2898-2904.
- DEMIRBAS, O., ALKAN, M., DOGAN, M., TURHAN, Y., NAMLI, H., TURAN, P. (2007). Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, p. 650-656.
- EREN, E. e AFSIN, B. (2008). Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces. *Dyes and Pigments*, vol. 76, p. 220-225.
- FALCÃO, G. e PAIVA, P. R. P. (2005). Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de sulfato de amônia. Anais da XIII Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT, CDRom.
- FONSECA, M. G., OLIVEIRA, M. M., ARAKAKI, L. N.H. (2006). Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*, vol. B137, p. 288-292.
- FRANÇA, S. C. A e ARRUDA, G. M. (2006). Utilização de Vermiculita como Adsorvente de Metais Pesados. VIII Jornada Argentina de Tratamiento de Minerales. San Juan, Argentina.
- FRANÇA, S. C. A., UGARTE, J. F. O, ARRUDA, G. M. (2005). Vermiculite Utilization on Treatment of Water Contaminated With Organic Compounds In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Rio de Janeiro.
- FRANCHI, J. G. (2004). A utilização de turfas como adsorvente de metais pesados: o exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbos e metais associados. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 187p.
- FRANCHI, J. G., SÍGOLO, J. B., LIMA, J. R. B. (2003). Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineradas: metodologia para avaliação laboratorial. *Revista brasileira de geociências*, vol. 33, p. 255.
- FUNGARO, D. A. (2005). Tratamento de DAM utiliza zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. *Revista Meio Filtrante*, www.meiofiltrante.com.

- GOK, O., OZCAN, A. S., OZCAN, A. (2008). Adsorption kinetics of naphthalene onto organo-sepiolita from aqueous solutions. *Desalination*, vol. 220, p. 96-107.
- HARBEN, P. W. (2002). Diatomite. In: *The Industrial minerals handbook: a guide to markets, specification and prices*. 4th Ed., Indmin, UK, p. 118-122.
- HARBEN, P. W. (2002). Zeolites. In: *The Industrial minerals handbook: a guide to markets, specification and prices*. 4th Ed., Indmin, UK, p. 374-379.
- JIANG, Y. X., XU, H. J., LIANG, D. W., TONG, Z. F. (2008). Adsorption of Basic Violet 14 from aqueous solution on bentonite. *C. R. Chimie*, vol. 11, p. 125- 129.
- KOYUNCU, H. (2008). Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite. *Applied Clay Science*, vol. 38, p. 279–287.
- LIMA, Y. S., GUIMARÃES, P. R. B., CARVALHO, L. S., FAGUNDES, R. C., SILVA, A. G. e LISBOA, D. O. (2007). Estudo da capacidade de adsorção de CO₂ em zeólita 13X para a separação de gases industriais. In: *Anais do 4^o PDPETRO*, Campinas-SP.
- LUZ, A. B., ALMEIDA, L. S. M. e RAMOS, L. T. S. (1988). Estudos tecnológicos para aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI. *Série Tecnologia Mineral/DNPM*, nº 42, vol. 27, Rio de Janeiro, 43p.
- MELAMED, R., PEDRO, H. H. B., LUZ, A. B. (2006). Efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents. *Science of the Total Environment*, vol. 368, p. 403 - 406.
- MELAMED, R., PEDRO, H. H. B., LUZ, A. B. (2002). Eficiência de Minerais Industriais na Sorção de Metais Pesados. In: *XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. p. 547-553, Recife.
- MEAZZARI, I. A (2002). Utilização de carvões adsorventes para tratamento de efluentes contendo pesticidas. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 117p.

- MONTE, M. B. M., DUARTE, A. C. P., LUZ, A. B. (2002). Effect of chemistry modification of stilbite zeolite on removing heavy metals from waste waters. In: 12th International Clay Conference 2001: a Clay Odyssey and 3rd International Symposium on Activated Clay, Rio de Janeiro.
- NETO, R. P. C. e UGARTE, J. F. O. (2007). Utilização de Vermiculita em Sistema Dessalinizador com Colunas Percoladas. XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM.
- OZDEMIR, O., CINAR, M., SABAH, E., ARSLAN, F., CELIK, M. S. (2007). Adsorption of anionic surfactants onto sepiolita. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, p. 625-632.
- PANUCCIO, M. R., SORGONA, A., RIZZO, M., CACCO, G. (2007). Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *Journal of Environmental Management*, doi:10.1016/j.jenvman.10.005.
- PEDRO, H. H. B. e MELAMED, R. (2002). Eficiência de minerais industriais na imobilização de metais pesados. Anais da X Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT., CDRom.
- PETRONI, S. L.G. e PIRES, M.A F. (2000). Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. *Química Nova*, vol. 23, nº 4.
- RAJAKOVIC-OGNJANOVIC, V., ALEKSIC, G., RAJAKOVIC, Lj. (2008). Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154 p. 558-563.
- REZENDE, M. M., SILVA, L. R., CANO, T. M. (2006). Sumário Mineral, DNPM.
- SANTOS, A. C. V. e MASINI, J. C. (2007). Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science*, vol. 37, p. 167-174.
- SANCHEZ-MARTIN, M. J., DORADO, M. C., HOYO, C., RODRIGUEZ-CRUZ, M.S. (2008). Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, p. 115-123.

- SABAH, E. (2007). Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-*a* adsorption by acid-activated sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 310, p. 1-7.
- SABAH, E., CINAR, M., CELIK, M.S. (2007). Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*, vol. 100, p. 1661-1668.
- SANTOS, M. D. C., MENEZES, C. T. B., LEAL, L. S. Filho (2001). Uso de turfa na remoção de metais de um efluente ácido. *Anais do VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology e XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, MCT/CETEM*, vol. 3, Rio de Janeiro, RJ, p. 449-454.
- SOARES, J. L. (1998). Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. *Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina*, 84p.
- SOBRINHO, A. C. P. L., AMARAL, A. J. R., DANTAS, J. O. C. (2007). Gipsita. In: *Sumário Mineral, DNPM*.
- SUZUKI, S., M., SAZARASHI, AKIMOTO, T., HAGINUMA, M., SUZUKI, K. (2007). A study of the mineralogical alteration of bentonite in saline water. *Applied Clay Science* doi: 10.1016/j.clay.2007.11.003
- TABAK, A., EREN, E., AFSIN, B., CAGLAR, E. (2008). Determination of Adsorptive Properties of a Turkish Sepiolite for Removal of Reactive Blue 15 Anionic dyes from Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, April, PubMed ID: 18534746, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.062.
- TULOU, K. e YOUNOS, T. (2005). *Overview of Desalination Techniques; Universities Council on Water Resources*, p.1-7.
- VELHO, J. L. (2005 A). *Mineralogia Industrial Princípios e aplicações*, 1ª Ed. Editora Lidel. Cap. 9, p. 89-95.
- VELHO, J. L. (2005 B). *Mineralogia Industrial Princípios e aplicações*, 1ª Ed. Editora Lidel. Cap. 47, p. 369-373.

- LAZAREVIC, S., JANKOVIC-CASTVAN, I., JOVANOVIC, D., MILONJIC, S., JANACKOVIC, D., PETROVIC, R. (2007). Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science* Vol. 37, p. 47-57.
- KARAHAN, S., YURDAKOÇ, M., SEKI, Y., YURDAKOÇ, K. (2006). Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 293, p. 36-42.
- ZHAO, D. L., FENG, S. J., CHEN, C. L., CHEN, S. H., XU, D., WANG, X. K. (2007). Adsorption of thorium (IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature, *Applied Clay Science*. doi:10.1016/j.clay. 09.012.
- UGARTE, J. F. O. e MONTE, M. B. M. (2005). Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Cobre em Solução. In: XLV Congresso Brasileiro de Química, Belém – Pa.
- UGARTE, J. F. O., MONTE, M. B. M., MIDDEA, A. (2005 B). Adsorção e Dessorção de Óleo em Vermiculita. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa - ENTMME, Natal - RN.
- UGARTE, J. F. O., FRANÇA, S. C. A., Sampaio, J. A. (2005 A). Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, 1ª Ed. Editora CETEM/MCT, Cap. 32, p. 677- 698.
- ZOHRA, B., AICHA, K., FATIMA, S., NOURREDINE, B., ZOUBIR, D. (2008). Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal*, vol. 136, p. 295-305.