



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ESMECTITA BRASGEL
VISANDO SEU USO NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE METAIS
PESADOS (Cd, Ni e Cd/Ni)**

PATRÍCIA NOEMIA MOTA DE VASCONCELOS

CAMPINA GRANDE - PB
2013

PATRÍCIA NOEMIA MOTA DE VASCONCELOS

**MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ESMECTITA BRASGEL
VISANDO SEU USO NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS (Cd,
Ni e Cd/Ni)**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE – PB
2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

V331m Vasconcelos, Patrícia Noemia Mota de.
Modificação e caracterização de argila esmectita brasgel visando seu uso no processo de remoção de metais pesados (Cd, Ni e Cd/Ni) / Patrícia Noemia Mota de Vasconcelos. -- 2013.
108 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".
Referências.

1. Argila Brasgel. 2. Modificação Térmica e Ácida. 3. Metais Pesados (Cádmio e Níquel). 4. Adsorção em Banho Finito. 5. Isotermas. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.


CDU 666.325(043)

PATRÍCIA NOEMIA MOTA DE VASCONCELOS

**MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ESMECTITA BRASGEL
VISANDO SEU USO NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS
(Cd, Ni e Cd/Ni)**

TESE APROVADA EM: 23 / 08 / 2013

EXAMINADORES:



Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora (UAEQ/UFCG)



Profª. Drª. Marta Ligia Pereira da Silva
Examinadora Externa




Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi
Examinador Externo



Prof. Dr. Hervé Michel Laborde
Examinador Interno



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Examinador Interno



Prof. Dr. Luis Gonzaga S. Vasconcelos
Examinador Interno

CAMPINA GRANDE – PB
2013

A Deus em primeiro lugar e a minha família que esteve presente em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus, sem ele não estaríamos aqui.

Aos meus pais, Gilda Mota e Aluisio Cabral, aos meus irmãos, Fernando, Leonardo e Adegildes, que sempre me incentivaram e me apoiaram, sem eles eu não seria o que sou hoje. A minha cunhada Kátia Iro, por todo seu apoio. Ao meu marido Roberto por toda compreensão e cumplicidade.

A Solange Freire pelas palavras de conforto nos momentos mais difíceis.

A Karol por toda ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

Aos coordenadores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Romildo Brito e Luis Vasconcelos.

A Maricé por toda ajuda prestada.

A André Fiquene por toda atenção e ajuda.

A todos os meus amigos que compõe o LABNOV, em especial a Paulo, Vanderlei, Wellington, Maria Augusta, Marcílio e Aline.

A Marta Lúcia por sempre acreditar e incentivar a conclusão da pesquisa.

A Abílio da FUNMINERAL pelas análises de cádmio e níquel (absorção atômica).

Em especial quero agradecer a minha orientadora a Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues por toda confiança, amizade, dedicação e principalmente por ela ter sido a responsável por eu estar conquistando mais essa vitória. Serei eternamente grata.

**“A vitória pertence ao mais perseverante.”
Napoleão Bonaparte**

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO DOUTORADO

VASCONCELOS, P. N. M.; LIMA, W. S.; SILVA, M. L. P.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Gray Clay. **American Journal of Analytical Chemistry**, 2013. (Aceito).

VASCONCELOS, P. N. M. de; SILVA, M. L. P. da; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M.; BRITO, A. L. F. de. Remoção de zinco em efluente líquido usando argila esmectítica como adsorvente de zinco. **Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2013. (Aceito).

VASCONCELOS, P. N. M. SILVA, M. M. da; SOUSA, A. K. F. de; RODRIGUES, M. G. F. Modification in Brasgel Clay, Paraíba, Brasil: Acid Activation. In: CONFERENCE CLAY, 15., 2013, Rio de Janeiro, RJ.

VASCONCELOS, P. N. M. SILVA, M. M. da; SOUSA, A. K. F. de. RODRIGUES, M. G. F. Modified clays: Influence of previous thermal treatment. In: CONFERENCE CLAY, 15., 2013, Rio de Janeiro, RJ.

SILVA, M. M.; SOUSA, A. K. F.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. Ativação química das propriedades da argila brasgel 'in natura' utilizando ataque ácido (ácido sulfúrico). In: CONGRESSO QUÍMICO DO BRASIL, 2., 2012. Natal, 2012.

SILVA, M. M. da; VASCONCELOS, P. N. M.; SOUSA, A. K. F. de; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. Modificação térmica da argila Brasgel para remoção de contaminantes de efluentes. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 9., / SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO SOBRE ADSORÇÃO, 1., 2012, Recife, Pernambuco.

SOUSA, A. K. F. de; VASCONCELOS, P. N. M. de; LIMA, W. S.; SILVA, M. M. da; RODRIGUES, M. G. F. Influência do tempo de reação na ativação ácida da argila Brasgel visando seu uso como catalisador. In: ENCONTRO NORTE, NORDESTE E CENTRO-OESTE DE CATÁLISE, 9., 2012, Maceió, Alagoas.

SOUSA, A. K. F. de; VASCONCELOS, P. N. M. de; LIMA, W. S.; SILVA, M. M. da; RODRIGUES, M. G. F. Influência do tempo de reação na ativação ácida da argila Brasgel visando seu uso como catalisador. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 55., 2011, Porto de Galinhas, PE, 2011.

RESUMO

O processo de adsorção pode ser efetivamente usado na remoção de metais pesados de efluentes. O uso de materiais de baixo custo como adsorventes aumenta a vantagem competitiva do processo. Este trabalho foi realizado em duas etapas, para a primeira etapa foram realizadas modificações tanto ácida (HCl) quanto térmica (100, 200, 300, 400 e 500 °C), na argila Brasgel natural. A segunda etapa foi o estudo da remoção em sistema simples (cádmio ou níquel) e em sistema binário (cádmio e níquel) pela argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500 °C. Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com três (3) repetições no ponto central analisando as duas variáveis de entrada concentração inicial de metais pesados (10, 30 e 50 mg.L⁻¹) e pH (3, 4 e 5). Foram desenvolvidos estudos de equilíbrio e cinético. Aos dados obtidos (isotermas de equilíbrio) foram aplicados modelos de Langmuir e Freundlich. As argilas Brasgel natural e modificada termicamente a 500 °C foram caracterizadas por diversas técnicas. Os resultados das análises de Difração de Raios X (DRX) e Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) comprovaram que a argila Brasgel natural tem como argilomineral predominante a esmectita e ainda misturas de caulinita e quartzo. A ativação térmica conduziu a algumas modificações, tais como modificação estrutural, verificada por meio de DRX e redução no valor da área superficial específica. Com base na análise dos resultados deste trabalho, pode-se concluir que a ativação ácida alterou parcialmente a estrutura da argila Brasgel, conforme foi verificado por DRX. Importantes aumentos das áreas superficiais específicas foram observados tornando a argila Brasgel ativada, um adsorvente promissor. Os resultados finais após os ensaios de remoção de metais pesados (Cd^{2+} ou Ni^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}) mostraram que, de forma geral, a argila Brasgel natural apresentou maior eficiência na remoção de metais pesados, quando comparada a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C. O melhor ajuste obtido tanto para argila Brasgel natural quanto modificada foi o modelo de Langmuir. Para todos os sistemas estudados, o modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem se ajustaram aos dados experimentais.

Palavras-chave: Argila Brasgel. Modificação Térmica e Ácida. Metais Pesados (cádmio e níquel). Adsorção em Banho Finito. Isotermas.

ABSTRACT

The adsorption process can be effectively used in removing heavy metals from wastewater. The use of low cost materials as adsorbents increases the competitive advantage in the process. This work was carried out in two stages, the first stage for changes were made both acid (HCl) as thermals (100, 200, 300, 400 and 500 ° C). The second step, the removal in single system (or nickel cadmium) and binary (cadmium and nickel) by Clay Brasgel natural and thermally modified at 500 °C. We used a 2² factorial design with three (3) repetitions at the midpoint analyzing the two input variables initial concentration of heavy metals (10, 30 and 50 mg.L⁻¹), pH (3, 4 and 5). Studies were conducted equilibrium and kinetic. The data obtained (equilibrium isotherms) were applied Langmuir and Freundlich. The clay Brasgel natural and modified heat at 500 °C were characterized by various techniques. The results of the analysis of X-Ray Diffraction (XRD) and spectrophotometry Energy Dispersive X-Ray (EDX) confirmed that clay has natural Brasgel as the predominant clay mineral smectite and even mixtures of kaolinite and quartz. The thermal activation led to some modifications, such as structural modification, verified by X-ray Diffraction (XRD) and reduction in the value of the specific surface area. Based on the results of this study, it can be concluded that the acid activation partially altered Brasgel clay structure, as verified by XRD. Significant increases in specific surface areas were observed making Brasgel clay a promising adsorbent. The final results after the tests of removing heavy metals (Cd²⁺ or Ni²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺) showed that, generally, the clay Brasgel natural highest efficiency in removing heavy metals when compared to clay Brasgel thermally modified to 500 °C. The data obtained for natural and modified clay Brasgel thermally 500 °C were applied Langmuir and Freundlich models, and the best fit obtained for both clay Brasgel natural with the modified Langmuir model. For all systems studied, the kinetic model of adsorption pseudo-second-order were fitted to the experimental data.

Keywords: Clay Brasgel. Thermal and Acidic Modification. Heavy Metals (cadmium and nickel). Adsorption in Finite Bath. isotherms.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1: Classificação dos argilominerais.....	24
Figura 1: Representação do agrupamento das folhas nos argilominerais: a) Folha tetraédrica; b) Folha octaédrica.....	23
Figura 2: Diagrama esquemático da estrutura da esmectita.....	25
Figura 3: Ciclo Hidrológico.....	30
Figura 4: Distribuição da água no mundo.....	31
Figura 5: Tipos de isotermas.....	40
Figura 6: Etapas das atividades desenvolvidas neste estudo.....	54
Figura 7: Equipamento utilizado nos ensaios de banho finito.....	61
Figura 8: Difratoograma de Raios X da argila Brasgel natural.....	64
Figura 9: Isoterma de adsorção de Nitrogênio da argila Brasgel natural.....	67
Figura 10: Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Brasgel natural.....	68
Figura 11: Difratoogramas de Raios X das argilas Brasgel ativadas com ácido clorídrico a temperatura de 80 °C: (a) 30 minutos; (b) 1 hora; (c) 2 horas; (d) 3 horas.....	69
Figura 12: Difratoograma da argila Brasgel natural.....	72
Figura 13: Difratoograma da argila Brasgel ativada termicamente a 100 °C.....	72
Figura 14: Difratoograma da argila Brasgel ativada termicamente a 200 °C.....	73
Figura 15: Difratoograma da argila Brasgel ativada termicamente a 300 °C.....	73
Figura 16: Difratoograma da argila Brasgel ativada termicamente a 400 °C.....	74
Figura 17: Difratoograma da argila Brasgel ativada termicamente a 500 °C.....	74
Figura 18: Adsorção Física de Nitrogênio da argila Brasgel modificada termicamente: (a) (100 °C; (b) 200 °C; (c) 300 °C; (d) 400 °C; (e) 500 °C).....	78
Figura 19: Isoterma de adsorção de cádmio para a argila Brasgel natural.....	87
Figura 20: Regressão linear da isoterma de adsorção de cádmio para a argila Brasgel natural: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.....	87
Figura 21: Isoterma de adsorção de níquel para a argila Brasgel natural.....	89
Figura 22: Regressão linear da isoterma de adsorção de níquel para a argila Brasgel natural: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.....	90
Figura 23: Isoterma de adsorção de cádmio para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.....	92
Figura 24: Regressão linear da isoterma de adsorção de cádmio para a argila Brasgel modificada termicamente: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.....	92
Figura 25: Isoterma de adsorção de níquel para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.....	94
Figura 26: Regressão linear da isoterma de adsorção de níquel para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.....	94
Figura 27: Cinética de adsorção a) cádmio e b) níquel pela argila Brasgel natural.....	96
Figura 28: Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem a) sistema argila Brasgel natural/cádmio e b) argila Brasgel natural/níquel.....	97

Figura 29: Cinética de adsorção a) cádmio e b) níquel pela argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.	98
Figura 30: Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem a) sistema argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C/cádmio e b) argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C/níquel.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 , para o cádmio.	59
Tabela 2: Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central, para o cádmio.....	60
Tabela 3: Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 , para o níquel.	60
Tabela 4: Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central, para o níquel.	60
Tabela 5: Composição química da argila Brasgel natural.	65
Tabela 6: Capacidade de troca catiônica da argila Brasgel natural.	66
Tabela 7: Propriedades texturais da argila Brasgel natural.	66
Tabela 8: Composição química da argila Brasgel natural e após ativação ácida (HCl) a 80 °C.....	70
Tabela 9: Propriedades texturais da argila Brasgel: natural e após ativação ácida.	71
Tabela 10: Propriedades texturais das amostras após ativação térmica.	76
Tabela 11: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para a argila Brasgel natural para o sistema de remoção simples (Cd e Ni).....	79
Tabela 12: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para o sistema de remoção binário (Cd/Ni) pela argila Brasgel natural.	81
Tabela 13: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para a argila Brasgel modificada termicamente a 500°C para o sistema de remoção simples (Cd e Ni).	83
Tabela 14: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C para o sistema de remoção binário (Cd/Ni).....	84
Tabela 15: Resultados de remoção de cádmio do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.	86
Tabela 16: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.	88
Tabela 17: Resultados de remoção de níquel do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.	89
Tabela 18: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.	90
Tabela 19: Resultados de remoção de cádmio do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.	91
Tabela 20: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.	93
Tabela 21: Resultados de remoção de níquel do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.	93
Tabela 22: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.	95
Tabela 23: Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação para a adsorção sobre a argila Brasgel natural.	97

Tabela 24: Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação para a adsorção sobre a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C..... 99

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

AIPEA	Associação Internacional para o Estudo de Argilas
Al ³⁺	Alumínio
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATD/TG	Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BUN	Bentonit União Nordeste
C_e	Concentração de Solute na Fase Líquida em Equilíbrio com a Fase Sólida
C_{eq}	Concentração no Equilíbrio
C_o	Concentração Inicial
C	Concentração Final
°C	Grau Celsius
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
Cd ²⁺	Íon Cádmio
Cd(NO ₃) ₂	Nitrato de Cádmio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr ³⁺	Íon Cromo (III)
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDX	Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Fe ²⁺	Íon Ferro (II)
Fe ³⁺	Íon Ferro (III)
FRX	Fluorescência de Raios X
g	Gramas
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
h	Hora
HCl	Ácido clorídrico
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
k	Constante de Freundlich
K_d	Constante de Dissociação Efetiva.
k_2	Constante de Velocidade de Segunda Ordem
K_L	Fator de Separação Adimensional de Langmuir
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LMPSol	Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos
m	Massa de Adsorvente
m ²	Metros quadrados
m ² /g	Metros quadrados por grama
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
mg.L ⁻¹	Miligrama por litro
mg/g	Miligrama por grama

mg/kg	Miligrama por quilograma
Mg ²⁺	Íon Magnésio
min	Minutos
mL	Mililitro
Mn ²⁺	Íon Manganês
<i>n</i>	Constante da Equação de Freundlich
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira de Referência
Ni	Níquel
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato de Níquel hexahidratado
nm	Nanometro
q _{eq}	Quantidade de Solute Adsorvido por Unidade de Massa
<i>q_m</i>	Capacidade Máxima do Adsorvente
Pb ²⁺	Íon Chumbo (II)
pH	Potencial Hidrogeniônico ou Potencial de Hidrogênio
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
ppm	Partes por milhão
PVC	Plásticos de Cloreto de Polivinil
q _t	Quantidade de Zn Adsorvida em Qualquer Tempo
rpm	Rotação por minuto
R ²	Coefficiente de correlação
t	Tempo
TG	Termogravimetria ou Termogravimétrica
UAEMA	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
<i>V</i>	Volume de Solução
Zn ²⁺	Íon Zinco
ZnS	Sulfeto de zinco
%	Porcentagem
%Rem	Porcentagem de Remoção Útil.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Problemática da pesquisa.....	18
1.2 Justificativa.....	19
1.3 Objetivos.....	20
1.3.1 <i>Objetivo geral</i>	20
1.3.2 <i>Objetivos específicos</i>	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Argilas.....	22
2.2 Características estruturais das argilas.....	23
2.3 Argilas esmectitas.....	24
2.4 Argilas modificadas.....	26
2.4.1 <i>Ativação térmica (modificação física)</i>	26
2.4.2 <i>Ativação ácida (modificação química)</i>	28
2.5 Água.....	30
2.6 Efluentes industriais.....	32
2.7 Metais pesados.....	33
2.7.2 <i>Níquel</i>	37
2.8 Adsorção.....	39
2.8.1 <i>Isoterma de Freundlich</i>	41
2.8.2 <i>Isoterma de Langmuir</i>	42
2.9 Importância do uso das argilas no processo de remoção de metais pesados.....	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Materiais utilizados.....	53
3.2 Metodologia.....	53
3.3 Argilas modificadas.....	55
3.3.1 <i>Ativação térmica</i>	55
3.3.2 <i>Ativação ácida</i>	55
3.4 Caracterização.....	56
3.5 Preparação dos efluentes sintéticos.....	58
3.6 Planejamento experimental.....	58
3.7 Realização de ensaios em sistema de banho finito.....	61
3.8 Determinação da quantidade de metal (Cd, Ni, Cd/Ni).....	62
3.9 Isoterma de equilíbrio para a argila em sistemas de banho finito.....	62
3.10 Teste cinético para a argila em sistemas de banho finito.....	63
4 RESULTADOS	64
4.1 Resultados de caracterização da argila brasgel natural.....	64
4.1.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	64
4.1.2 <i>Análise Química por Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)</i>	65
4.1.3 <i>Capacidade de Troca de Cátions (CTC)</i>	65
4.1.4 <i>Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)</i>	66
4.1.5 <i>Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)</i>	67
4.2 Resultados de caracterização da argila brasgel modificada.....	68
4.2.1 <i>Ativação ácida</i>	68
4.2.2 <i>Ativação térmica</i>	71

4.3 Avaliação do potencial da argila brasgel natural e modificada termicamente a 500 °C em sistemas de remoção simples (Cd/Ni) e binário (Cd/Ni)	79
4.4 Isotermas de equilíbrio em sistema de banho finito.....	86
4.4.1 Argila Brasgel natural – Cádmió.....	86
4.4.2 Argila Brasgel natural – Níquel.....	89
4.4.3 Argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C - Cádmió	91
4.4.4 Argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C - Níquel.....	93
4.5 Cinética de remoção	95
5 CONCLUSÕES.....	100
6 SUGESTÕES.....	101
REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

1.1 Problemática da pesquisa

Intensas atividades industriais resultam na contaminação de águas residuais com vários metais pesados, incluindo cádmio e níquel.

É cada vez maior a preocupação da população e dos órgãos ambientais com a contaminação da água por metais pesados provenientes de efluentes industriais. Em virtude dessa problemática, busca-se estudar e desenvolver processos de remoção de metais pesados mais eficientes. Em resposta a essa demanda, pretende-se com este estudo, preparar adsorventes que permitam a melhoria do tratamento desses efluentes industriais.

A remoção de metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através da utilização de diversos processos, tais como: precipitação química, ultra-filtração, osmose reversa, flotação, troca iônica, adsorção, tratamento eletroquímico e coagulação-flotação. As vantagens e desvantagens de cada processo estão bem descritos em O'Connell, Birkinshaw e O'Dwyer (2008). No entanto, considerando os altos custos para a manutenção e a importação de produtos químicos ou adsorventes convencionais, alguns métodos tornaram-se inviáveis (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008).

O processo de adsorção tem se tornado o melhor método para remoção de metais pesados porque apresenta-se como uma alternativa ao tratamento terciário na remoção destes metais, uma vez que atende efluentes com concentrações reduzidas de metais, tornando-se um processo eficaz e satisfatório. A vantagem competitiva de tal processo pode aumentar quando adsorventes de baixo custo são usados.

Estudos desenvolvidos por Cabral, Brito e Rodrigues (2009); Lima, Rodrigues, e Brito (2011); Silva, Rodrigues e Silva (2009); Sousa (2009); Vilar *et al.* (2009a), Mota (2013), têm assinalado o potencial das argilas para a remoção de metais pesados devido a suas vantagens de custo, disponibilidade, facilidade de obtenção, seletividade e eficácia quando comparada com outros adsorventes naturais e sintéticos. Além do diferencial de suas propriedades intrínsecas como a elevada

área de superfície específica, excelente estabilidade física e química e várias outras propriedades estruturais e de superfície (CHEN; HSIAO; CHEN, 2008). No entanto, ainda são necessárias pesquisas para compreender os mecanismos e parâmetros envolvidos no processo.

O presente trabalho é parte integrante de uma linha de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais / Universidade Federal de Campina Grande (LABNOV/UFCG) e representa mais uma contribuição na área a fim de compreender o comportamento da argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500 °C com propriedades diferentes quando comparada aos demais trabalhos já desenvolvidos. O tipo de adsorvente tem um efeito profundo sobre a adsorção e especificamente cada argila é peculiar em relação as suas características, portanto este trabalho diferentemente dos demais se aprofundou na caracterização do adsorvente, tanto na sua forma natural quanto modificada termicamente a 500 °C. É importante compreender a estrutura do adsorvente, bem como suas propriedades texturais. Além disso, foram avaliadas as remoções dos metais pesados (níquel ou cádmio) tanto em sistema monometálico quanto em sistema bimetálico (níquel e cádmio).

1.2 Justificativa

Muitas indústrias produzem grandes quantidades de líquidos a partir dos processos que devem ser livres de contaminantes antes da transformação, venda, reciclagem ou eliminação.

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento dos processos de separação têm sido o objeto de muitas pesquisas na área de tratamento de efluentes. A contínua necessidade de se controlar os níveis de poluentes emitidos pelas indústrias vem sendo foco de diversas pesquisas com objetivos de desenvolver processos que possibilitem a diminuição da concentração de contaminantes a níveis toleráveis.

No tratamento de sistemas aquosos para a remoção de contaminantes, vários tipos de carvão ativado têm sido amplamente utilizados. Porém, os processos de remoção utilizando este adsorvente se tornam caros, viabilizando a busca por processos alternativos e mais econômicos, tais como adsorção utilizando argilas.

As propriedades das argilas esmectíticas apresentam uma boa capacidade de troca de cátions, seletividade e regenerabilidade e por este motivo tem despertado interesse no uso como adsorvente.

Neste trabalho, justifica-se a utilização da argila Brasgel por vários aspectos. Primeiro, porque é abundante no Brasil e o Estado da Paraíba possui as maiores reservas brasileiras de argilas esmectíticas e depois por causa das suas propriedades intrínsecas, tais como, elevada área superficial específica e excelente estabilidade física e química. Além disso, a argila esmectítica é um material de baixo custo, permitindo, assim, a sua utilização no tratamento de águas residuais.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Este trabalho visa modificar a argila Brasgel com tratamentos térmico e ácido com o objetivo de melhorar suas propriedades. Além disso, avaliar o comportamento da argila Brasgel natural e ativada termicamente a 500 °C na remoção de metais pesados, níquel e cádmio individualmente e na mistura (níquel e cádmio), utilizando um sistema de banho finito.

1.3.2 Objetivos específicos

Visando atingir o objetivo geral, podem-se destacar os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a argila Brasgel natural utilizando as técnicas: Difração de Raios X (DRX), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Adsorção Física de Nitrogênio (método de BET) e Análises Térmicas (Diferencial e Gravimétrica).

- Modificar a argila Brasgel natural com Ativações Térmicas (100, 200, 300, 400 e 500 °C) e caracterizar por Difração de Raios X (DRX) e Adsorção Física de Nitrogênio (método de BET).
- Modificar a argila Brasgel natural com Ativação Ácida (HCl) e caracterizar por Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção Física de Nitrogênio (método de BET).
- Avaliar parâmetros, tais como percentagem e capacidade de remoção para os sistemas com: metais individuais (Ni, Cd), e a interação entre os metais (Ni/Cd) em Sistemas de Banho Finito.
- Realizar um estudo cinético e de equilíbrio dos metais isoladamente (Cd ou Ni).
- Ajustar os dados experimentais das isotermas obtidas aos modelos de Langmuir e Freundlich.
- Avaliar segundo os modelos cinéticos o desenvolvimento do processo de remoção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade; quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SOUZA SANTOS, 1992).

Modernamente sabe-se que todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas e de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais contêm as argilas, geralmente, outros materiais e minerais, tais como: “matéria orgânica”, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não-cristalinos ou amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

A argila é conhecida e utilizada por seres humanos desde a Antiguidade. A argila também se tornou indispensável à vida moderna. É matéria-prima de vários tipos de cerâmicas, tais como porcelana, tijolos, telhas e louça sanitária, bem como um componente essencial de plásticos, tintas, papel, borracha, e cosméticos. A argila não é poluente e pode ser usada como um agente de despoluição (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

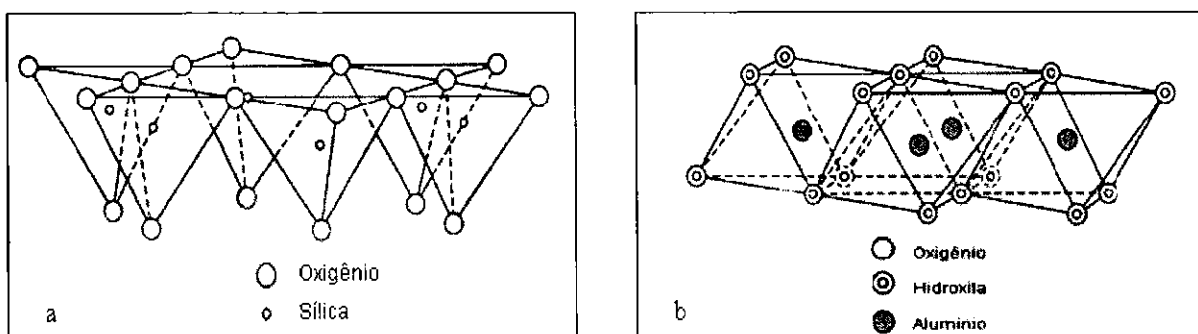
Argilas são matérias-primas para vários produtos industriais e o estudo delas constitui o objetivo da ciência e tecnologia de argilas, que é a aplicação dos conhecimentos de estrutura e propriedades físico-químicas de argilas e argilominerais, destinado aos interessados na utilização destes minerais (SOUZA SANTOS, 1992).

2.2 Características estruturais das argilas

Cristais de argilominerais levam a um carregamento provindo de substituições isomórficas de certos íons da estrutura por outros íons de diferentes valências. Dentro da folha tetraédrica, Si^{4+} pode ser substituído por cátions trivalentes, ou cátions divalentes podem substituir Al^{3+} dentro da folha octaédrica (WANG, 2004).

Os argilominerais são formados mais frequentemente pelos seguintes elementos: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio. Estes elementos apresentam-se em esferas de coordenação e os argilominerais são classificados em grupos de acordo com o arranjo tridimensional destas esferas. Existem sete grupos de minerais argilosos cristalinos. Destes sete grupos, seis têm modelos organizados em folhas e camadas e são designados filossilicatos (do grego *phylon*, folha). Todos os tipos de estrutura cristalina dos argilominerais conhecidos apresentam-se em esferas de coordenação em grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxônio ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} nos grupos octaédricos. Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos, de modo análogo formam folhas octaédricas, conforme Figura 1. As dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem reajustar ou encaixar entre si para formar os vários tipos de argilominerais conhecidos.

Figura 1: Representação do agrupamento das folhas nos argilominerais: a) Folha tetraédrica; b) Folha octaédrica.



Fonte: Murray (2007).

De acordo com a classificação da Associação Internacional para o Estudo de Argilas (AIPEA), a maior parte dos argilominerais encontrados na natureza é de estrutura lamelar. Estes podem ser divididos em grupos ou famílias: camadas 1:1; camadas 2:1; camadas 2:2 ou 2:2:1, conforme observado no Quadro 1. A nomenclatura 1:1 e 2:1 refere-se ao número de camadas de tetraedros de SiO_4 e de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).

Quadro 1: Classificação dos argilominerais

GRUPO	ESPÉCIES	ESTRUTURA
Caulinita	nacrita, diquita, caulinita haloisita.2H ₂ O, haloisita.4H ₂ O	1:1
Ilita	celadomita, fengita, roscoelita, fussita, paragonita, muscovita	2:1
Clorita	Dioctaédrica, ditrioctaédrica e trioctaédrica	2:2:1
Vermiculita	vermiculitadioctaédrica e trioctaédrica	2:1
Esmectita	dioctaédrica: beidelita, montmorilonita, nontronita, volconsoíta trioctaédrica: stevensita, hectorita, saponita, sauconita, pimelita, medmontila	2:1
Sepiolita – Paligo	Trioctaédricas	-

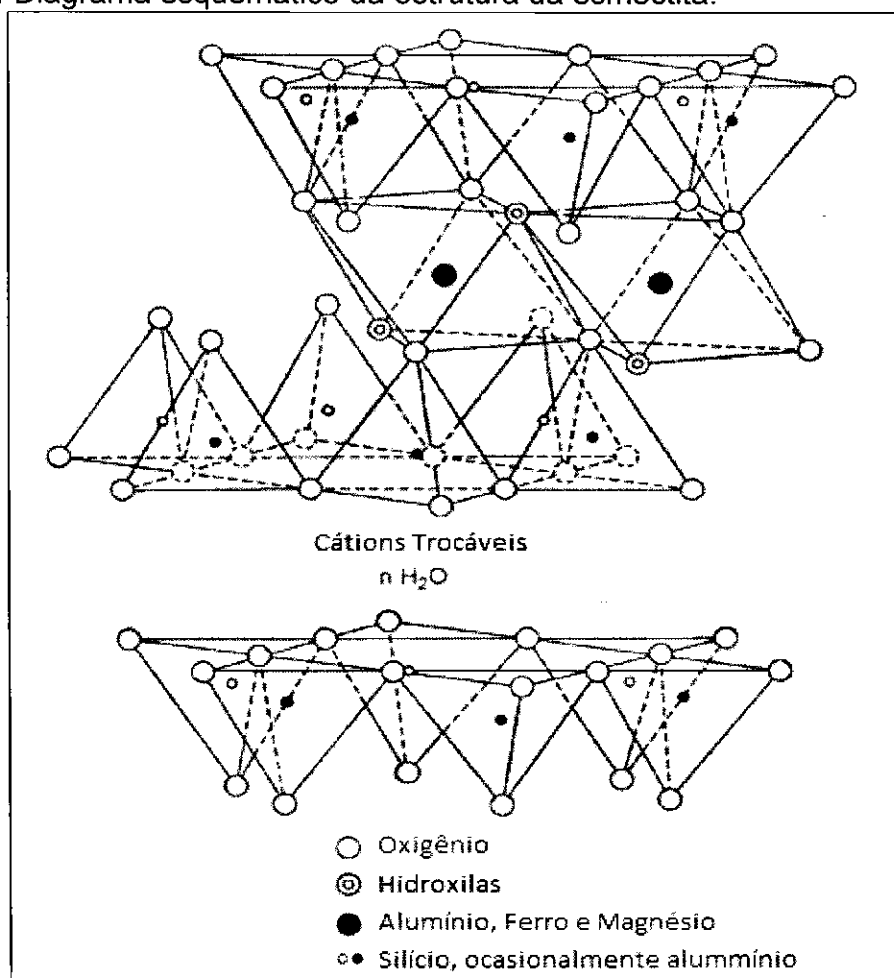
Fonte: Souza Santos (1989).

2.3 Argilas esmectitas

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconsoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos

por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas (SOUZA SANTOS, 1989). As argilas constituídas por esses argilominerais geralmente possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem, frequentemente, ser atribuídas a variações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e composicionais como variações na população das posições octaédricas (SOUZA SANTOS, 1989). A Figura 2 representa o diagrama esquemático da estrutura da esmectita.

Figura 2: Diagrama esquemático da estrutura da esmectita.



Fonte: Murray (2007).

Segundo Souza Santos (1992), para uso industrial há dois tipos de argilas esmectíticas: um tipo são as argilas esmectíticas que tem sódio como cátion interlamelar preponderante e a propriedade de expandir em água, apresentando géis

tixotrópicos em dispersões aquosas a baixas concentrações de argila; o outro tipo são as argilas esmectíticas que não expandem em água, estas são preponderantemente cálcicas, isto é, não contém nenhum cátion interlamelar ou contém cálcio como cátion interlamelar preponderante.

As argilas que não expandem, podem ter a composição mineralógica das argilas que expandem, diferindo nos cátions trocáveis predominantemente Ca^{2+} e Mg^{2+} , e ainda por não evidenciar tixotropia (SOUZA SANTOS, 1992).

2.4 Argilas modificadas

Existem várias possibilidades para melhorar as características e a qualidade das argilas, modificando-as com diferentes técnicas. Duas das técnicas comuns são Ativação Térmica e Ativação Ácida.

2.4.1 Ativação térmica (modificação física)

A modificação física (tratamento térmico) que envolve alteração da composição química e estrutura cristalina pelo efeito da alta temperatura é chamada ativação térmica (HUSSIN; AROUA; DAUD, 2011).

A estrutura e a composição de argilominerais são modificadas pelo aquecimento. As mudanças, concomitantes, ocorrem nas propriedades. As temperaturas reais em que as mudanças ocorrem variam extremamente de um grupo mineral da argila a outro, e mesmo para espécies diferentes dentro de um dado grupo. Estas temperaturas igualmente dependem do tamanho de partícula e do regime do aquecimento (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Estudos recentes realizados por pesquisadores do LABNOV/UFCG mostraram resultados promissores.

Entre eles estão os trabalhos desenvolvidos por Vilar *et al.* (2009b) e Silva, Rodrigues e Silva (2009) e Mota (2013).

Vilar *et al.* (2009b), estudaram a caracterização de uma argila chocolate antes e após a ativação térmica de: 300 °C, 400 °C e 500 °C, a mesma foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As principais diferenças entre as argilas ativadas e natural foram as modificações estruturais, observadas por DRX e ATD/TG, bem como a modificação da capacidade de troca de cátions, observada pelo método do azul de metileno.

Silva, Rodrigues e Silva (2009), caracterizaram a argila de Toritama, estado de Pernambuco, na sua forma "in natura" após ativação térmica a 500 °C visando sua utilização na remoção de Cd^{2+} . A argila "in natura" foi caracterizada por meio de Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX) e análise textural usando Adsorção Física de Nitrogênio (BET). As argilas ativadas termicamente (100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C) foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX). A argila ativada termicamente a 500 °C foi caracterizada por EDX e BET. A remoção do Cd^{2+} pela argila ativada termicamente foi realizada em sistema de banho finito. O tratamento térmico modificou levemente a área, mas não modificou a distribuição de diâmetro de poros. Os dados experimentais para o sistema de banho finito se ajustaram aos modelos estudados, Langmuir e Freundlich; no entanto, o modelo de Freundlich foi mais satisfatório. O processo de remoção de cádmio em sistema de banho finito pela argila de Toritama ativada termicamente a 500 °C só atingiu o equilíbrio depois de 120 min e apresentou um percentual de cerca de 86,8% de remoção de cádmio.

Mota (2013) modificou termicamente a 500 °C a argila Chocolate B natural para ser avaliada em processo de remoção de metais pesados (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) de efluentes sintéticos utilizando sistema de banho finito avaliando as argilas (natural e modificada termicamente a 500 °C) quanto a sua capacidade de remoção (qeq) e seu percentual de remoção (%Rem) de metais. Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 analisando as duas variáveis de entrada concentração inicial de metais pesados (10, 30 e 50 mg.L^{-1}) e pH (3, 4 e 5). Os resultados das análises de DRX e EDX comprovaram que a argila Chocolate B natural tem como argilomineral predominante a esmectita e ainda misturas de caulinita e quartzo. A ativação térmica conduziu a algumas modificações, tais como modificação estrutural, verificada por meio da Difração de Raios X (DRX) e redução no valor da área superficial específica

e no valor da Capacidade de Troca Catiônica. A análise estatística revelou que o fator pH teve forte significância sobre a resposta percentual de remoção (%Rem), assim como a concentração inicial teve sobre a capacidade de remoção (qeq). Os resultados finais após os ensaios de remoção de metais pesados (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) mostraram que, de forma geral, a argila Chocolate B natural apresentou maior eficiência na remoção de metais pesados, quando comparada a argila Chocolate B modificada termicamente a 500 °C.

2.4.2 Ativação ácida (modificação química)

A modificação química é normalmente a alteração da estrutura e dos grupos funcionais (VALENZUELA-DIAZ; SOUZA-SANTOS, 2001; BABAKI; SALIN; JAFARIZAD, 2008).

Tratamentos em argilominerais com ácidos inorgânicos com alta concentração e altas temperaturas são conhecidos como ativação ácida. Tais tratamentos podem, frequentemente, substituir cátions trocáveis com íons H^+ e Al^{3+} e outros cátions de ambos os sítios tetraédros e octaédricos, deixando grupos SiO_4 intactos. Este processo geralmente aumenta a área superficial específica e a acidez dos argilominerais além de eliminar várias impurezas e dissolução parcial de camadas externas. A modificação da área superficial específica e estrutura porosa das argilas devido ao tratamento ácido depende do argilomineral em particular, e também sobre outros argilominerais e impurezas presentes e sobre a composição química, o tipo de cátions entre as camadas, o tipo de ácido, a temperatura do processo e o tempo (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

A estrutura de vários argilominerais (bentonitas, por exemplo) é alterada pelo tratamento ácido, uma vez que os íons Alumínio (Al) e Ferro (Fe) são extraídos da rede (DÉKÁNI *et al.*, 1999).

Nosso grupo de pesquisa (LABNOV/UFCG) tem publicado vários trabalhos sobre ativação ácida de argilas (RODRIGUES, 2003; RODRIGUES; PEREIRA; VALENZUELA-DIAZ, 2006; SILVA *et al.*, 2011b; LIMA *et al.*, 2011a).

Rodrigues (2003), caracterizou a argila esmectítica vermelha de Boa-Vista, Paraíba (Brasil) na sua forma natural e após tratamentos químicos e térmicos. Os

métodos usados foram Fluorescência de Raios X, Análise Térmica Diferencial, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Adsorção Física de Nitrogênio (método de BET) e reação modelo. Os resultados mostraram que o tratamento ácido alterou parcialmente a estrutura da montmorilonita. Foi observado um importante aumento na área específica do sólido obtido. A reação obtida para o material tratado mostrou que a argila foi mais ácida que a natural conduzindo a uma melhor atividade catalítica.

Rodrigues, Pereira e Valenzuela-Díaz (2006), realizaram estudos sobre a caracterização de argilas esmectíticas “Chocolate” de Boa-Vista, PB, tanto na sua forma natural quanto tratada quimicamente, visando sua aplicação em catálise. As argilas foram caracterizadas por Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X (DRX) e Espectrofotometria de Absorção Óptica na Região do Infravermelho. Os resultados mostraram que o tratamento ácido alterou a estrutura da montmorilonita. A reação de isomerização do meta-xileno, para o material ativado, mostrou que a argila ácida foi mais ativa que a natural.

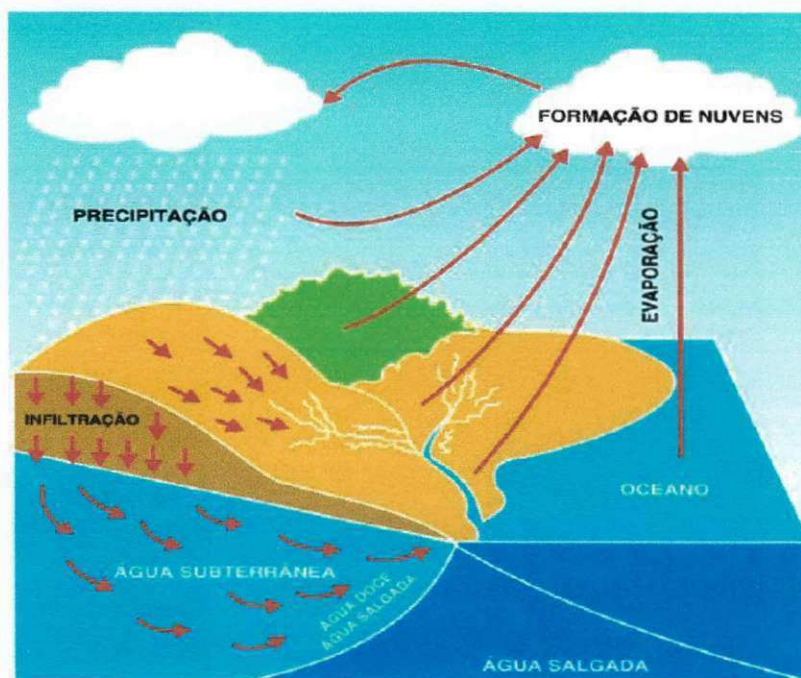
Silva *et al.* (2011b), realizaram um estudo de caracterização da argila esmectita na sua forma natural e após Ativação Térmica (300 °C) e Ácida (HCl – 6.0 M). As argilas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET). Os resultados indicaram que o tratamento ácido nas argilas promoveram a destruição da estrutura. Ambos tratamentos promoveram a redução de impurezas das amostras em análise.

Lima *et al.* (2011a), caracterizaram as argilas Cinza (fornecida pela Süd-Chemie LTDA) e Brasgel (fornecida pela Bentonit), ambas nas suas formas naturais, bem como ativadas termicamente (300 °C) e ácida. As argilas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET). Os resultados mostraram uma redução nas impurezas das amostras e não houveram modificações na estrutura dos minerais constituintes.

2.5 Água

A água encontra-se disponível sob várias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70% da superfície do planeta. É encontrada principalmente no estado líquido, constituindo um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico (BRAGA *et al.*, 2005).

Figura 3: Ciclo Hidrológico.



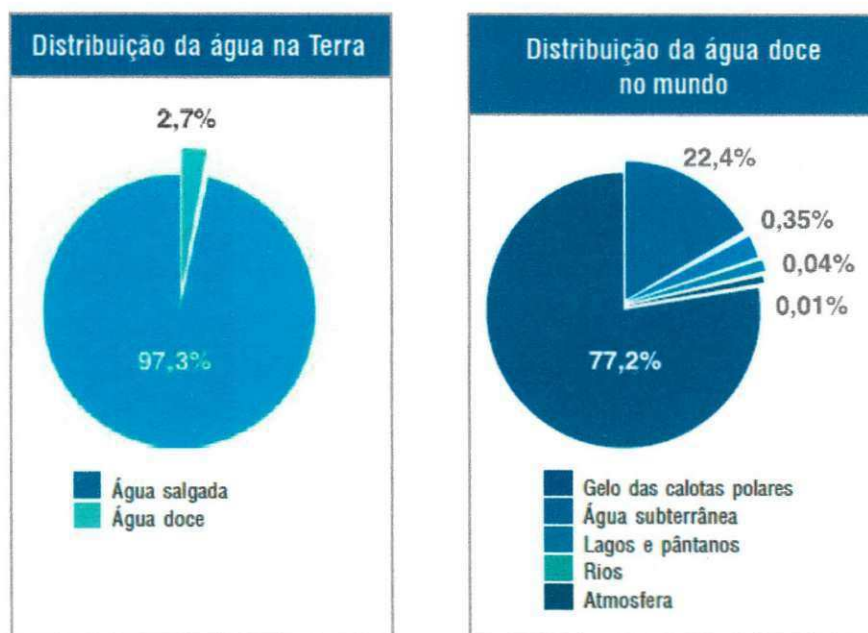
Fonte: Vieira (2006).

A água que está nos mares e oceanos evapora com o aumento da temperatura, subindo para a atmosfera; encontrando camadas de ar frio, condensa-se e forma as nuvens. Do céu, ela cai na forma de chuva, granizo ou neve, indo para os mares ou terra. Ao cair, uma parte escorre pelos terrenos, formando riachos e rios, que podem atravessar cidades, Estados ou países. Corre das partes mais altas para as mais baixas, até encontrar um lago, um mar ou um oceano. Outra parte da água infiltrasse no solo, até encontrar uma rocha que não a deixa passar, preenchendo todos os poros ou aberturas que encontra, alimentando as reservas de água subterrânea chamadas lençóis freáticos e aquíferos (VIEIRA, 2006).

A superfície da Terra é dominada, em 75%, pelas águas. Os 25% restantes são terras emersas, ou seja, acima da água. Tanta abundância de água cria condições essenciais para a vida e mantém o equilíbrio da natureza (VIEIRA, 2006).

Quem pensa que tanta água está disponível para o consumo humano está enganado, pois somente 2,7% é de água doce e grande parte está congelada ou embaixo da superfície do solo (VIEIRA, 2006).

Figura 4: Distribuição da água no mundo.



Fonte: Vieira (2006).

A água de fácil acesso, dos rios, lagos e represas, representam muito pouco do total de água doce disponível. Mas água doce também não significa água potável. Para isso a água precisa ser de boa qualidade, estar livre de contaminação e de qualquer substância tóxica. Acredita-se que menos de 1% de toda a água doce do Planeta está em condições potáveis (VIEIRA, 2006).

Até pouco tempo, o Planeta funcionava como um autopurificador e seus sistemas naturais de filtragem eram suficientes para garantir a limpeza dos poluentes. O aumento da taxa populacional, somado ao modelo de desenvolvimento, propiciou o crescimento desordenado das cidades e o lançamento de produtos tóxicos pelas indústrias e o uso irracional de água na agricultura levaram ao aumento crescente da demanda por água (VIEIRA, 2006).

Além dos problemas relacionados à quantidade de água, tais como: escassez, estiagem e cheias, há também aqueles relacionados à qualidade da água. A contaminação de mananciais impede, por exemplo, seu uso para abastecimento humano. A alteração da qualidade da água agrava o problema da escassez desse recurso (BRAGA *et al.*, 2005).

Entende-se por poluição da água a alteração de duas características por quaisquer ações ou interferências, sejam elas naturais ou provocadas pelo homem. Essas alterações podem produzir impactos estéticos, fisiológicos ou ecológicos. O conceito de poluição da água tem se tornado cada vez mais amplo em função de maiores exigências com relação à conservação e ao uso racional dos recursos hídricos (BRAGA *et al.*, 2005).

Os efeitos resultantes da introdução de poluentes no meio aquático dependem da natureza do poluente introduzido, do caminho que esse poluente percorre no meio e do uso que se faz do corpo de água. Os poluentes podem ser introduzidos no meio aquático de forma pontual ou difusa. As cargas pontuais são introduzidas por lançamentos individualizados, como os que ocorrem no despejo de esgotos sanitários ou de efluentes industriais. Cargas pontuais são facilmente identificadas e, portanto, seu controle é mais eficiente e mais rápido. As cargas difusas são assim chamadas por não terem um ponto de lançamento específico e por ocorrerem ao longo da margem dos rios como, por exemplo, as substâncias provenientes de campos agrícolas, ou por não advirem de um ponto preciso de geração, como no caso de drenagem urbana (BRAGA *et al.*, 2005).

2.6 Efluentes industriais

De acordo com a Norma Brasileira de Referência (NBR) 9800/87 são considerados efluentes de processo industrial, os despejos líquidos provenientes das áreas de processamento industrial, incluindo os originados nos processos e produção, as águas de lavagem de operação de limpeza e outras fontes, que comprovadamente apresentem poluição por produtos utilizados ou produzidos no estabelecimento industrial (ABNT, 1987).

Nas indústrias as águas podem ser utilizadas de diversas formas, tais como: incorporação aos produtos, limpezas de pisos, tubulações e equipamentos,

resfriamento, aspersão sobre pilhas de minérios, etc. Além da utilização industrial da água, esta também é utilizada para fins sanitários, sendo gerados os esgotos que na maior parte das vezes são tratados internamente pela indústria, separados em tratamentos específicos ou tratados até conjuntamente nas etapas biológicas dos tratamentos de efluentes industriais (VON SPERLING, 1996).

As características dos efluentes industriais são inerentes a composição das matérias primas, das águas de abastecimento e do processo industrial. A concentração dos poluentes nos efluentes é função das perdas no processo ou pelo consumo de água.

Dependendo do tipo de indústria, muitos desses efluentes podem apresentar em sua composição substâncias capazes de afetar negativamente o meio ambiente e o próprio ser humano.

Os metais pesados presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses microorganismos são responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. Com isso ocorre um aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização (FELLENBERG, 1980).

De acordo com a resolução N° 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos em Resolução e em outras normas aplicáveis. O padrão de lançamento de efluentes contendo o cádmio é de 0,2 mg/L, já para o lançamento do níquel é de 2 mg/L.

2.7 Metais pesados

Metais pesados são elementos químicos que apresentam densidade superior a 5 g/cm³. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos à saúde humana.

Todos os metais podem ser solubilizados pela água, podendo gerar danos à saúde em função da quantidade ingerida, pela sua toxicidade, ou de seus potenciais

carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos. Exemplos de metais tóxicos são o arsênio, o bário, o cádmio, o cromo, o chumbo e o mercúrio (BRAGA *et al.*, 2005).

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras (FONSECA; OLIVEIRA; ARAKAKI, 2002).

Um organismo aquático pode apresentar dois tipos básicos de comportamento em relação aos metais: ou é sensível à ação tóxica de um determinado metal ou não é sensível, mas o bioacumula, potencializando seu efeito nocivo ao longo da cadeia alimentar, colocando em risco organismos situados no topo dessa cadeia (BRAGA *et al.*, 2005).

Em geral, metais tóxicos estão presentes em quantidades diminutas no meio aquático por ação de fenômenos naturais, mas podem ser despejados em quantidades significativas por atividades industriais, agrícolas e de mineração.

Às vezes é difícil detectar metais no meio aquático porque alguns deles se depositam no fundo dos corpos de água. Todavia, existem situações em que essas substâncias são recolocadas em circulação por meio de reações químicas. Por exemplo, as águas ácidas deficientes em oxigênio dissolvido favorecem reações com os metais depositados nos sedimentos (BRAGA *et al.*, 2005).

Outro problema associado à presença dos metais é que, mesmo em concentrações diminutas, eles podem gerar danos importantes aos organismos aquáticos ou ao homem. Em muitos casos, tais concentrações são inferiores à capacidade de detecção dos aparelhos utilizados nos laboratórios encarregados do monitoramento da qualidade das águas. Exemplos de metais de menor toxicidade, dependendo da concentração são: o cálcio, magnésio, sódio, ferro, manganês, alumínio, cobre e zinco. Alguns desses metais podem produzir certos inconvenientes para o consumo doméstico de água pela alteração de cor, odor e sabor que provocam (BRAGA *et al.*, 2005).

Como o cádmio e o níquel são metais pesados que se apresentam frequentemente em efluentes industriais, viu-se a necessidade de estudar e otimizar processos para a remoção dos mesmos.

2.7.1 Cádmio

O primeiro cristal de cádmio foi encontrado em 1810. Tinha mais de 1 cm de espessura e foi confundido com a esfarelita (ZnS). Sua descoberta como elemento deu-se em 1817, por Friedrich Strohmeyer, professor de metalurgia em Goettingen, na Alemanha (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O cádmio é um metal branco, com brilho metálico, bastante mole, dútil e maleável, cuja superfície escurece rapidamente em contato com o ar devido a formação de uma fina camada de óxido. O cádmio forma cristais mistos em todas as proporções com o magnésio, mais não com o zinco (OHLWEILER, 1973).

As fontes naturais de cádmio na atmosfera são as atividades vulcânicas, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e os incêndios florestais. As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não-ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos) e as fontes consideradas "inadvertidas" onde o cádmio é constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira), cimento e fertilizantes fosfatados. Os níveis de cádmio nesses fertilizantes variam amplamente e dependem da origem das rochas fosfáticas. O cádmio e seus compostos ocorrem na atmosfera na forma de material particulado suspenso, embora apresentem baixa pressão de vapor. O Cd pode volatilizar e ser emitido como vapor em processos que envolvem temperaturas extremamente altas, como indústria de ferro e aço. A principal forma na atmosfera é o óxido de cádmio, embora os sais (por exemplo, cloreto de cádmio) possam ocorrer durante processos de incineração. Determinados sais e complexos de cádmio são solúveis e apresentam significativa mobilidade na água, já as formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento apresentam pouca mobilidade. A água potável pode ser contaminada por cádmio devido à presença do metal como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos. O cádmio adsorvido à argila ou material orgânico pode entrar na cadeia alimentar. O pH é fator determinante para a disponibilidade do metal em solos e sedimentos; quanto maior a

acidez maior a disponibilidade. O Cd se bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. Concentrações elevadas, de 2 a 30 mg de cádmio por Kg de peso úmido, são encontradas em moluscos e crustáceos (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O Brasil tem uma produção mineral bastante diversificada e destaca-se, no contexto mundial, como grande exportador. A auto-suficiência do país se estende à maioria dos produtos minerais. A dependência externa reside, particularmente, em petróleo bruto, carvão metalúrgico, potássio e matérias-primas para a metalurgia de metais não-ferrosos, cobre, zinco e, por consequência, o cádmio. O Brasil não é auto-suficiente em cádmio e não possui reservas importantes nem mesmo de zinco e, por isso, o cádmio também não aparece como investimento em pesquisa mineral (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O Cádmio tem utilização limitada. As principais aplicações do cádmio recaem sobre cinco categorias principais:

- **Em recobrimento do aço e do ferro:** Devido à alta resistência do cádmio à corrosão, é usado extensivamente para eletrodeposição sobre outros metais, principalmente aço e ferro.
- **Como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC):** O Cádmio também é utilizado sob a forma de vários sais inorgânicos. O mais importante é o estearato de cádmio que é utilizado como estabilizador em plásticos de cloreto de polivinil (PVC).
- **Em pigmentos para plásticos e vidro:** Os sulfitos de cádmio e selenitos são usados em misturas para uso como pigmentos, incluindo os fosforosos.
- **Baterias de níquel-cádmio:** Muito usado em pequenas baterias recarregáveis, na maioria das vezes, em telefones celulares.
- **Ligas:** Como constituintes de ligas metálicas como o latão.

Além destes usos, outros são citados na literatura: fotocélulas e células solares, fungicida, pirotecnia, aditivo em indústrias têxtil, produção de filmes fotográficos, na manufatura de espelhos especiais, semicondutores, solda para alumínio, televisão, absorvedor de nêutrons em reatores nucleares, fios de transmissão de energia, dentre outros (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Numerosas atividades humanas resultam em lançamentos de significativa quantidade de cádmio para o meio ambiente. As principais fontes de contaminação das águas são:

- **Efluentes industriais:** descarte dos rejeitos industriais, contendo cádmio em seu processo ou derivados, sem tratamento nos corpos de água.
- **Mineração de metais não-ferrosos:** representa a maior fonte de cádmio para o ambiente aquático.
- **Fundição de minério não-ferroso:** são consideradas importantes fontes para o meio ambiente aquático, devido às descargas de efluentes líquidos produzidos por lavagem dos gases e drenagem de suas águas.
- **Extração de rochas fosfatadas e manufatura de fertilizantes fosfatados:** na manufatura de fertilizantes fosfatados há uma redistribuição do cádmio da rocha entre o ácido fosfórico e o resíduo argiloso.
- **Acidificação de solos e lagos:** pode aumentar a mobilização de cádmio ali depositado, aumentando seus níveis nas águas superficiais e profundas.
- **Corrosão em soldas de juntas ou tubos de zinco galvanizados:** passagem de águas ácidas pode dissolver o cádmio e produzir um aumento deste na água potável (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

2.7.2 Níquel

O níquel é um elemento químico de símbolo Ni de número atômico 28 (28 prótons e 28 elétrons) e de massa atômica 58,7 uma. À temperatura ambiente, o níquel encontra-se no estado sólido. É um elemento de transição situado no grupo 10 (8 B) da Classificação Periódica dos Elementos. Metal usado na cunhagem de moedas. Acredita-se que os chineses já utilizavam o níquel em tempos remotos. A designação de Kupfernichel, era aplicada por mineiros alemães para indicar o falso cobre que extraíam da mina. O níquel é definido como um metal branco prateado, levemente duro, maleável, de boa resistência à oxidação e à corrosão (ICZ, 2013).

A extração do níquel de seus minérios é dificultada pela presença de outros metais. Minérios do grupo dos sulfetos são hoje a principal fonte do níquel produzido. O minério é concentrado por flotação e por métodos magnéticos, e a seguir aquecido com SiO_2 formando FeSiO_3 como escória de fácil remoção. O processo Mond é um método alternativo para produzir Ni de elevada pureza. Esse

método foi patenteado por L. Mond e utilizado no sul do País de Gales de 1899 até década de 1970 (LEE, 1996).

Uma das características do níquel é melhorar as propriedades da maioria dos metais e ligas a que é associado. Ao todo, mais de três mil ligas de níquel encontram aplicação industrial ou doméstica. Cerca de metade da produção do metal é utilizada em ligas de ferro.

Algumas outras ligas que contêm níquel têm aplicações interessantes. Exemplos:

- O **Monel** é uma liga de níquel e cobre que é extremamente resistente à corrosão em especial na água salgada sendo por isso utilizada na indústria naval e petrolífera. Por ser resistente a meios ácidos é também utilizada na indústria alimentícia.
- As **ligas Inconel** possuem ainda resistência à corrosão sob tensão em meios com cloretos devido ao alto teor de níquel; e esse elemento confere ainda resistência à meios básicos (como soda cáustica) e meios ácidos redutores diluídos, contudo não impede à corrosão por pites ou por formação de depósitos na superfície da peça.
- **Ligas níquel e cromo**, contendo entre 11 % e 22 % de cromo e pequenas quantidades de outros elementos, são constituintes comuns nas resistências elétricas de torradeiras e fornos.
- Outra utilização das ligas de níquel é a **cunhagem de moedas**. O exemplo mais mediático é a moeda de 5 centavos de dólar americano, que é designada por níquel, mas que, de fato, só contém 25% de níquel na sua composição. Esta moeda começou a ser produzida em 1865. Por outro lado, na Europa, as moedas com níquel foram introduzidas na Bélgica em 1860. Ainda hoje continuam a ser cunhadas em Portugal moedas em liga de cuproníquel, uma liga de cobre e níquel.
- **Aplicações no pré-sal**: Soluções para reduzir a corrosão, com a utilização de aço forjado com revestimento de ligas de níquel em larga escala. (linhas de transporte de óleo e os anéis BX, colocados entre as flanges das tubulações de óleo)
- **Manuseio de soda cáustica**: Peças de bombas, eixos propulsores, equipamentos para decapagem e processos químicos.
- **Metalização**: Níquel Duro Químico, um tipo especial de revestimento que aumenta a resistência à abrasão e corrosão e que não requer corrente elétrica, retificadores ou ânodos para que ocorra a deposição do metal (ICZ, 2013).

As reservas mundiais de níquel tiveram um aumento de 15,80% em relação ao ano de 2011. Nova Caledônia foi o país que mais contribuiu neste aumento com uma expansão de 60,0% de suas reservas de níquel. As reavaliações de reservas feitas nos municípios de Diorama, Iporá, Jaupaci e Santa Fé, localizados no Estado de Goiás, mantiveram a classificação do Brasil na 3ª posição no ranking internacional. Entre 2010 e 2011 a produção mundial cresceu 10,9% sendo a Rússia, Indonésia, Filipinas, Canadá, Austrália e Nova Caledônia os países responsáveis por 68,8% da oferta mundial de níquel. O Brasil ocupa a 7ª posição no ranking internacional (DNPM, 2013).

A produção e o uso do níquel tem causado contaminação ambiental por este metal (DUARTE; PASQUAL, 2000).

2.8 Adsorção

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido), chamados adsorbato, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido a presença de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A teoria da adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Na mistura, há um composto que está diluído na fase fluida, e um sólido, o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto ou íon que está diluído se difunde movendo-se na fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do material sólido.

O fenômeno da adsorção envolve dois tipos de interações: quimissorção e fisissorção.

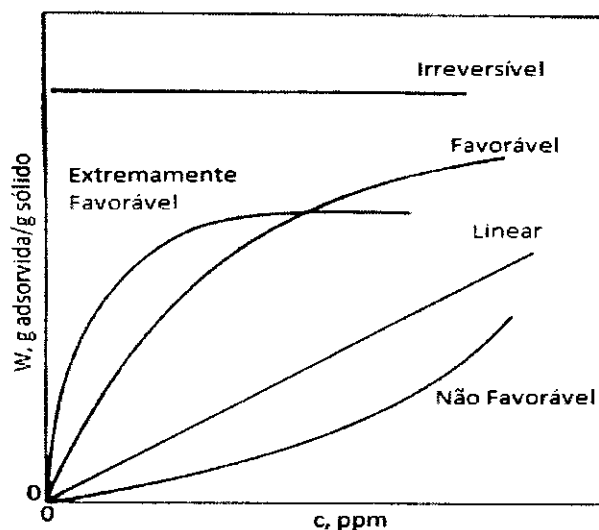
Na quimissorção ocorre uma interação química entre o sólido adsorvente e o soluto a ser adsorvido, o adsorbato, ou seja, ocorre transferência de elétrons entre as espécies. Esta ligação química gera a formação de uma monocamada sobre a

superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, já que altera a natureza química do adsorbato.

A fisissorção ocorre através de forças intermoleculares entre espécies, como forças de Van der Waals. Por serem interações de fraca intensidade, a fisissorção é um processo reversível (RUTHVEN, 1984).

O estudo sobre equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato em um processo de adsorção baseia-se na apresentação dos dados experimentais em forma de cinética e de isotermas de adsorção (quimissorção ou fisissorção). Em função das forças predominantes (forças de Van der Walls ou pontes de hidrogênio), das características físico-químicas do adsorbato e das propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra. Cada um dos tipos mostrados na Figura 5 é uma característica de um processo específico de adsorção.

Figura 5: Tipos de isotermas.



Fonte: McCabe, Smith e Harriot (2000).

Para a isoterma linear da Figura 5, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma côncava para baixo é bastante favorável ao processo de adsorção, pois, é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. Para as isotermas que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato. A isoterma que apresenta um comportamento constante independente da

concentração é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2000).

As isotermas podem ser representadas por modelos na forma de equações simples que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida, destacando-se os modelos de Freundlich e de Langmuir como os mais representativos na maioria dos processos.

2.8.1 Isoterma de Freundlich

O primeiro modelo empírico foi desenvolvido por Freundlich em 1926. A sua forma é dada pela Equação 1.

$$q_{eq} = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

Onde:

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

k : constante de Freundlich

C_e : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

n : constante da equação de Freundlich.

Essa expressão pode ser linearizada sob a forma da Equação 2.

$$\log q_{eq} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Onde:

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

k : constante de Freundlich

C_e : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

n : constante da equação de Freundlich.

2.8.2 Isoterma de Langmuir

Entre os modelos representativos dessas relações de equilíbrio, o mais utilizado é o de Langmuir, que ocorre geralmente quando a natureza de interação do adsorbato com a fase sólida é química. No modelo de Langmuir, consideram-se as seguintes hipóteses:

- A superfície é assumida como sendo homogênea, ou seja, composta por somente um tipo de sítio de adsorção;
- As espécies metálicas adsorvidas interagem somente com um tipo de sítio ativo de forma que cada sítio pode acomodar somente uma molécula e que haja formação de uma monocamada;
- A adsorção é limitada à monocamada;
- Assume-se que não haja competição de espécies a serem adsorvidas, de forma que apenas uma pode ser adsorvida;
- A energia de adsorção é idêntica em todos os sítios e independe da presença de espécies adsorvidas em sítios ativos vizinhos;
- A solução carregada de espécies metálicas é diluída;
- O processo de adsorção ocorre de forma reversível.

A expressão matemática representativa da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 3:

$$q_{eq} = \frac{q_m C_e}{K_d + C_e} \quad (3)$$

Onde:

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

K_d : constante de dissociação efetiva.

C_e : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

q_m : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

Verifica-se que os desvios de idealidade do modelo de Langmuir são devidos à heterogeneidade da superfície e/ou interações laterais, ou seja, a superfície

apresenta duas ou mais classes de sítios com diferentes afinidades, ou então, à medida que um sítio é ocupado por uma molécula, há uma diminuição ou aumento da probabilidade de que a molécula seguinte possa interagir com um sítio vizinho.

Duas situações limite podem ser consideradas para a isoterma de Langmuir.

Quando $K_d \gg C_e$ a equação toma a forma:

$$q_{eq} = \frac{q_m}{K_d} \cdot C_e \quad (4)$$

Onde:

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

q_m : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

K_d : constante de dissociação efetiva.

C_e : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

Esta dependência linear é característica das regiões de baixas concentrações da curva de adsorção.

Quando $C_e \gg K_d$, o que significa a concentrações elevadas ou velocidades de adsorção muito grandes, a isoterma reduz-se a Equação 5:

$$q_{eq} = q_m \quad (5)$$

Onde:

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

q_m : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

Formas Linearizadas

A equação de Langmuir pode ser linearizada por meio de transformações algébricas. Há três possíveis formas linearizadas:

Recíproco: É o método mais comumente empregado. Sua utilização é mais adequada quando C_e é próximo de K_d , Equação 6:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

Onde:

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

q_m : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

K_d : constante de dissociação efetiva.

C_e : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

Dobro recíproco: Método recomendável para todas as faixas de concentração C_e . Minimiza distorções por erros experimentais, equação 7:

$$\frac{C_e}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

Onde:

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

q_m : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

K_d : constante de dissociação efetiva.

C_e : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

Scatchard: Tem como limitação o fato de empregar q_{eq} em ambos os eixos, logo ele se torna adequado se os erros experimentais forem insignificantes. Esse método é sensível a efeitos de cooperação das ligações e interações não homogêneas, Equação 8.

$$\frac{q_{eq}}{C_e} = -\frac{1}{K_d} \cdot q_{eq} + \frac{q_m}{K_d} \quad (8)$$

Onde:

q_{eq} : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

q_m : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

K_d : constante de dissociação efetiva.

C_e : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

A teoria clássica de Langmuir para adsorção é frequentemente aplicada para o tratamento qualitativo de adsorção. No entanto, tal aplicação é inapropriada dada a grande diferença no mecanismo de adsorção envolvendo macromoléculas e micromoléculas. Essas diferenças resultam principalmente de dois fatores:

- i) Existência de múltiplos sítios de ligação em argilas, o que resulta frequentemente em adsorção irreversível.
- ii) Natureza heterogênea da maioria das superfícies sólidas, ou seja, ocorrência simultânea de cargas positivas, cargas negativas ou até mesmo regiões hidrofóbicas (ROUQUEROL; ROUQUEROL, 1999).

2.9 Importância do uso das argilas no processo de remoção de metais pesados

A aplicação de argilas como adsorventes de metais pesados, por sua vez, ganha cada vez mais espaço nas pesquisas acadêmicas por se apresentar como um material relativamente barato, abundante no país e com boa capacidade de remoção (AL-DEGS, *et al.*, 2006; ARFAOUI; FRINI-SRASRA; SRASRA, 2008; BARBIER; DUC; PETIT-RAMEL, 2000; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2007; EREN, 2008; FAN *et al.*, 2009; GHORBEL-ABID *et al.*, 2009; GHORBEL-ABID; JRAD; TRABELSI-AYADI, 2010; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2005; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2006; KAYA; ÖREN, 2005; MALANDRINO *et al.*, 2006; MELLAH; CHEGROUCHE, 1997; NASEEM; TAHIR, 2001; VIEIRA *et al.*, 2010a; VIEIRA *et al.*, 2010b).

Eloussaief *et al.* (2009) estudaram os efeitos do pH e temperatura na adsorção de íons cobre em argilas verde e vermelha, provenientes da Tunísia. As argilas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios

X (FRX) e Fisissorção de Nitrogênio (método de BET). Foi avaliada também a capacidade de adsorção das argilas após a ativação com ácido sulfúrico a 6M. Foi observado que a ativação ácida aumentou a área superficial específica e volume total dos poros. A argila verde apresentou maior volume de poros e menos impurezas do que a argila vermelha. Assim, sob as mesmas condições a argila verde adsorveu íons de cobre melhor do que a argila vermelha. A adsorção alcançou um máximo em pH 5,5 e diminuiu com a temperatura. As isotermas foram representadas pelo modelo de Langmuir.

Bhattacharyya e Gupta (2011) estudaram a interação dos íons de cobre com as argilas caulinitas e montmorilonitas naturais e após a ativação ácida. Foi observado que a ativação ácida aumentou a capacidade de adsorção das argilas, devido ao aumento da área superficial e volume dos poros. Observou-se também a influencia do pH, onde a quantidade adsorvida aumentou com o aumento do pH, acontecendo a precipitação em pH 6,0. A capacidade de remoção da montmorilonita ativada foi melhor que a da caulinita também ativada, sendo esses valores 32,3 mg/g e 10,1 mg/g respectivamente. As isotermas foram representadas pelo modelo de Langmuir.

Bertagnolli, Kleinübing e Silva (2011) preparam a argila bentonita através de um tratamento térmico com o objetivo de avaliar o potencial de adsorção da argila em uma coluna de leito fixo. A argila foi calcinada a 400 e 500 °C. Os métodos de caracterização utilizados foram Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrofotometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDX), porosidade de mercúrio, Fisissorção de Nitrogênio (método de BET). Através do DRX, foi possível observar a presença da montmorilonita e quartzo. Foi observado também que a argila calcinada a 400 °C apresentou menor estabilidade na sua estrutura, quando comparada com a calcinada a 500 °C. De acordo com esse estudo a melhor condição de remoção do cobre foi a da argila calcinada a 500 °C.

O presente trabalho faz parte de uma série de pesquisas que vem sendo desenvolvidas no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG), visando a preparação de argilas e suas potencialidades na remoção de metais pesados.

Silva (2005) estudou a remoção do cádmio num efluente sintético utilizando argilas bentoníticas Primavera e de Pernambuco, em dois sistemas, um de banho finito e outro utilizando coluna de leito fixo. Os estudos realizados apontaram estes materiais como promissores na remoção de íons Cd^{2+} em efluentes sintéticos contendo baixos teores deste metal. Testes foram realizados em sistema de banho finito com concentrações iniciais variando de 18 a 185 ppm a pH e temperatura constantes, de 4,5 e 27 °C respectivamente, apresentando um percentual de remoção superior a 80%, para a concentração de 18 ppm. Aos dados obtidos foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo o melhor ajuste obtido usando o modelo de Langmuir para a argila Primavera e o de Freundlich para a argila de Pernambuco. Nos ensaios realizados em coluna de leito fixo, foi aplicado um planejamento fatorial do tipo 2^2 e verificou-se que o aumento da vazão influencia negativamente no processo de remoção de cádmio enquanto que a concentração atua de forma positiva. A argila Primavera mostrou-se mais eficiente tanto nos ensaios de banho finito quanto na coluna de leito fixo, provavelmente por apresentar maior área superficial que a de Pernambuco.

Almeida Neto (2007) realizou estudos com o objetivo de avaliar o desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo. Foi analisado a adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} , individualmente, de efluente sintético em coluna de leito fixo e tendo como adsorventes argilas bentoníticas (denominadas Bofe e Verde-Lodo), provenientes de Boa Vista – PB. Os métodos de caracterização utilizados foram Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Térmica Diferencial (ATD), Termogravimetria (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fisissorção de Nitrogênio (método de BET). A coluna de leito fixo construída em acrílico possuía 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno. Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, BET e GAB no ajuste dos dados de equilíbrio. A argila Bofe, calcinada a 500 °C apresentou área superficial 83,18 m^2/g , enquanto que a argila Verde-Lodo, calcinada a 500 °C, apresentou uma área de 51,9 m^2/g . Mediante análise das curvas de ruptura obtidas em todos os sistemas de adsorção, a variável que mais influenciou foi a concentração inicial de alimentação. Os resultados finais dos planejamentos experimentais mostraram que: a adsorção de Cu^{2+} sobre a argila Bofe apresentou bom desempenho sob diâmetro de partícula 0,46 mm e concentração inicial de Cu^{2+} 50 ppm; a adsorção de Cd^{2+} sobre a argila Bofe apresentou bom desempenho sob diâmetro de partícula 0,65 mm

e concentração inicial de Cd^{2+} 100 ppm; a adsorção de Cd^{2+} sobre a argila Verde-Lodo apresentou bom desempenho sob diâmetro de partícula 0,46 mm, concentração inicial de Cu^{2+} 250 ppm e vazão de 4 mL/min. O Cu^{2+} não foi removido pela argila Verde Lodo. Os dados de equilíbrio de adsorção do Cd^{2+} e Cu^{2+} sobre a argila Bofe foram melhores ajustados pelo modelo de Langmuir. Os dados de equilíbrio de adsorção do Cd^{2+} sobre a argila Verde-Lodo foram melhores ajustados pelo modelo de GAB.

Vilar (2007), Vilar *et al.* (2009a) e Vilar *et al.* (2009b) caracterizaram a argila chocolate, na sua forma natural como também modificada por meio de Ativação Térmica (300, 400 e 500 °C), e avaliaram sua potencialidade como adsorvente no processo de remoção de níquel. As argilas chocolate: natural e ativadas termicamente foram caracterizadas por DRX. As argilas que foram submetidas às Ativações Térmicas apresentaram modificações em suas estruturas, essas modificações foram comprovadas através dos DRXs. Foi estabelecido o procedimento para remoção de Ni^{2+} a partir de um efluente inorgânico sintético, utilizando as argilas chocolate ativadas termicamente. Para avaliar a influência dos principais parâmetros, como temperatura do tratamento térmico (300, 400 e 500°C), diâmetro médio de partícula (0,337, 0,567 e 0,855 mm) e concentração inicial da solução de níquel (30, 60 e 90 ppm) sobre a remoção do Ni^{2+} , foi utilizado o planejamento fatorial 2^3 e os melhores resultados obtidos foram: temperatura de 300 °C, diâmetro médio de partícula de 0,337 mm e concentração inicial de Ni^{2+} de 90 ppm.

Cabral (2008), Cabral *et al.* (2009) e Cabral, Brito e Rodrigues (2009) utilizaram as argilas: Verde-Lodo sem tratamento e organofílica como adsorventes, para tratar soluções sintéticas de cromo trivalente. O trabalho foi realizado em duas etapas, a 1ª etapa consistiu em preparar a argila Verde-Lodo organofílica, partindo-se da argila Verde-lodo sem tratamento e do sal quaternário de amônio (brometo de cetiltrimetilamônio). Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG), teste de Inchamento de Foster e teste de Capacidade de Adsorção. Os resultados indicaram que foram obtidos materiais organofílicos e que os mesmos apresentaram capacidade de adsorção nos solventes orgânicos testados. A 2ª parte teve por finalidade avaliar a remoção de Cr^{3+} em solução preparada em laboratório utilizando um sistema de banho finito e tendo como

adsorventes as argilas: Verde-Lodo sem tratamento e organofílica. Os ensaios em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial 2^3 com 3 experimentos no ponto central utilizando o Software Minitab 13.0, foi avaliado a influência dos fatores: agitação mecânica variando de 150 a 250 rpm; potencial hidrogeniônico variando de 3,0 a 5,0 e concentração inicial de cromo variando de 10 a 70 ppm, em relação as variáveis de respostas: porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e quantidade útil de remoção de cromo (qe). Os resultados finais após tratamento estatístico mostraram que, de forma geral, a argila Verde-Lodo sem tratamento apresentou maior eficiência na remoção de cromo, quando comparada a argila Verde-Lodo organofílica.

Sousa (2009) e Sousa *et al.* (2009), estudaram a remoção de metais pesados de efluentes contaminados, com chumbo, utilizando como sólido adsorvente, argila cinza nacional, além de, realizar o tratamento do resíduo sólido oriundo do processo de remoção do chumbo por adsorção. O trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira etapa, foi realizada a caracterização da argila cinza, através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG). Na segunda etapa foram realizados os ensaios de banho finito, ou ensaios de adsorção, para determinar o percentual e a capacidade de remoção do chumbo pela argila cinza. Na terceira etapa foi realizado o estudo da estabilização por solidificação do resíduo sólido perigoso gerado na adsorção, visando converter o resíduo de classe I (perigoso), para classe II (não perigoso). O resultado das caracterizações identificaram a argila cinza como sendo uma mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas. Os ensaios de banho finito comprovaram que a argila cinza tem grande afinidade com o metal chumbo (Pb^{2+}), atingindo remoções de 100% nas condições de pH igual a cinco, independente das variáveis concentração e velocidade de agitação. Os resíduos sólidos perigosos tratados pela estabilização por solidificação apresentaram boa integridade. A lixiviação e solubilização mostraram que após o tratamento, o resíduo sólido da adsorção passou de classe I (perigoso) para classe IIA - não inerte (não perigoso) e a eficiência do processo, em todos os ensaios foram superiores a 99%, atingindo 99,92% para o ensaio que utilizou 10% de resíduo sólido da adsorção.

Lima (2011), Lima *et al.* (2011a), Lima *et al.* (2011b), Lima, Rodrigues e Brito (2011), Lima *et al.* (2010) caracterizaram e avaliaram argilas nacionais na atenuação

de metais pesados, visando utilização em camadas de retenção de aterros sanitários industriais. A primeira parte do trabalho teve como foco a caracterização das argilas Cinza e Brasgel através das técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Capacidade de Troca Catiônica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho e Adsorção Física de Nitrogênio (método de BET). Depois de caracterizadas, as argilas foram avaliadas quanto a sua capacidade de remoção (qe) e seu percentual de remoção (%Rem) de metais (zinco e chumbo), presentes num efluente sintético, através de um sistema de banho finito. Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 avaliando duas variáveis de entrada: concentração inicial de metais pesados (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A segunda parte do trabalho visou utilizar a argila com maior potencial de remoção no tratamento de um resíduo sólido sintético (contendo zinco e chumbo) para possível uso em camadas de retenção de aterros sanitários industriais. Com as análises de Difração de Raios X, composição química e microscopia, foram comprovadas que a argila Cinza é composta por uma mistura de argilominerais do grupo das micas e caulinitas e que a Argila Brasgel tem como argilomineral predominante a esmectita. Os resultados mostraram a argila Brasgel como melhor adsorvente dos metais pesados (zinco e chumbo) quando comparada a argila Cinza. Os ensaios cinéticos e de equilíbrio comprovaram que a argila Brasgel possui grande capacidade de adsorção de íons metálicos.

Patrício, Silva e Rodrigues (2011), conduziram uma investigação sobre a performance da argila organofílica como adsorvente no processo de remoção de chumbo em efluente líquido gerado em laboratório químico, utilizando um sistema de banho finito. Foi sintetizada a argila Brasgel organofílica, partindo-se da argila Brasgel sem tratamento e do sal quaternário de amônio (Praepagen). As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e testes de Capacidade de Adsorção. Os resultados indicaram que o sal quaternário de amônio foi intercalado entre as camadas da argila. Um planejamento fatorial 2^2 foi conduzido com três pontos centrais em sistema de banho finito para determinar a velocidade e capacidade de remoção da argila organofílica. Valores de 99,68% de eficiência de remoção e 3,74 mg/g de capacidade de remoção foram atingidos nos experimentos, indicando que o uso da argila organofílica tem grande potencial no processo de remoção de chumbo.

Silva *et al.* (2011a) analisaram o desempenho da argila organofílica como adsorvente no processo de adsorção de íons de zinco presentes em efluente líquido gerado em laboratório químico. A argila organofílica foi preparada, partindo-se da argila Bentonita verde em sua forma natural e do sal quaternário de amônio cloreto de distearildimetil amônio (Praepagen WB). As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e testes de Capacidade de Adsorção. Os resultados confirmaram a presença do sal quaternário de amônio nos espaços da argila. Os ensaios em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento fatorial 2^2 com três experimentos no ponto central, avaliando-se a influência dos fatores escolhidos: pH variando de 3,0 a 5,0 e concentração inicial de zinco variando de 10 a 50 mg/L, em relação as variáveis de respostas: percentagem de zinco removido (%Rem) e capacidade de remoção no equilíbrio qeq (mg de metal/g de adsorvente). Os valores de 56,83% e 2,07 mg/g foram obtidos nos experimentos, indicando que o uso da argila organofílica no processo é viável devido seu grande potencial na adsorção de zinco.

Patrício *et al.* (2011), sintetizaram duas argilas organofílicas partindo da argila Bentonita verde e Bragel em suas formas naturais e avaliaram o potencial no processo de remoção de zinco de efluentes líquidos através de um sistema de banho finito. Após o processo de tratamento, as argilas na forma natural e organofílicas foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), além disso, as argilas organofílicas obtidas foram submetidas ao teste de Inchamento de Foster, visando analisar o comportamento das mesmas em determinados solventes orgânicos. Foi realizada a análise da eficiência das argilas organofílicas no processo de remoção de Zn^{+2} presente em soluções baseados em um planejamento fatorial $2^2 + 3$ repetições no ponto central, tendo como variáveis de análise o pH da solução (3,0 a 5,0) e a concentração inicial de zinco (10 a 50 ppm). A porcentagem de remoção total do metal (Zn) mais alta foi obtida 74,76% quando a concentração inicial da solução (Zn) usada foi 10ppm. Também foi observado que o melhor resultado para capacidade de remoção no equilíbrio foi de 2,52 mg de Zn removido para cada grama de argila.

Mota (2013) modificou termicamente a 500°C a argila Chocolate B natural para ser avaliada em processo de remoção de metais pesados (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) de efluentes sintéticos utilizando sistema de banho finito avaliando as argilas (natural e modificada termicamente a 500°C) quanto a sua capacidade de remoção (qeq) e

sua percentagem de remoção (%Rem) de metais. Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 analisando as duas variáveis de entrada concentração inicial de metais pesados (10, 30 e 50 mg.L⁻¹) e pH (3, 4 e 5). Os resultados das análises de DRX e EDX comprovaram que a argila Chocolate B natural tem como argilomineral predominante a esmectita e ainda misturas de caulinita e quartzo. A ativação térmica conduziu a algumas modificações, tais como modificação estrutural, verificada por meio da Difração de Raios X (DRX) e redução no valor da área superficial específica e no valor da Capacidade de Troca Catiônica. A análise estatística revelou que o fator pH teve forte significância sobre a resposta percentual de remoção (%Rem), assim como a concentração inicial teve sobre a capacidade de remoção (qe). Os resultados finais após os ensaios de remoção de metais pesados (Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺) mostraram que, de forma geral, a argila Chocolate B natural apresentou maior eficiência na remoção de metais pesados, quando comparada a argila Chocolate B modificada termicamente a 500 °C.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo da remoção dos metais cádmio e níquel de efluente sintético, utilizando a argila Brasgel natural e modificada.

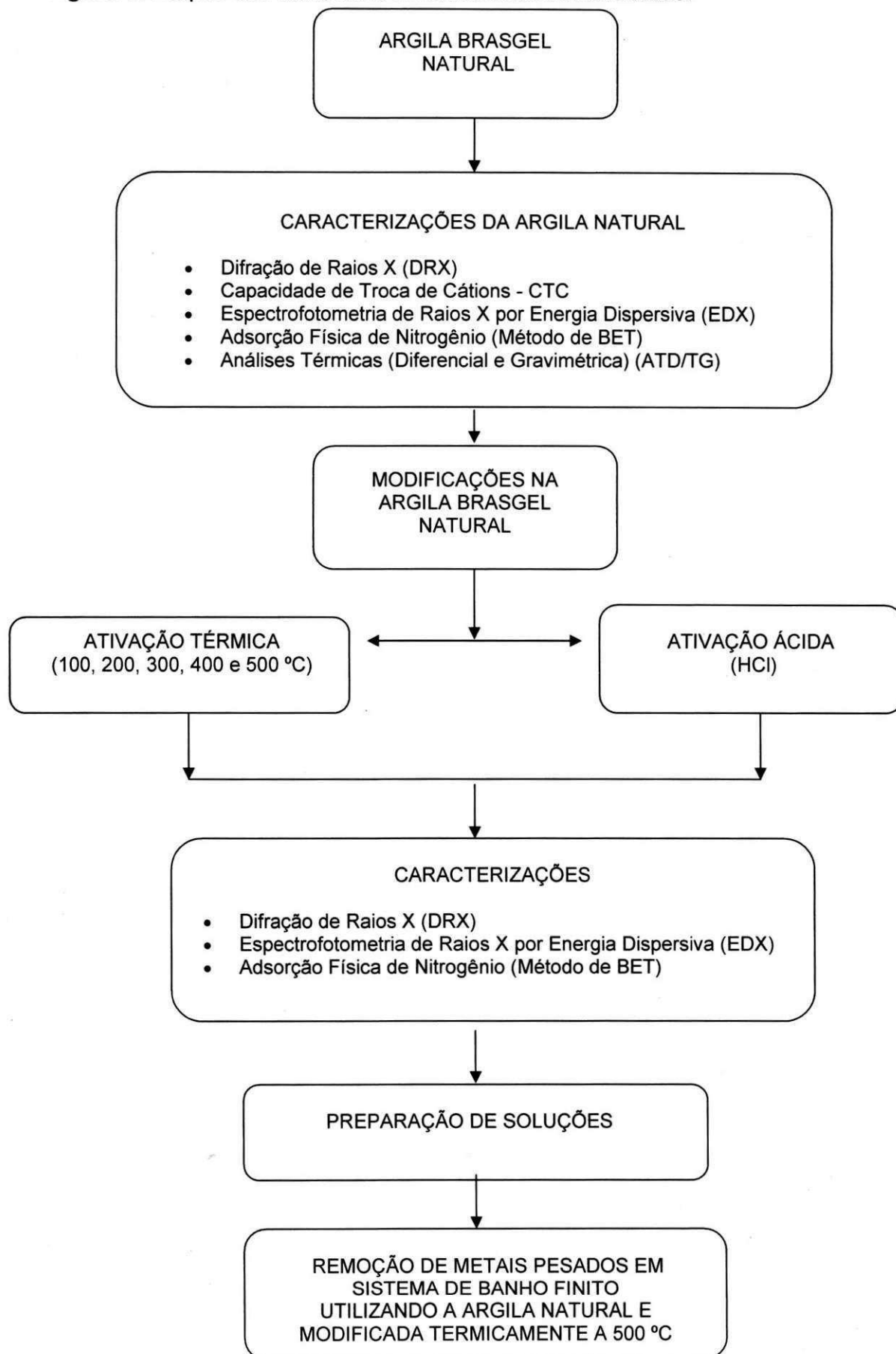
3.1 Materiais utilizados

- Argila Brasgel natural, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN)
- Pipetas
- Erlenmeyers
- Balões e Béqueres
- Seringas de vidro
- Nitrato de Cádmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ – Vetec
- Nitrato de Níquel hexahidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ – Ecibra
- Ácido Clorídrico (HCl) – Ecibra
- Hidróxido de Sódio (NaOH) – Merck
- Shaker – Biotech International
- pHmetro Digital, Gehaka – PG2000
- Balança Analítica, Marte – AL 200C

3.2 Metodologia

Este estudo vem sendo desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG). A Figura 6 representa as etapas da pesquisa.

Figura 6: Etapas das atividades desenvolvidas neste estudo.



3.3 Argilas modificadas

3.3.1 Ativação térmica

A argila Brasgel natural foi submetida a um tratamento térmico visando a sua menor expansão quando submetida à solução aquosa e à agitação. Foram peneiradas e pesadas 25 g da argila Brasgel natural e distribuídas em 5 cadinhos distintos contendo 5 g da argila cada amostra. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico em mufla a diferentes temperaturas. A amostra 1 foi submetida a temperatura de 100 °C, a amostra 2 foi submetida a 200 °C, a amostra 3 foi submetida a 300 °C, a amostra 4 foi submetida a 400 °C e a amostra 5 foi submetida a 500 °C, o tempo dessas amostras na mufla foi de 24 horas ininterruptos.

3.3.2 Ativação ácida

A ativação foi efetuada com ácido clorídrico (HCl) nas seguintes condições: temperatura de 80 °C; tempos de reação = 30 minutos, 1 h, 2 h e 3 h com concentração do ácido de 6M; relação massa argila/volume solução 1 g/10 mL.

Foram separados 4 recipientes de vidro, onde em cada recipiente foram colocados em contato 4 g da argila com 40 ml da solução a 6 M. As misturas foram agitadas manualmente, tampou-se os recipientes e em seguida foram levados a estufa a 80 °C. A primeira amostra foi retirada a 30 min, a segunda amostra foi retirada a 1 h, a terceira a 2 h e a quarta amostra foi retirada da estufa após 3 h. Totalizando 4 amostras para o ácido clorídrico.

3.4 Caracterização

• **Difração de Raios X (DRX)**

Neste estudo, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. As amostras foram analisadas mediante o método do pó, empregando-se um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de $0,02\theta$ e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de $2^\circ (2\theta)/\text{min}$, com ângulo de 2θ percorrido de 5° a 50° .

A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ).

• **Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)**

A espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) determina quantitativamente, os elementos presentes na forma de óxidos, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos por cada elemento químico presentes na amostra.

As amostras foram homogeneizadas e peneiradas a malha 200 mesh (abertura de 0,075 mm). A análise foi realizada no Laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA).

• **Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)**

A área de superfície específica de um material sólido é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do sólido, expressa geralmente em cm^2 ou m^2 por grama de sólido.

O método BET baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. O valor da área de superfície específica foi determinado pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET) por adsorção de nitrogênio.

A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ).

• **Capacidade de Troca Catiônica (CTC)**

Inicialmente, pesou-se 5,0 g da amostra de argila e colocou-se em um erlenmeyer que continha 200 mL de acetato de amônio 3 M. Em seguida colocou-se o erlenmeyer em agitador magnético e deixou-se sob agitação constante por 12 horas.

Após este procedimento, centrifugou-se para obter a amostra, que foi lavada com álcool etílico com objetivo de retirar o excesso de acetato de amônio. O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à 60 °C ± 5 °C por 24 horas para secagem.

Pesou-se 1,5 g do material, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco no aparelho.

Adicionou-se hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea. Logo em seguida, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. O NH₃ desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo NH₃.

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (mL) gasto na titulação. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação 9.

$$CTC = \frac{N * f * V_{HCl} * 100}{M} \quad (9)$$

Onde:

CTC: capacidade de troca catiônica (meq/g);

N: normalidade do HCl = 1 N;

f: fator de correção do ácido (f = 1);

V_{HCl} : volume de HCl gasto na titulação (mL);

M: massa da amostra (g).

A análise foi realizada no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

• **Análises Térmicas Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)**

A análise foi realizada no equipamento de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H com taxa de aquecimento de 12,5 °C/min e atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 ml/min.

A análise foi realizada no Laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA).

3.5 Preparação dos efluentes sintéticos

Para a obtenção das soluções dos efluentes sintéticos com concentração de cádmio e níquel a 10, 30 e 50 ppm foram utilizados os sais de nitrato de cádmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e nitrato de níquel hexahidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. O pH foi ajustado em 3, 4 e 5, utilizando soluções diluídas a 3% de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

3.6 Planejamento experimental

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. Os experimentos são realizados em todas as combinações possíveis para os níveis selecionados (MONTGOMERY, 1997).

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^α onde “ α ” é o número de fatores e “b” é o número de níveis escolhidos. Em função deste número de fatores e de níveis, um planejamento fatorial de 2 variáveis e 2

níveis pode ser indicado como sendo 2^2 , o que sugere que são 4 os experimentos diferentes a serem realizados.

Em geral os planejamentos fatoriais do tipo 2^α são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região do espaço das variáveis. Entretanto para aumentar a margem explorada utilizaremos três pontos centrais entre as variáveis, constituindo assim, sete (7) experimentos realizados. Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em dois níveis é comum codificá-las usando sinais (+) e (-), como optamos por utilizar também um ponto central, este será representado por (0). A atribuição destes sinais aos níveis superiores, centrais e inferiores é feita de forma arbitrária e não interferem na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Neste estudo serão avaliados a influência de dois fatores quais sejam concentração e pH, sobre as respostas percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção total (q_{eq}).

A Tabela 1 apresenta a matriz das variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o cádmio, sobre a argila Brasgel.

Tabela 1: Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 , para o cádmio.

Variáveis	Níveis
Concentração de cádmio em solução (ppm)	(-1) = 10
	(0) = 30
	(+1) = 50
pH da solução	(-1) = 3
	(0) = 4
	(+1) = 5

Já a Tabela 2, apresenta a matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central, para o cádmio.

Tabela 2: Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central, para o cádmio

Ensaio	Co	pH
1	-	-
2	+	-
3	+	+
4	-	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

A Tabela 3 apresenta a matriz das variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o níquel sobre a argila Brasgel.

Tabela 3: Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 , para o níquel.

Variáveis	Níveis
Concentração de níquel em solução (ppm)	(-1) = 10
	(0) = 30
	(+1) = 50
pH da solução	(-1) = 3
	(0) = 4
	(+1) = 5

Já a Tabela 4, apresenta a matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central, para o níquel.

Tabela 4: Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central, para o níquel.

Ensaio	Co	pH
1	-	-
2	+	-
3	+	+
4	-	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

3.7 Realização de ensaios em sistema de banho finito

Para a realização dos ensaios em sistema simples, Cd e Ni individual, os ensaios foram realizados simultaneamente, onde foi seguido rigorosamente a matriz de ensaios. Foi pesado 0,5 g de argila e colocada em contato com 50 ml da solução contendo metal pesado (Cd, Ni) com concentrações de 10, 30 e 50 ppm. Quando colocados em contato, solução e argila, o pH foi ajustado para 3,0; 4,0 ou 5,0; de acordo com a matriz de ensaios e colocado sob agitação mecânica de 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 min foi observado a variação de pH, ajustando-o (quando necessário). Após o tempo de 5 horas, as soluções contendo argila e metal pesado, foram filtradas, onde os filtrados foram enviados para análise.

Para a realização dos ensaios em sistema binário (Cd/Ni) em mistura, os ensaios foram realizados simultaneamente, onde foi seguido rigorosamente a matriz de ensaios. Foi pesado 0,5 g de argila e colocada em contato com 50 ml da solução com concentrações de 10, 30 e 50 ppm, considerando os dois metais. Os demais procedimentos foram semelhantes aos dos metais individuais.

O equipamento utilizado nos ensaios de banho finito foi um shaker com controle de agitação, conforme Figura 7.

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ).

Figura 7: Equipamento utilizado nos ensaios de banho finito.



3.8 Determinação da quantidade de metal (Cd, Ni, Cd/Ni)

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal (Cd, Ni, Cd/Ni), presente na fase líquida das soluções a serem preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido, preciso e usar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção foram obtidas através das Equações, 10 e 11, respectivamente:

$$\%Rem = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (10)$$

Onde:

%Rem: porcentagem de remoção.

C_o : concentração inicial (ppm).

C : concentração final (ppm)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (11)$$

Onde:

q_{eq} : capacidade de remoção útil (mg de metal/g do adsorvente)

V : volume de solução (mL).

m : massa de adsorvente (g)

C_o : concentração inicial (ppm).

C_{eq} : concentração no equilíbrio (ppm).

3.9 Isoterma de equilíbrio para a argila em sistemas de banho finito

Os ensaios foram realizados simultaneamente, colocando-se 6 erlenmeyers de 125 ml contendo 50 ml da solução do metal pesado com concentrações de 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 70 ppm, 100 ppm e 130 ppm respectivamente em contato com 0,5 g de argila e mantidos sob agitação de 200 rpm a uma temperatura de 27 °C, por 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

3.10 Teste cinético para a argila em sistemas de banho finito

O teste cinético foi realizado por meio da técnica de banho finito, onde as condições de pH, agitação e concentração, foram determinadas pelo planejamento experimental que forneceu a melhor percentagem de remoção de metal pesado (Cd, Ni, Cd/Ni) pela argila Brasgel.

O experimento consistiu em manter sob agitação constante um conjunto de béqueres de 500ml, a temperatura ambiente, uma mistura na proporção de 1/100 massa de argila/volume de solução de metal pesado (Cd, Ni).

Com objetivo de estudar a cinética de remoção, foram coletadas alíquotas de 3 ml de solução, em intervalos de tempos de 1; 4; 8; 12; 16; 20; 30; 40; 50; 60; 90; 120; 150 minutos, para a obtenção da curva de concentração de metal pesado (Cd, Ni) em função do tempo de remoção, a fim de se avaliar o tempo de equilíbrio, tomando-se cuidado para que o volume retirado não ultrapassasse 8% do volume total.

4 RESULTADOS

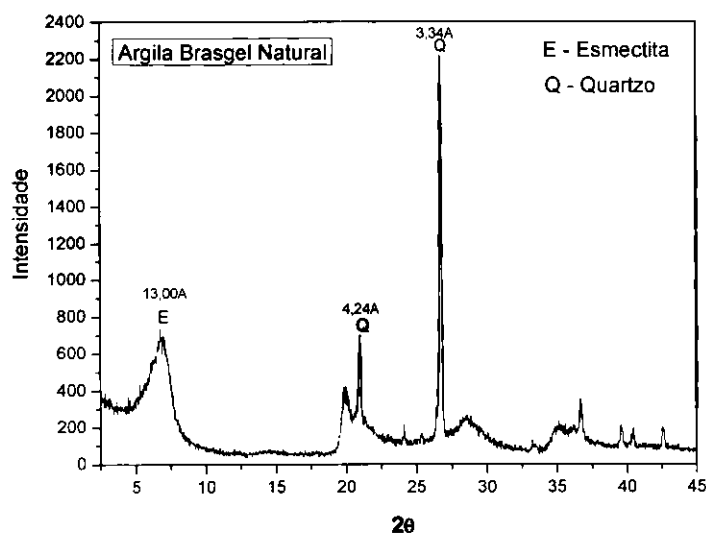
4.1 Resultados de caracterização da argila brasgel natural

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A amostra foi analisada utilizando o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte.

A Figura 8 apresenta o Difratoograma de Raios X da argila Brasgel natural.

Figura 8: Difratoograma de Raios X da argila Brasgel natural.



Analisando o difratograma da argila Brasgel natural apresentado na Figura 8, observa-se o aparecimento do pico a uma distância interplanar de ($d = 1,300$ nm), que segundo Souza Santos (1989) é característico do grupo da esmectita. Observou-se também a presença do quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de $d = 0,424$ nm e $d = 0,334$ nm (SOUZA SANTOS, 1989).

4.1.2 Análise Química por Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise química a partir da Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), para a argila Brasgel natural.

Tabela 5: Composição química da argila Brasgel natural.

Componentes	Argila Brasgel natural (%)
SiO ₂	56,78
Al ₂ O ₃	22,84
Fe ₂ O ₃	10,37
K ₂ O	1,04
CaO	6,13
Outros	2,84
Total	100

Analisando os resultados da Tabela 5, observa-se que a argila apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (Al₂O₃) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 79%. Também apresenta um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃).

Pode-se verificar que o conteúdo de SiO₂ é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo, já o Al₂O₃ existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita. O Fe₂O₃ presente na amostra está possivelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita (SOUZA SANTOS, 1992; MENEZES *et al.*, 2009).

4.1.3 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Utilizando o método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Capacidade de troca catiônica da argila Brasgel natural.

Amostra	CTC (meq/100 g de argila)
Argila Brasgel	92,00

O valor da capacidade de troca catiônica está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da literatura, 80 a 150 meq/100 g de argila (GRIM, 1968; GOMES, 1988).

4.1.4 Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)

O resultado obtido para a área específica da amostra de argila Brasgel natural encontra-se na Tabela 7.

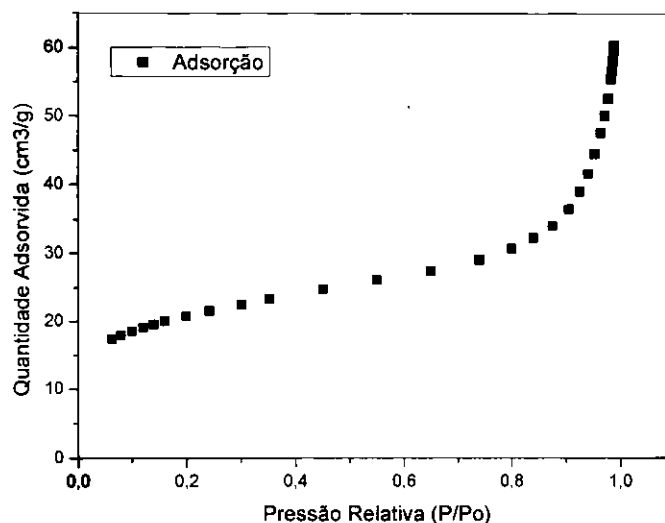
Tabela 7: Propriedades texturais da argila Brasgel natural.

Argila Brasgel após ativação ácida	Área (BET) (m²/g)	Volume total de poros (cm³/g)	Volume de microporos (cm³/g)	Volume de mesoporos (cm³/g)
Brasgel	73	0,0873	0,0099	0,0726

Valores de área superficial específica de 73 m²/g e de volume de mesoporos (0,07259 cm³/g) encontrado para a argila Brasgel natural, representa um valor típico de argila esmectítica (RODRIGUES, 2003; SILVA; RODRIGUES; SILVA, 2009; VIEIRA *et al.*, 2010a).

A isoterma de adsorção de Nitrogênio da argila Brasgel natural encontra-se na Figura 9.

Figura 9: Isoterma de adsorção de Nitrogênio da argila Brasgel natural.



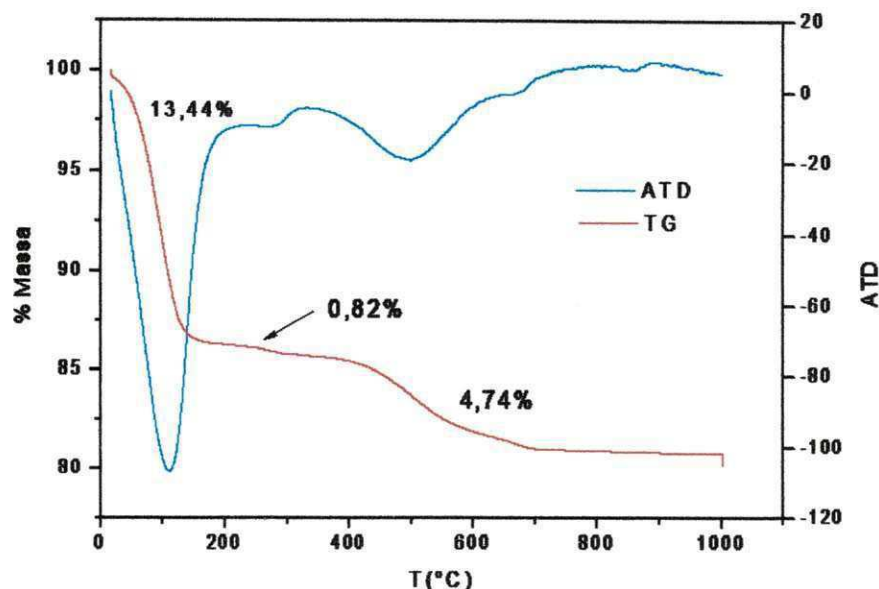
A Figura 9 mostra a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa pressão, de $P/P_0 = 0$ a $0,2$, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e a superfície de microporos, se tais poros (diâmetro $0-2$ nm) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos ($4-40$ nm). Finalmente, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Ao verificar os resultados apresentados na Tabela 7, observa-se que valor de microporos ($0,009913$ cm³/g) é bem inferior ao valor de mesoporos ($0,07259$ cm³/g) estando em concordância com a literatura (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006), onde na argila esmectítica existem mais quantidade de mesoporos que microporos.

4.1.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

Na Figura 10 são mostradas as curvas termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) da argila Brasgel natural.

Figura 10: Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da argila Brasgel natural.



Verifica-se a partir da curva TG da argila Brasgel natural uma perda de massa de 13,44 %, devido a perda de água livre e pela curva de DTA observa-se o caráter endotérmico dessa perda que ocorre entre 19 °C e 150 °C, percebe-se também uma perda de massa de 0,82 % entre 160 °C e 344 °C devido à perda de matéria orgânica presentes na argila. Outra perda de massa de 4,74 %, é observada entre 350 °C e 710 °C devido à perda de hidroxila estrutural. Portanto, a análise termogravimétrica para a amostra da argila Brasgel natural evidencia uma perda total de massa de 19 %.

4.2 Resultados de caracterização da argila brasgel modificada

4.2.1 Ativação ácida

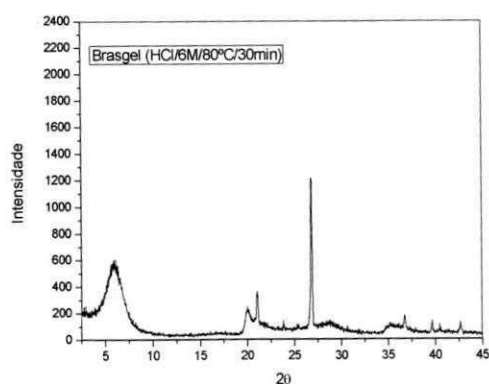
Em geral, o processo de ativação ácida consiste em duas etapas: (1) substituição dos cátions trocáveis por prótons e (2) a dissolução dos íons metálicos a partir da estrutura da argila, por depopulação da camada octaédrica (FERNANDES *et al.*, 2007).

Ativação de argila por ácido é uma importante etapa para adsorção de algumas impurezas pela argila ativada. Isto é denominado “processo de ativação” (CHRISTIDIS; SCOTT; DUNHAM, 1997).

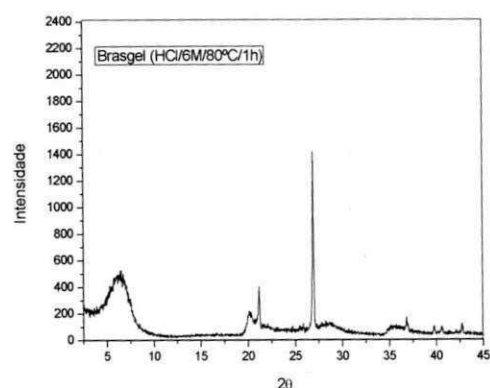
A Ativação Ácida foi efetuada com ácido clorídrico nas seguintes condições: temperatura 80 °C; tempos de reação = 30 minutos, 1 h, 2 h e 3 h com concentração do ácido de 6 M; relação massa argila/volume solução 1 g/10 mL. A Figura 11 (a, b, c, d) apresentam os difratogramas das argilas Brasgel após ativação ácida com HCl.

Figura 11: Difratogramas de Raios X das argilas Brasgel ativadas com ácido clorídrico a temperatura de 80 °C: (a) 30 minutos; (b) 1 hora; (c) 2 horas; (d) 3 horas.

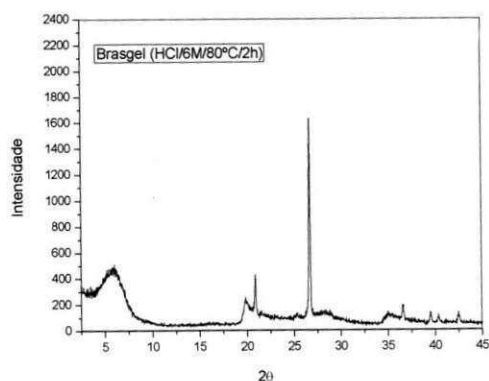
a)



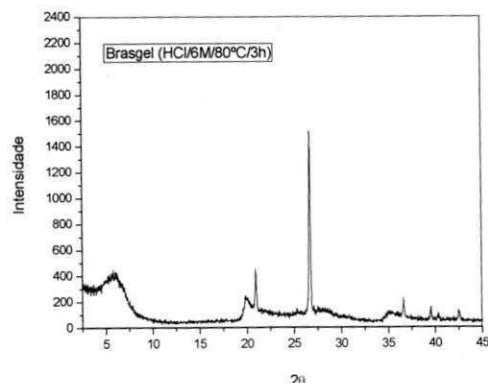
b)



c)



d)



Os difratogramas da argila Brasgel ativada revelam que houveram modificações. A largura e a intensidade dos picos foram reduzidas, conforme pode ser visto na Figura 11 a. Comportamento semelhante pode ser observado na Figura 11 b, c e d. É possível identificar que os tratamentos não provocam danos substanciais à argila.

A Tabela 8 apresenta a composição química das argilas Brasgel: natural e após ativação ácida com HCl.

Tabela 8: Composição química da argila Brasgel natural e após ativação ácida (HCl) a 80 °C.

Componentes	Brasgel natural	A.A (30 min)	A.A (1h)	A.A (2h)	A.A (3h)
SiO ₂	56,78	70,68	73,19	75,06	75,60
Al ₂ O ₃	22,84	17,52	17,71	16,53	15,87
Fe ₂ O ₃	10,37	9,08	6,64	5,78	4,33
CaO	6,13	0,11	0,07	0,06	0,06
K ₂ O	1,04	0,40	0,35	0,31	0,29

As argilas Brasgel natural e após ativações ácidas, apresentaram teores de SiO₂ e Al₂O₃ pertencentes a estrutura das esmectitas. Foram identificados Fe, Ca e K, expressos como óxidos.

As ativações ácidas (30 minutos a 3 horas) conduziram a uma diminuição dos teores de alumínio (Al₂O₃) e ferro (Fe₂O₃). Este fato pode ser explicado porque as bordas dos cristais são abertas e os cátions Al³⁺ e Fe³⁺ das folhas octaédricas (camadas 2:1) são expostas ao ácido e se tornam solúveis (RODRIGUES, 2003; DOMBROWSKY; HENDERSON, 1997). O tratamento ácido (30 minutos a 3 horas) substitui os cátions trocáveis pelos íons hidrogênio, conforme a literatura (VALENZUELA-DIAZ; SOUZA SANTOS, 2001).

Conforme foi citado anteriormente, o tratamento ácido lixívia os cátions (Al, Mg, Fe) das folhas octaédricas e tetraédricas. Substitui os cátions trocáveis (Fe, Mg, Ca) por íons H⁺. O mecanismo mais significante na ativação da argila natural é a troca por íons H⁺ (DOMBROWSKY; HENDERSON, 1997). Durante o processo de ativação, uma considerável quantidade de cátions (Fe, Mg, Ca) foram substituídos por cátions H⁺ que aumentam a área superficial específica, conforme apresentados os resultados na Tabela 9.

Os resultados obtidos das propriedades texturais da argila Brasgel após ativação ácida, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Propriedades texturais da argila Brasgel: natural e após ativação ácida.

Argila Brasgel natural e após ativação ácida	Área (BET) (m²/g)	Volume total de poros (cm³/g)	Volume de microporos (cm³/g)	Volume de mesoporos (cm³/g)
Brasgel natural	73	0,0873	0,0099	0,0726
A.A (30 min)	132	0,1106	0,0186	0,0718
A.A (1 h)	162	0,1361	0,0152	0,0938
A.A (2 h)	194	0,1619	0,0105	0,1186
A.A (3 h)	285	0,2489	0,0106	0,1983

É observado na Tabela 9 que a argila Brasgel natural tem um valor de área específica de 73 m²/g. Este valor é típico de argilas do grupo das esmectita (MENEZES *et al.*, 2009). Após o tratamento ácido, percebe-se um aumento crescente nas áreas específicas. Estes aumentos foram de 80 % para 30 min, 120 % para 1 h, 166 % para 2 h e 290% para 3 h. Estes aumentos são devidos, principalmente a contribuição da superfície externa originada após tratamentos ácidos. Estes resultados são importantes uma vez que estes materiais irão ser utilizados como adsorventes.

Existe um aumento no volume de mesoporos com o aumento do tempo de ativação ácida, conforme pode ser visto na Tabela 9.

4.2.2 Ativação térmica

A mais comum modificação física é o tratamento térmico. A estrutura e a composição dos argilominerais podem ser modificadas pelo aquecimento a alta temperatura (HUSSIN; AROUA; DAUD, 2011).

A intensidade dos picos de DRX da argila Brasgel é reduzida após a ativação térmica e o pico característico do quartzo aumenta. Isto implica em mudanças no padrão regular da estrutura da argila comparada à original (argila Brasgel natural).

Os Difractogramas de Raios X (DRX) das argilas Brasgel: natural e ativadas termicamente (100, 200, 300, 400 °C e 500 °C) estão apresentados nas Figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17 respectivamente.

Figura 12: Difractograma da argila Brasgel natural.

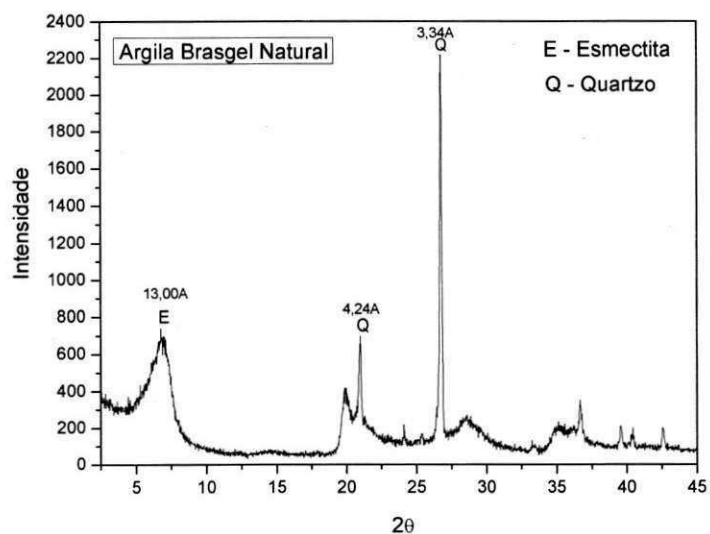


Figura 13: Difractograma da argila Brasgel ativada termicamente a 100 °C.

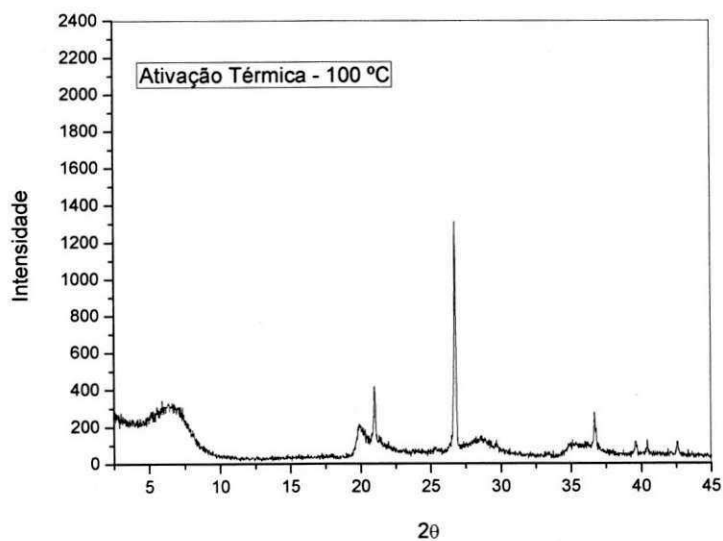


Figura 14: Difratoograma da argila Brasgel ativada termicamente a 200 °C.

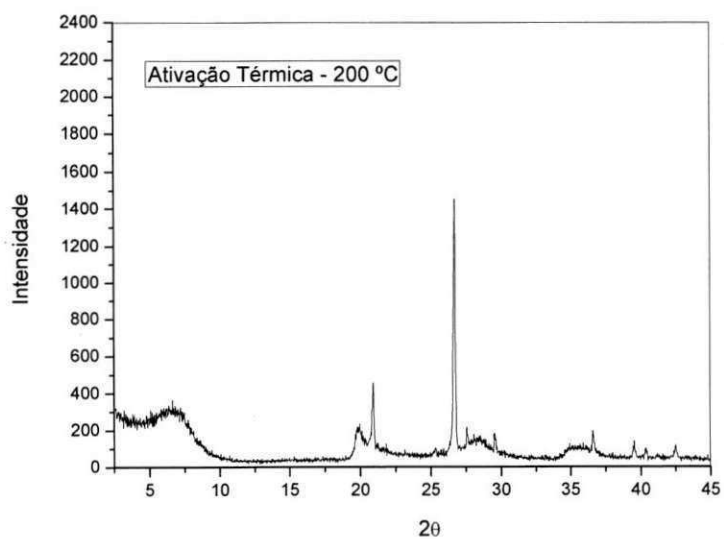


Figura 15: Difratoograma da argila Brasgel ativada termicamente a 300 °C.

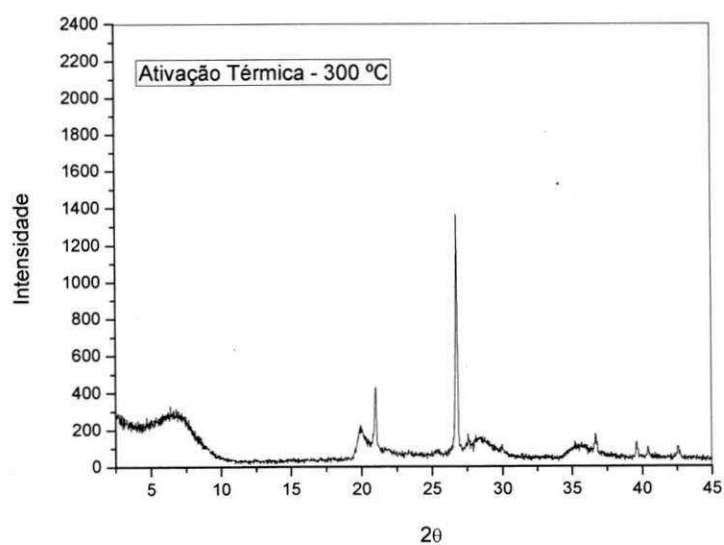


Figura 16: Difratoograma da argila Brasgel ativada termicamente a 400 °C.

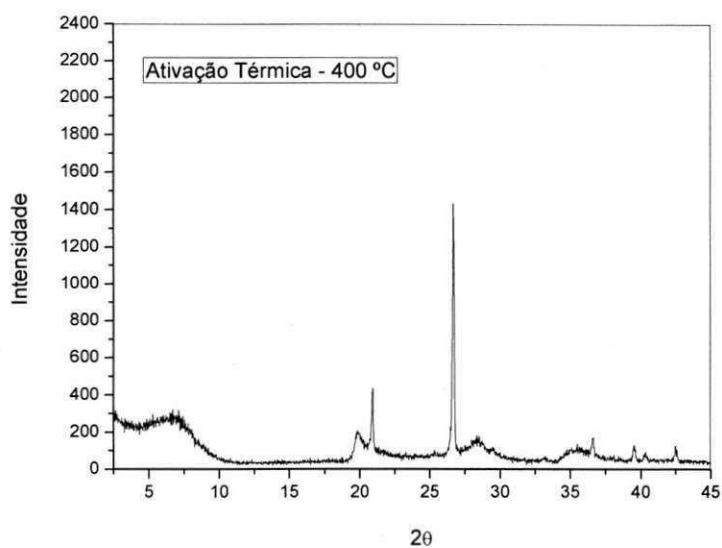
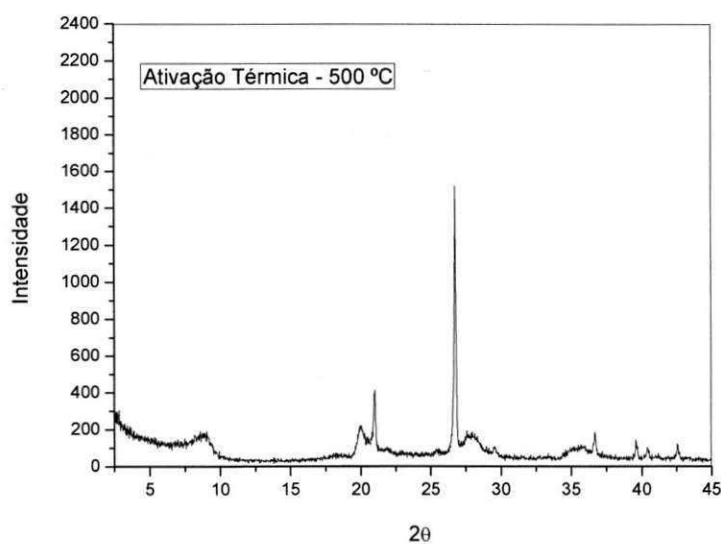


Figura 17: Difratoograma da argila Brasgel ativada termicamente a 500 °C.



Qualitativamente todas as amostras (argilas ativadas termicamente a 100, 200, 300, 400 e 500 °C) apresentam elevados teores de argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também a presença de quartzo em todas as amostras. Estes resultados estão em concordância com os encontrados na literatura (RODRIGUES, 2003).

A estabilidade térmica é uma propriedade importante do adsorvente que deve ser considerada, neste sentido investigar as modificações após o tratamento térmico é importante.

Analisando os difratogramas (Figuras 13, 14, 15, 16 e 17), é possível verificar que após a ativação térmica ocorreram de fato modificações estruturais. Os picos referentes às argilas esmectitas foram afetados, este fato foi evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita. Fazendo uma análise desses dados foi possível destacar que as argilas ativadas a 100, 200, 300 °C foram menos afetadas que as amostras ativadas a 400 e 500 °C.

Este fato confirma a influência do tratamento térmico (nas condições em que foi realizado) sobre as propriedades estruturais da argila Brasgel.

Vilar *et al.* (2009a), estudaram a caracterização de uma argila chocolate antes e após a ativação térmica (de 300, 400 e 500 °C). As principais diferenças entre as argilas ativadas e natural são as modificações estruturais, observadas por DRX e ATD/TG, bem como a modificação da capacidade de troca de cátions, observada pelo método do azul de metileno. Comparando os dados de Vilar *et al.* (2009a), com os dados apresentados neste trabalho verifica-se que a diferença está nas características das argilas. Por exemplo, a argila Brasgel natural possui menor teor de Fe₂O₃ (8,39 %) em comparação com a argila Chocolate natural que possui um teor de Fe₂O₃ (11,96 %).

Silva, Rodrigues e Silva (2009), caracterizou a argila de Toritama, estado de Pernambuco, na sua forma "in natura" após ativação térmica a 500 °C visando sua utilização na remoção de Cd²⁺. A remoção do Cd²⁺ pela argila ativada termicamente foi realizada em sistema de banho finito. O tratamento térmico modificou levemente a área, como mostrou a análise de área de superfície específica, mas não modificou a distribuição de diâmetro de poros. Os dados experimentais para o sistema de banho finito se ajustaram aos modelos estudados, Langmuir e Freundlich; no entanto, o modelo de Freundlich foi mais satisfatório. O processo de remoção de cádmio em sistema de banho finito pela argila de Toritama ativada termicamente a 500 °C só atinge o equilíbrio depois de 120 min e apresenta um percentual de cerca de 86,8% de remoção de cádmio. Analisando os resultados de Silva, Rodrigues e Silva (2009) com os dados deste trabalho, verifica-se que a diferença está nas características das argilas. Por exemplo, a área específica superficial da argila natural Brasgel tem um valor de área específica superficial de 73 m²/g enquanto a

argila de Toritama tem 63 m²/g. Além disso, a argila Brasgel natural possui menor teor de Fe₂O₃ (8,39 %) em comparação com a argila de Toritama que possui um teor de Fe₂O₃ (10,66 %).

Na Tabela 10 estão mostrados os resultados obtidos por adsorção física de N₂ (método BET) para as amostras após ativação térmica.

Tabela 10: Propriedades texturais das amostras após ativação térmica.

Argila Brasgel natural e após ativação térmica	Área (BET) (m²/g)	Volume total de poros (cm³/g)	Volume de microporos (cm³/g)	Volume de mesoporos (cm³/g)
Brasgel natural	73	0,0873	0,0099	0,0726
100 °C	78	0,0870	0,0148	0,0688
200 °C	83	0,0874	0,0162	0,0649
300 °C	75	0,0888	0,0132	0,0721
400 °C	69	0,0847	0,0122	0,0697
500 °C	66	0,0942	0,0080	0,0853

O valor da área superficial específica da argila calcinada depende da temperatura e do tempo de calcinação (BOJEMUELLER; NENNEMANN; LAGALY, 2001). Neste estudo a ativação térmica foi realizada por um período de 24 horas, variando a temperatura numa faixa de 100 a 500 °C.

A ativação da argila é geralmente feita pela calcinação da temperatura de desidroxilação da argila encontrado em estudos anteriores (GRIM, 1968). Entretanto este tratamento não tem melhorado o aumento da área superficial específica, conforme resultados apresentados na Tabela 10. Dada a importância das condições da ativação térmica e o uso de tais materiais em aplicações industriais, muita atenção tem sido dada ao estudo da decomposição característica da argila no intervalo da desidroxilação sob várias condições (GRIM, 1968).

O valor da área superficial específica da argila Brasgel natural (73 m²/g) foi encontrado, conforme apresentado na Tabela 10. Comparando os valores obtidos para argila natural Brasgel com a literatura, este valor está dentro da faixa. Os resultados das propriedades texturais mostram que a área superficial específica praticamente permaneceu inalterada (pois os valores das áreas superficiais específicas estão dentro dos 10% da faixa de erro do equipamento). Existe também um aumento do volume mesoporoso com o aumento da temperatura (100 °C a 500 °C). De acordo com Bojemueller, Nennemann e Lagaly (2001), para longos períodos

de calcinação (superior a 12 h) e altas temperaturas (superior a 400 °C) existem modificações nas bordas com desintegração de várias folhas, criando mesoporos e liberando íons alumínio ou cátions hidroxialumínio. O aumento positivo da densidade de carga das bordas influencia o comportamento coloidal e as propriedades superficiais. Estas modificações estruturais afetam a interação com os íons trocáveis da água presente entre as folhas lamelares, e portanto as argilas calcinadas não expandem.

A interpretação das calcinações para as argilas ativadas termicamente (100, 200, 300, 400 e 500 °C) conduz aos seguintes resultados:

- (i) Na faixa de temperatura entre 19 °C e 150 °C ocorre uma perda de massa de 13,44 %, devido a perda de água livre;
- (ii) No intervalo de 160 °C a 344 °C verifica-se uma perda de massa de 0,82 %, referente a perda de matéria orgânica;
- (iii) Na faixa de temperatura entre 350 °C e 750 °C observa-se a perda de massa de 4,72 % correspondente a perda de hidroxila estrutural;

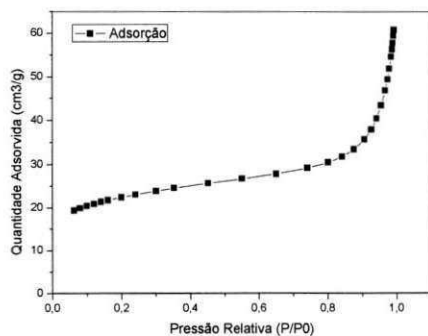
Estes resultados foram mostrados anteriormente, na seção de Análise térmica diferencial e termogravimétrica da argila Brasgel natural.

Portanto, a temperatura de calcinação selecionada para argila foi de 500 °C para ser utilizada como adsorvente na remoção dos metais (Ni, Cd e Ni/Cd).

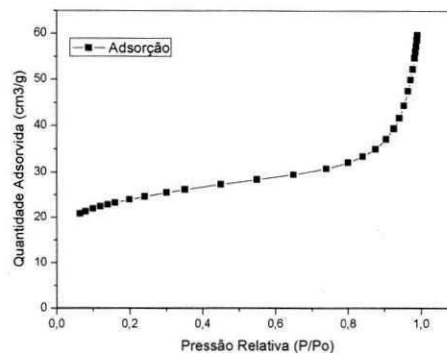
Na Figura 18 estão apresentadas as isotermas de adsorção de Nitrogênio para a argila Brasgel modificada termicamente a (100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C).

Figura 18: Adsorção Física de Nitrogênio da argila Brasgel modificada termicamente: (a) (100 °C; (b) 200 °C; (c) 300 °C; (d) 400 °C; (e) 500 °C).

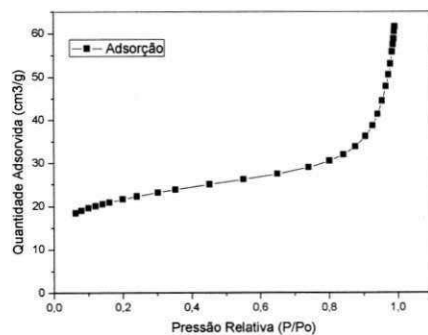
a)



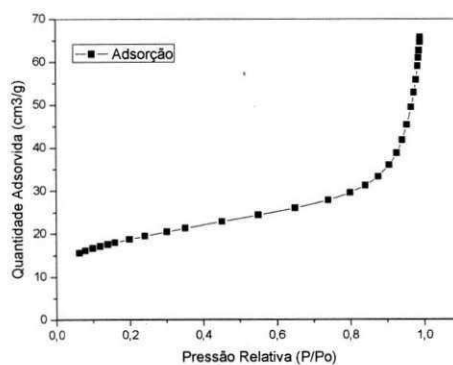
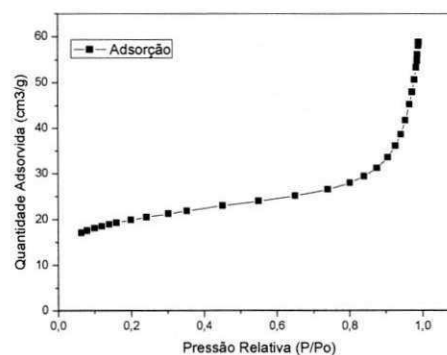
b)



c)



d)



e)

As formas das isotermas de adsorção da argila Brasgel modificada termicamente (100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C) (Figura 18) foram similares àquela da argila Brasgel natural (Figura 9) que é uma isoterma do tipo II.

4.3 Avaliação do potencial da argila brasgel natural e modificada termicamente a 500 °C em sistemas de remoção simples (Cd e Ni) e binário (Cd/Ni)

As propriedades de adsorção das argilas (esmectíticas) se modificam quando as amostras são calcinadas num intervalo de 350 °C a 550 °C, isto é em condições que a estrutura é preservada. Os processos de desidratação e desidroxilação durante a calcinação dos argilominerais (ODOM, 1984) podem ser acompanhados, conforme foi mostrado na Figura 10 (análise térmica diferencial e gravimétrica). Paralelamente a estas modificações estruturais, a calcinação também modifica as propriedades texturais, conforme mostrou-se nos resultados de Adsorção Física de Nitrogênio, e influencia a capacidade de dispersão em água (ODOM, 1984).

Os experimentos de adsorção foram realizados para avaliar as capacidades de remoção das argilas Brasgel natural e modificada termicamente a 500 °C.

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (qeq), através do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para o sistema de remoção simples (Cd e Ni) estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para a argila Brasgel natural para o sistema de remoção simples (Cd e Ni).

Ensaio	Variáveis		% Rem		qeq (mg/g)	
	C_i (mg/L)	pH	Cádmio	Níquel	Cádmio	Níquel
1	10	3	30,48	49,45	0,256	0,361
2	50	3	32,14	49,16	1,444	1,750
3	50	5	89,29	90,00	0,750	0,657
4	10	5	58,71	75,08	2,630	2,673
5	30	4	76,45	73,61	2,393	1,590
6	30	4	68,66	67,92	2,149	1,467
7	30	4	68,05	74,68	2,130	1,613

De acordo com as análises dos teores de cádmio e níquel (Tabela 11), verificou-se que os maiores percentuais de remoção de cádmio e níquel foram nos ensaios três, com percentagens de 89,29 % e 90 %, para uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ e pH de 5. Enquanto que as melhores capacidades de remoção foram alcançadas nos ensaios 4 com valores de 2,630 mg e 2,673 de metal/g de argila para os menores valores de concentração de 10 (mg.L⁻¹) e pH 5.

Fases de hidróxidos (íons dos metais pesados) podem formar-se como precipitados sobre a superfície dos argilominerais, especialmente quando as concentrações dos íons dos metais pesados são mais elevadas do que aquelas encontradas em águas naturais, e o pH está próximo ao neutro ou alcalino. No entanto, como Tiller (1996) referenciou é difícil explicar os resultados das interações sólido-solução em termos de precipitação. O pH, muitas vezes, tem uma forte influência sobre o grau de adsorção porque afeta a natureza do cátion do metal pesado (JACKSON, 1998; GARCIA SANCHEZ; ALASTUEY; ROUQUEROL, 1999). Geralmente, o pH elevado favorece a adsorção através da produção de cátions hidroxilas (JACKSON, 1998). Com o pH elevado também pode resultar em maior especificidade dos argilominerais dos íons de metais pesados em relação aos íons de metais alcalino-terrosos, provavelmente por causa da tendência muito maior dos íons de metais pesados para hidrolisar (McBRIDE, 1991).

Conforme já citado, a capacidade de adsorção de diferentes argilominerais para íons de metais pesados não implica necessariamente seguir a tendência da sua Capacidade de Troca Catiônica. Além disso, a sua relativa afinidade pode variar com a concentração da solução do íon de metal pesado. Para uma montmorilonita a seletividade pode também variar com o cátion saturante. De acordo com Lagaly (1995), a seletividade de cátions da montmorilonita geralmente depende da restrição da expansão intermediária, sendo mínima para montmorilonitas sódicas.

Em resumo, pode-se dizer que as leis que regem a adsorção seletiva e liberação de íons de metais pesados por argilas e argilominerais são tão numerosas e diversas que provavelmente, não pode ser reduzida a uma fórmula preditiva universalmente aplicável (SWIFT; McLAREN, 1991). Além disso, o funcionamento de tais fatores como a variabilidade inerente dos argilominerais, a influência da superfície, a variedade de sítios de ligação superficiais, bem como a variabilidade das condições ambientais significa que existem controvérsias entre os resultados experimentais de diversos investigadores (JACKSON, 1998). Mais fundamentalmente, Scheidegger, Fendorf e Sparks (1996) apontaram que muitos estudos de adsorção foram limitados porque eles foram realizados somente em escala macroscópica.

Neste estudo, observa-se os melhores resultados de percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (qeq) foram com os experimentos com valor de pH igual a 5. Nessa faixa de pH (3 – 5) os efeitos de precipitação dos

metais (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção (KAYA; ÖREN, 2005).

Com base na Tabela 11, foi possível realizar a análise estatística e obter os modelos para a % de remoção e para a capacidade de remoção de cádmio e níquel:

$$\% \text{ Remoção}_{\text{Cd}^{2+}} = 52,66 + 21,34 \text{ pH} + 18,39 x^2 \quad (12)$$

$$\% \text{ Remoção}_{\text{Ni}^{2+}} = 65,92 + 16,61 \text{ pH} \quad (13)$$

$$\text{qeq}_{\text{Cd}^{2+}} = 1,27 + 0,42 \text{ pH} - 0,77 C_i \times \text{pH} + 0,95 x^2 \quad (14)$$

$$\text{qeq}_{\text{Ni}^{2+}} = 1,36 + 0,31 \text{ pH} - 0,85 C_i \times \text{pH} \quad (15)$$

Nos 04 (quatro) modelos obtidos o pH foi significativo ao nível de 95% de confiança, comprovando sua influência no processo de remoção dos metais, e como os parâmetros referentes à influência do pH são positivos verifica-se que ao sair do menor valor para o maior valor o processo de remoção é favorecido. Já a concentração não interfere significativamente ao nível de 95% de confiança na % de remoção nem na capacidade de remoção para ambos os metais. Para a % remoção do cádmio e a capacidade de remoção (Cádmio), os dados mostraram que houve curvatura e que podem-se ampliar os níveis do experimento para modelar os dados num polinômio de segunda ordem ou superior

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de percentagem de remoção e capacidade de remoção para o sistema de remoção binário (Cd/Ni) pela argila Brasgel natural.

Tabela 12: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para o sistema de remoção binário (Cd/Ni) pela argila Brasgel natural.

Ensaio	Variáveis		% Rem		qeq (mg/g)	
	C_i (mg/L)	pH	Cd em (Cd + Ni)	Ni em (Cd + Ni)	Cd em (Cd + Ni)	Cd em (Cd + Ni)
1	10	3	69,52	75,34	0,292	0,275
2	50	3	66,29	73,40	1,485	1,307
3	50	5	81,07	87,67	0,341	0,320
4	10	5	81,07	86,32	1,816	1,537
5	30	4	81,47	86,11	1,275	0,930
6	30	4	79,84	85,00	1,250	0,918
7	30	4	78,69	83,75	1,232	0,905

De acordo com a análise do teor de cádmio na mistura (Tabela 12), verificou-se que o maior percentual de remoção de cádmio foi no ensaio 5, com um valor de 81,47%, para uma concentração inicial de 30 mg.L⁻¹ e pH de 4. Enquanto que a melhor capacidade de remoção foi alcançada no ensaio 4 com valor de 1,816 mg de metal/g de argila para os valores de concentração de 10 (mg.L⁻¹) e pH 5. Analisando o teor de níquel na mistura (Tabela 12), verificou-se que o maior percentual de remoção de níquel foi no ensaio 3, com um valor de 87,67%, para uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ e pH de 5. Enquanto que a melhor capacidade de remoção foi alcançada no ensaio 4 com valor de 1,537 mg de metal/g de argila para os valores de concentração de 10 (mg.L⁻¹) e pH 5.

Com base na Tabela 12, foi possível realizar a análise estatística e obter os modelos abaixo para a remoção de cádmio e níquel e capacidade de remoção:

$$\% \text{ Remoção}_{Cd^{2+}} = 74,48 + 6,58pH \quad (16)$$

$$\% \text{ Remoção}_{Ni^{2+}} = 80,68 + 6,31pH \quad (17)$$

$$qe_{Cd^{2+}} = 0,9835 - 0,07Ci + 0,09pH - 0,67 Ci \times pH + 0,2688x^2 \quad (18)$$

$$qe_{Ni^{2+}} = 0,86 - 0,05Ci + 0,07pH - 0,56Ci \times pH + 0,057x^2 \quad (19)$$

Nos 04 (quatro) modelos obtidos o pH foi significativo ao nível de 95% de confiança, comprovando sua influência no processo de remoção dos metais, e como os parâmetros referentes à influência do pH são positivos verifica-se que ao sair do menor valor para o maior valor o processo de remoção é favorecido. Já a concentração não interfere significativamente ao nível de 95% de confiança na % de remoção nem na capacidade de remoção para ambos os metais. Para a % remoção do cádmio e a capacidade de remoção (Cádmio), os dados mostraram que houve curvatura e que podem-se ampliar os níveis do experimento para modelar os dados num polinômio de segunda ordem ou superior

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados de porcentagem de remoção e capacidade de remoção para a argila Brsgel modificada termicamente a 500°C, para o sistema de remoção simples (Cd e Ni).

Tabela 13: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para a argila Brasgel modificada termicamente a 500°C para o sistema de remoção simples (Cd e Ni).

Ensaio	Variáveis		% Rem		qe _q (mg/g)	
	C _i (mg/L)	pH	Cádmio	Níquel	Cádmio	Níquel
1	10	3	8,03	52,33	0,068	0,326
2	50	3	15,00	34,78	0,660	1,200
3	50	5	49,82	63,88	0,422	0,398
4	10	5	43,18	63,77	1,900	2,200
5	30	4	18,35	44,33	0,510	0,860
6	30	4	12,59	20,62	0,350	0,400
7	30	4	17,99	46,39	0,500	0,900

Com relação aos resultados de percentagem de remoção e capacidade de remoção para a argila Brasgel modificada termicamente a 500°C verificou-se que esta seguiu o mesmo comportamento da argila natural, onde os melhores resultados são vistos para o nível mais elevado de pH (pH=5).

A argila Brasgel modificada removeu até 49,82% e 63,88% de cádmio, e níquel, respectivamente com uma concentração inicial (C_i) igual a 50 mg.L^{-1} (nível mais alto de concentração).

Com base na Tabela 13, foi possível realizar a análise estatística e obter os modelos abaixo para a remoção de cádmio e níquel e capacidade de remoção:

$$\% \text{ Remoção}_{\text{Cd}^{2+}} = 29,01 + 17,49 \text{ pH} - 12,70 x^2 \quad (20)$$

$$qe_{\text{Cd}^{2+}} = 0,76 - 0,22C_i + 0,39\text{pH} - 0,52 C_i \times \text{pH} - 0,31x^2 \quad (21)$$

$$qe_{\text{Ni}^{2+}} = 1,03 - 0,67C_i \times \text{pH} \quad (22)$$

Não foi obtido modelo para a remoção de níquel ao nível de 95% de probabilidade, pois, os fatores pH e concentração não foram significativos. O pH foi significativo nos modelos referentes à adsorção do cádmio, interferindo de forma positiva, ou seja, o processo é favorecido para o maior valor de pH.

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados de percentagem de remoção e capacidade de remoção para o sistema de remoção binário (Cd/Ni) pela argila Brasgel modificada termicamente a 500°C .

Tabela 14: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C para o sistema de remoção binário (Cd/Ni).

Ensaio	Variáveis		% Rem		qeq (mg/g)	
	C_i (mg/L)	pH	Cd em (Cd + Ni)	Ni em (Cd + Ni)	Cd em (Cd + Ni)	Cd em (Cd + Ni)
1	10	3	61,04	58,59	0,259	0,183
2	50	3	57,95	54,20	1,275	0,935
3	50	5	75,09	77,21	0,318	0,241
4	10	5	73,18	77,39	1,610	1,335
5	30	4	64,03	63,66	0,890	0,618
6	30	4	64,03	63,04	0,890	0,612
7	30	4	62,23	60,05	0,865	0,583

Para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C, o melhor resultado de remoção de Cd na mistura (Cd + Ni) foi no ensaio 3 (75,09%). O ensaio 4 apresentou o melhor resultado de capacidade de remoção atingindo 1,610 mg/g (Tabela 14).

O melhor resultado de remoção de Ni na mistura (Cd + Ni) foi no ensaio 3 (77,21%). O ensaio 4 apresentou o melhor resultado de capacidade de remoção atingindo 1,335 mg/g (Tabela 14).

Com base na Tabela 14, foi possível realizar a análise estatística e obter os modelos, para o sistema de remoção binário (Cd/Ni).

$$\% \text{ Remoção}_{Cd^{2+}} = 66,82 + 7,3pH - 3,38x^2 \quad (23)$$

$$\% \text{ Remoção}_{Ni^{2+}} = 66,85 + 10,45pH \quad (24)$$

$$qeq_{Cd^{2+}} = 0,86 - 0,07 C_i + 0,09 pH - 0,58C_i \times pH + 0,016x^2 \quad (25)$$

$$qeq_{Ni^{2+}} = 0,67 - 0,08 C_i + 0,11 pH - 0,46C_i \times pH - 0,069x^2 \quad (26)$$

Nos 04 (quatro) modelos obtidos o pH foi significativo ao nível de 95% de confiança, comprovando sua influência no processo de remoção dos metais, e como os parâmetros referentes à influência do pH são positivos verifica-se que ao sair do menor valor para o maior valor o processo de remoção é favorecido. Já a concentração não interfere significativamente ao nível de 95% de confiança na % de remoção e interfere negativamente na capacidade de remoção para ambos os metais. Para a % remoção do cádmio e a capacidade de remoção (Cádmio), os dados mostraram que houve curvatura e que podem-se ampliar os níveis do experimento para modelar os dados num polinômio de segunda ordem ou superior

A comparação dos resultados em sistemas de remoção simples (Cd ou Ni) para a argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500 °C, evidencia que tanto:

- (i) O valor da percentagem de remoção do Cd para argila Brasgel natural (89,29 %) foi muito maior que para argila Brasgel modificada termicamente (49,82 %);
- (ii) O valor da capacidade de remoção do Cd para argila Brasgel natural (2,630 mg/g) é muito maior do que para argila Brasgel modificada termicamente (1,900 mg/g).
- (iii) O valor da percentagem de remoção do Ni para argila Brasgel natural (90,00 %) foi maior que para argila Brasgel modificada termicamente (63,88 %);
- (iv) O valor da capacidade de remoção do Ni para argila Brasgel natural (2,673 mg/g) é maior do que para argila Brasgel modificada termicamente (2,200 mg/g).

A comparação dos resultados em sistema de remoção do sistema binário (Cd e Ni) para a argila natural e modificada termicamente a 500 °C evidencia-se que:

- (i) O valor da percentagem de remoção do Cd para argila Brasgel natural (81,47 %) foi um pouco maior que para argila Brasgel modificada termicamente (75,09 %);
- (ii) O valor da capacidade de remoção do Cd para argila Brasgel natural (1,816 mg/g) é um pouco maior do que para argila Brasgel modificada termicamente (1,610 mg/g).
- (iii) O valor da percentagem de remoção do Ni para argila Brasgel natural (87,67 %) foi maior que para argila Brasgel modificada termicamente (77,21 %);
- (iv) O valor da capacidade de remoção do Ni para argila Brasgel natural (1,537 mg/g) é maior do que para argila Brasgel modificada termicamente (1,335 mg/g).

4.4 Isotermas de equilíbrio em sistema de banho finito

4.4.1 Argila Brasgel natural – Cádmió

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados de %Rem e q_{eq} do metal cádmio, obtidos no ensaio de banho finito para a argila Brasgel natural. As condições utilizadas no ensaio de equilíbrio foram as que apresentaram os melhores resultados no planejamento experimental (pH 5).

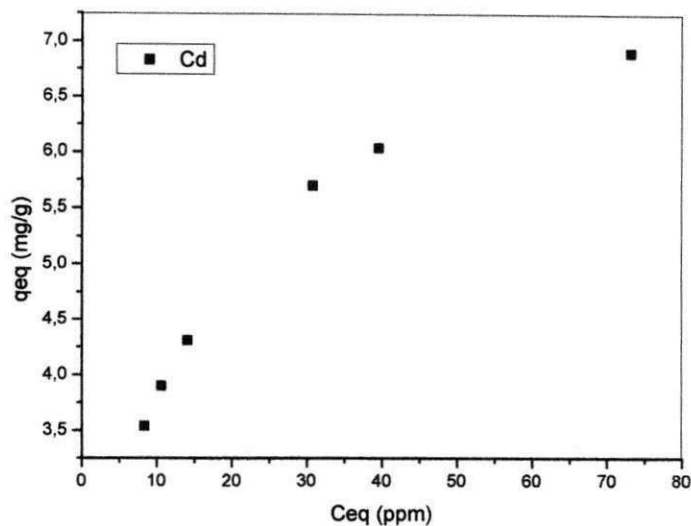
Tabela 15: Resultados de remoção de cádmio do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.

Ensaio	C_i Real (ppm)	C_{eq} (ppm)	%Rem	q_{eq} (mg/g)
1	43,75	8,35	80,91	3,54
2	49,60	10,60	78,63	3,90
3	57,20	14,10	75,35	4,31
4	87,80	30,80	64,92	5,70
5	100,00	39,50	60,50	6,04
6	142,00	73,10	48,52	6,90

Observa-se que a capacidade de remoção de cádmio no equilíbrio aumenta para valores mais elevados de concentração de cádmio, uma vez que quanto maior a concentração, maior a quantidade de metal Cd^{2+} na solução. Quando a concentração da solução inicial é baixa, a relação entre o número de íons Cd^{2+} e os sítios de adsorção disponíveis é pequena, conseqüentemente a capacidade de adsorção nessa faixa de concentração é pequena. Portanto, como a concentração de íons Cd^{2+} aumenta, a capacidade de adsorção aumenta. Para altas concentrações de íons, cada unidade de massa de adsorvente é submetido a um maior número de íons Cd^{2+} , que gradualmente preenchem (adsorvem) os sítios até a saturação (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

A Figura 19 apresenta a isoterma de equilíbrio da remoção de cádmio em sistema de banho finito para a argila Brasgel natural.

Figura 19: Isoterma de adsorção de cádmio para a argila Brasgel natural.

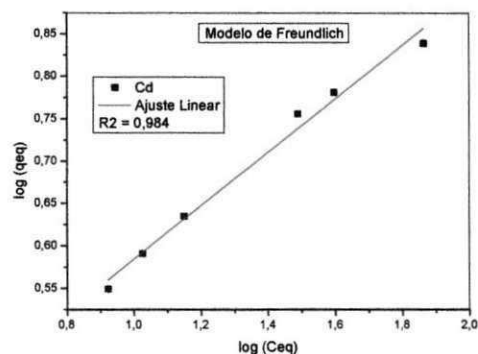
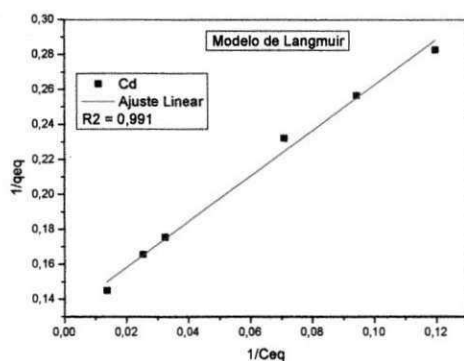


As isotermas da Figura 20 foram linearizadas tanto para o modelo de Freundlich, dado pela Equação 2, quanto para o modelo de Langmuir, dado pela Equação 6.

Figura 20: Regressão linear da isoterma de adsorção de cádmio para a argila Brasgel natural: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.

a)

b)



Pode-se observar, através dos valores dos coeficientes de regressão (R^2) que o modelo da isoterma de adsorção de Langmuir obteve melhor ajuste.

Na Tabela 16 encontram-se os coeficientes de correlação obtidos para os dois modelos utilizados (Langmuir e Freundlich). Os parâmetros foram obtidos pela regressão linear dos dados experimentais.

Tabela 16: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir	Freundlich
$q_m = 7,56$	$k = 1,31$
$K_d = 9,84$	$n = 3,18$
$R^2 = 0,991$	$R^2 = 0,984$

Na Tabela 16 estão apresentados os valores das constantes do modelo de Langmuir (q_m e K_d) e do modelo de Freundlich (k e n), que refletem convenientemente a natureza do material adsorvente podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro $1/n$ na Equação de Freundlich mede a intensidade pela qual a argila adsorve os íons metálicos. Quanto maior o valor de $1/n$ maior a tendência dos valores experimentais se ajustarem ao modelo de Freundlich.

Verifica-se, a partir dos resultados apresentados na Tabela 16, que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados pelo modelo de Langmuir ($R^2 = 0,991$).

Os resultados dos parâmetros de Langmuir e Freundlich encontrados na literatura por Sdiru *et al.* (2011) (Langmuir: $q_m = 15,06$; $K_d = 0,279$; $R^2 = 0,969$; Freundlich: $k = 23,82$; $1/n = 126,58$; $R^2 = 0,8478$) são bem diferentes aos encontrados neste trabalho. Este fato pode ser atribuído as características distintas do adsorvente, no caso da literatura o adsorvente utilizado foi argila natural de Gabes, Tunísia e neste trabalho argila Brasgel. Um outro fator que pode ter contribuído para estas diferenças nos resultados pode ter sido as condições experimentais. No trabalho apresentado por Sdiru *et al.* (2011) para o levantamento das isotermas foram utilizadas as seguintes condições: Concentrações do cádmio variando de 10 a 100 mg. L⁻¹; agitação de 200 rpm e pH igual a 6; tempo de equilíbrio de 60 minutos, diferenciando deste trabalho no valor do pH que foi igual a 5 e tempo de equilíbrio de 5 horas.

4.4.2 Argila Brasgel natural – Níquel

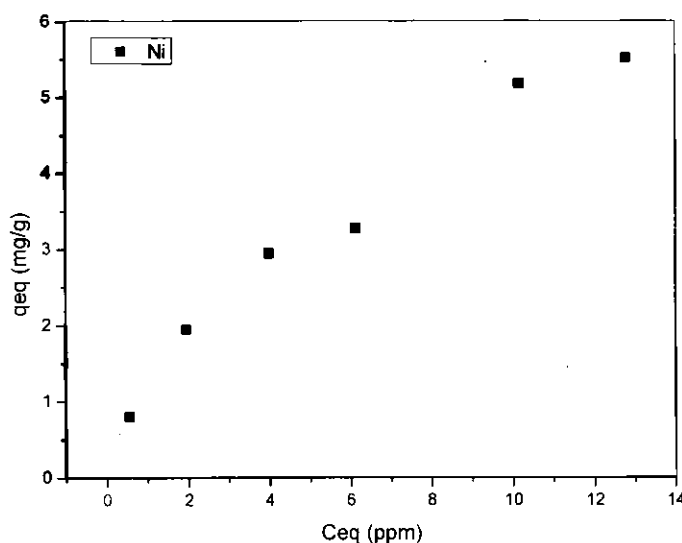
Na Tabela 17 estão apresentados os resultados de %Rem e q_{eq} do metal níquel, obtidos no ensaio de banho finito para a argila Brasgel natural. As condições utilizadas no ensaio de equilíbrio foram as que apresentaram os melhores resultados no planejamento experimental (pH 5).

Tabela 17: Resultados de remoção de níquel do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.

Ensaio	C_i Real (ppm)	C_{eq} (ppm)	%Rem	q_{eq} (mg/g)
1	8,55	0,55	93,57	0,80
2	21,45	1,95	90,91	1,95
3	33,40	4,00	88,02	2,94
4	38,84	6,14	84,19	3,27
5	61,98	10,18	83,57	5,18
6	68,00	12,80	81,18	5,52

A Figura 21 apresenta a isoterma de equilíbrio da remoção de níquel em sistema de banho finito para a argila Brasgel natural.

Figura 21: Isoterma de adsorção de níquel para a argila Brasgel natural.

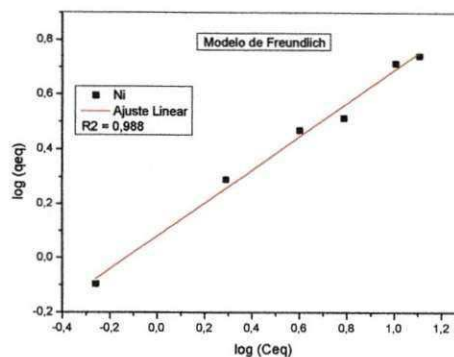
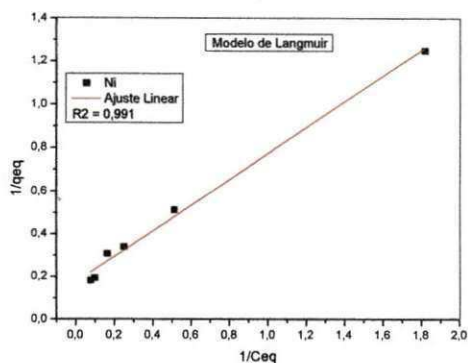


As isotermas da Figura 22 foram linearizadas tanto para o modelo de Freundlich, dado pela Equação 2, quanto para o modelo de Langmuir, dado pela Equação 6.

Figura 22: Regressão linear da isoterma de adsorção de níquel para a argila Brasgel natural: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.

a)

b)



Na Tabela 18 estão apresentados os coeficientes de correlação obtidos para os dois modelos utilizados (Langmuir e Freundlich). Os parâmetros foram obtidos pela regressão linear dos dados experimentais.

Tabela 18: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir	Freundlich
$q_m = 5,80$	$k = 1,08$
$K_d = 3,48$	$n = 1,64$
$R^2 = 0,991$	$R^2 = 0,988$

A partir da Figura 22 (Regressão linear da isoterma de adsorção de níquel para a argila Brasgel natural: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich), verifica-se que o modelo de Langmuir tem uma melhor linearidade ($R^2 = 0,991$) comparado ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,988$).

Os dados encontrados por Bhattacharyya e Gupta (2006) utilizando argila montmorilonita pela University of Missouri-Columbia, Source Clay Minerals Repository, USA, na remoção de níquel foram (modelo de Langmuir: $q_m = 21,14$; $K_d = 137,74$; Modelo de Freundlich: $k = 3,40$; $n = 1,89$) são bem superiores aos encontrados neste trabalho. Diversos fatores podem ter influenciado nestes resultados, dentre eles pode-se destacar, concentração inicial do níquel, pH, temperatura do experimento, tipo de adsorvente.

No caso deste trabalho foi utilizada a argila Brasgel brasileira e no trabalho desenvolvido por Gupta e Bhattacharyya (2006) foi utilizada uma argila americana. Estes dois adsorventes têm propriedades completamente diferentes. Por exemplo, a argila Brasgel tem CTC de 92 meq/100g e área superficial específica de 73 m²/g enquanto a argila americana tem CTC de 153 meq/100g e área superficial específica de 20 m²/g.

Estas diferenças nas propriedades das argilas podem explicar a diferença no comportamento da remoção do níquel.

4.4.3 Argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C - Cádmi

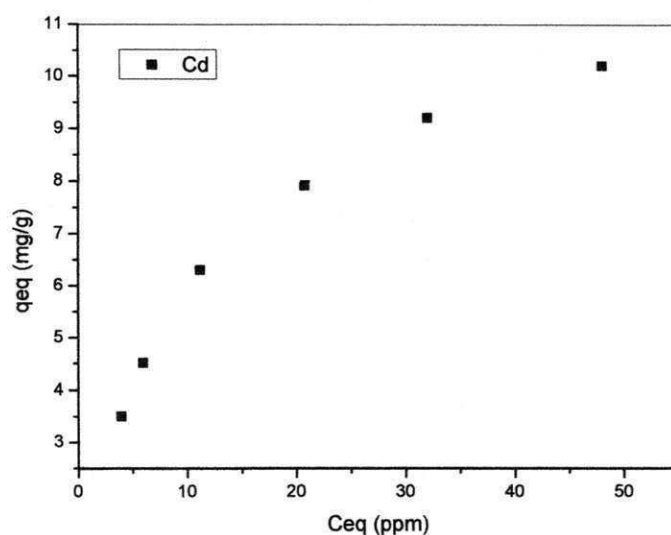
Na Tabela 19 estão mostrados os resultados de %Rem e q_{eq} do metal cádmio, obtidos no ensaio de banho finito para a argila Brasgel modificada termicamente. As condições utilizadas no ensaio de equilíbrio foram as que apresentaram os melhores resultados no planejamento experimental (pH 5).

Tabela 19: Resultados de remoção de cádmio do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.

Ensaio	C _i Real (ppm)	C _{eq} (ppm)	%Rem	q _{eq} (mg/g)
1	38,95	3,95	89,86	3,50
2	51,10	5,94	88,37	4,52
3	74,20	11,20	84,91	6,30
4	100,00	20,80	79,20	7,92
5	124,00	32,00	74,19	9,20
6	150,00	48,00	68,00	10,20

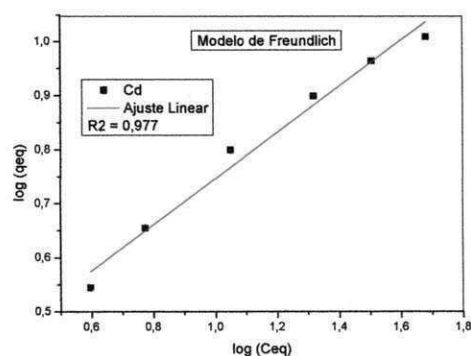
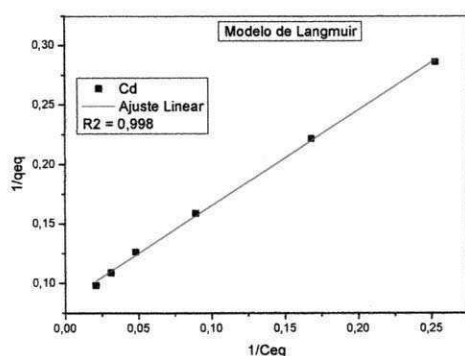
A Figura 23 apresenta a isoterma de equilíbrio da remoção de cádmio em sistema de banho finito para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.

Figura 23: Isoterma de adsorção de cádmio para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.



As isotermas da Figura 24 foram linearizadas tanto para o modelo de Freundlich, dado pela Equação 2, quanto para o modelo de Langmuir, dado pela Equação 6.

Figura 24: Regressão linear da isoterma de adsorção de cádmio para a argila Brasgel modificada termicamente: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.



Na Tabela 20 estão mostrados os coeficientes de correlação obtidos para os dois modelos utilizados (Langmuir e Freundlich). Os parâmetros foram obtidos pela regressão linear dos dados experimentais.

Tabela 20: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir	Freundlich
$q_m = 11,78$	$k = 1,38$
$K_d = 9,44$	$n = 2,35$
$R^2 = 0,998$	$R^2 = 0,977$

Silva, Rodrigues e Silva (2009), estudaram a remoção de Cd^{2+} utilizando como adsorvente a argila de Pernambuco ativada termicamente a 500 °C em sistema de banho finito. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich e obtiveram os seguintes valores para constantes de Langmuir ($q_m = 6,16$ e $K_d = 10,13$) e Freundlich ($K = 0,94$ e $n = 0,34$). Verifica-se que os valores dos parâmetros obtidos neste trabalho (Tabela 20) estão de acordo com os resultados encontrados por Silva, Rodrigues e Silva (2009).

4.4.4 Argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C - Níquel

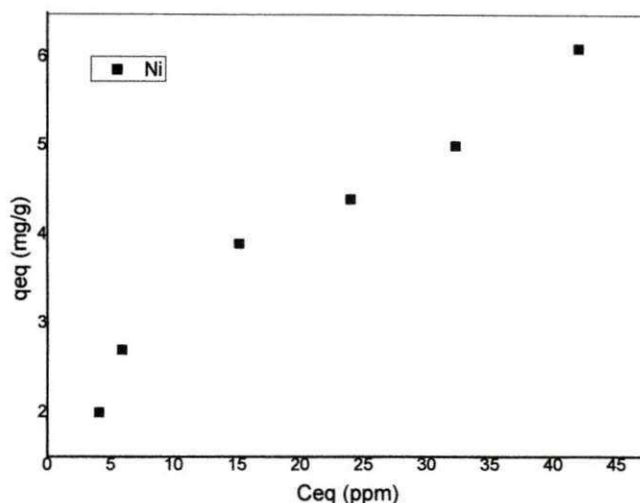
Na Tabela 21 estão mostrados os resultados de %Rem e q_{eq} do metal níquel, obtidos no ensaio de banho finito para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C. As condições utilizadas no ensaio de equilíbrio foram as que apresentaram os melhores resultados no planejamento experimental (pH 5).

Tabela 21: Resultados de remoção de níquel do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito.

Ensaio	C_i Real (ppm)	C_{eq} (ppm)	%Rem	q_{eq} (mg/g)
1	24,10	4,10	83,00	2,00
2	32,90	5,90	82,07	2,70
3	54,20	15,20	71,96	3,90
4	68,00	24,00	64,71	4,40
5	82,30	32,30	60,75	5,00
6	103,00	42,00	59,22	6,10

A Figura 25 apresenta a isoterma de equilíbrio da remoção de níquel em sistema de banho finito para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.

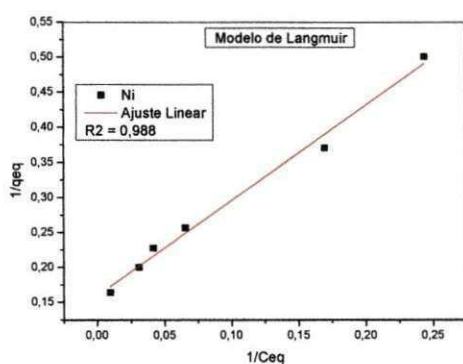
Figura 25: Isoterma de adsorção de níquel para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.



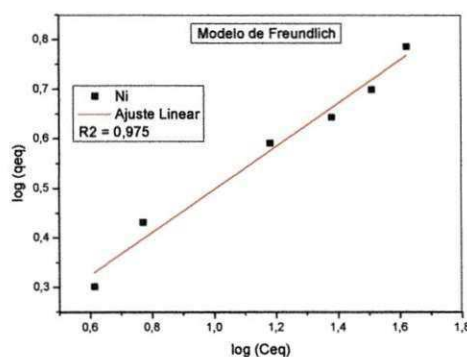
As isotermas da Figura 26 foram linearizadas tanto para o modelo de Freundlich, dado pela Equação 2, quanto para o modelo de Langmuir, dado pela Equação 6.

Figura 26: Regressão linear da isoterma de adsorção de níquel para a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C: a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.

a)



b)



Na Tabela 22 estão apresentados os coeficientes de correlação obtidos para os dois modelos utilizados (Langmuir e Freundlich). Os parâmetros foram obtidos pela regressão linear dos dados experimentais.

Tabela 22: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir	Freundlich
$q_m = 6,28$	$k = 1,06$
$K_d = 8,52$	$n = 2,30$
$R^2 = 0,988$	$R^2 = 0,975$

Pode-se observar que, através dos valores dos coeficientes de regressão (R^2) que o modelo da isoterma de adsorção de Langmuir obteve melhor ajuste. Vieira et al., (2010), também encontrou que o modelo de Langmuir se ajustava aos dados experimentais deles. Vieira et al., (2010) estudaram a remoção de Ni em sistema de banho finito utilizando a argila Bofe calcinada a 500 °C como adsorvente, utilizando várias temperatura (20 °C, 40 °C, 50 °C, 75 °C). Ao comparar os resultados (valores dos parâmetros de Langmuir (q_m e K_d) encontrados neste trabalho (onde foi utilizada uma Temperatura de 27 °C) com os resultados encontrados por Vieira et al., (2010), com Temperatura de 20 °C, constata-se que são superiores. Esta discrepância pode ser em função de vários fatores, tais como, os tipos de argilas e sobretudo a temperatura do experimento realizada.

4.5 Cinética de remoção

A Equação 27 representa o modelo cinético usado para a interpretação das interações metal-argila. Com base no modelo de pseudo-segunda ordem proposta por Ho e Mackay (1998), foi possível investigar o mecanismo de adsorção cinética e, portanto, prever o comportamento do processo através da comparação dos resultados experimentais com os obtidos pelo modelo baseado na cinética de adsorção entre os metais (Cd^{2+} e Ni^{2+}) e a argila Brasgel natural em um sistema de banho finito.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (27)$$

Onde:

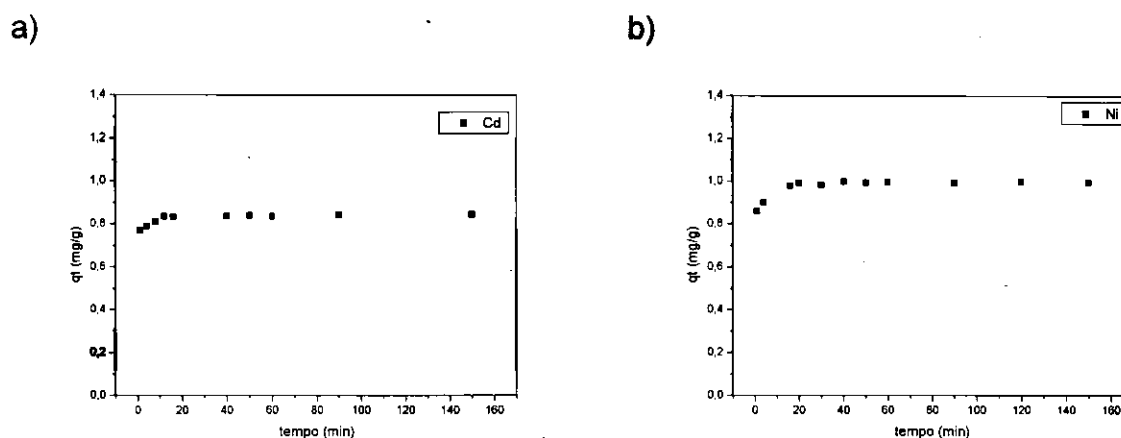
q_t : é a quantidade de metal (Cd^{2+} e Ni^{2+}) adsorvido em um determinado momento (mg/g);

k_2 : é a constante de velocidade de segunda ordem (g.min/mg);

t: é o tempo (min.).

Os resultados de retenção de cádmio e níquel obtidos durante o acompanhamento cinético do processo de adsorção pela argila Brasgel natural estão apresentados na Figura 27.

Figura 27: Cinética de adsorção a) cádmio e b) níquel pela argila Brasgel natural.



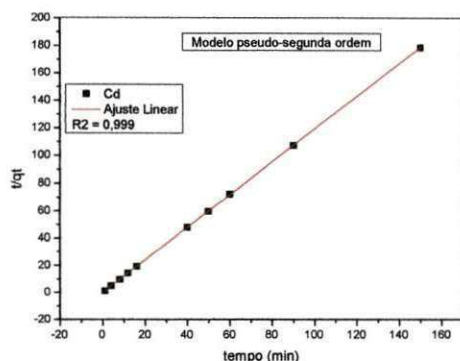
Pode-se observar que a velocidade de sorção é elevada no início do processo para os dois metais, atingindo o equilíbrio em, aproximadamente, 20 minutos para os dois sistemas. Esta rápida adsorção, provavelmente está relacionada ao elevado número de sítios de adsorção disponíveis na superfície da argila (BUENO; CARVALHO, 2007).

O modelo de pseudo segunda ordem foi aplicado aos dados experimentais da adsorção do cádmio e do níquel. Plotando-se os valores de t/q_t versus t , as constantes k e q_{eq} podem ser determinadas a partir da equação da reta gerada pelo modelo.

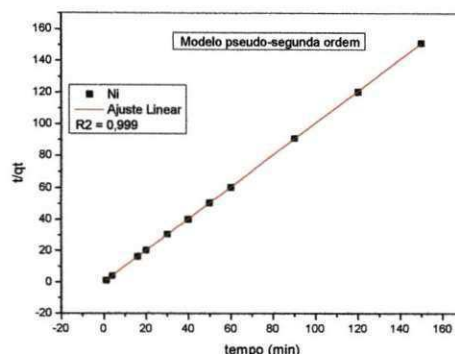
A Figura 28 mostra a linearização dos modelos proposto por Ho e Mackay (1998) que apresentou coeficiente de correlação $R^2 = 0,999$ para os dois sistemas (Tabela 23). Isso significa que os modelos propostos ajustam os dados experimentais e, portanto, a cinética de adsorção de íons metálicos utilizando a argila Brasgel natural segue o modelo de pseudo-segunda ordem.

Figura 28: Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem a) sistema argila Brasgel natural/cádmio e b) argila Brasgel natural/níquel.

a)



b)



Na Tabela 23 estão apresentados os parâmetros cinéticos (q_{eq} e k_2) e os coeficientes de correlação para os dois sistemas. Os valores de q_{eq} e k_2 podem ser obtidos, respectivamente, através dos coeficientes angular e linear da linearização de t/q_t versus t .

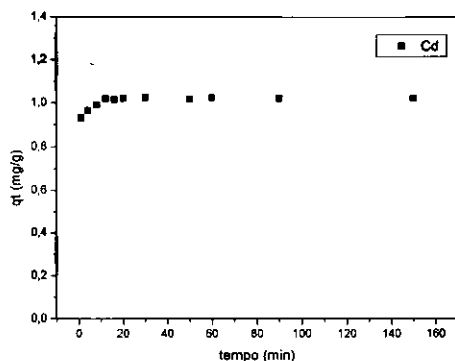
Tabela 23: Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação para a adsorção sobre a argila Brasgel natural.

	Modelo pseudo-segunda ordem		
	k_2 ($gmg^{-1}min^{-1}$)	q_{eq} (mg/g)	R^2
Cádmio	10,12	0,84	0,999
Níquel	10,20	0,99	0,999

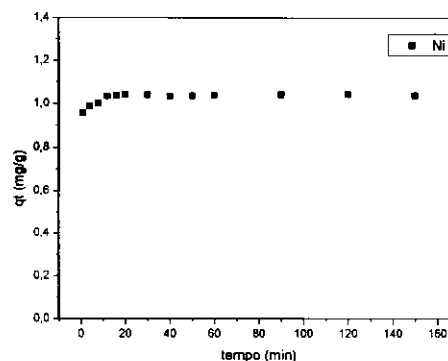
Os resultados de retenção de cádmio e níquel obtidos durante o acompanhamento cinético do processo de adsorção pela argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C estão apresentados na Figura 29.

Figura 29: Cinética de adsorção a) cádmio e b) níquel pela argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.

a)



b)



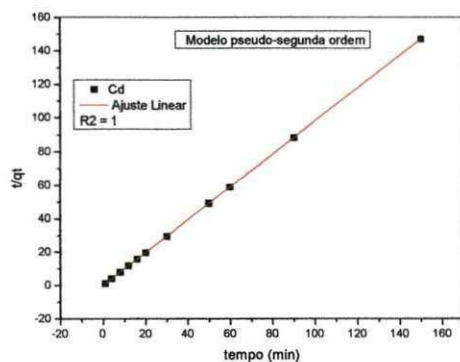
Pode-se observar que a velocidade de sorção é elevada no início do processo para os dois metais, atingindo o equilíbrio em, aproximadamente, 20 minutos para os dois sistemas. Esta rápida adsorção, provavelmente está relacionada ao elevado número de sítios de adsorção disponíveis na superfície da argila (BUENO; CARVALHO, 2007).

O modelo de pseudo segunda ordem foi aplicado aos dados experimentais da adsorção do cádmio e do níquel. Plotando-se os valores de t/q_t versus t , as constantes k e q_{eq} podem ser determinadas a partir da equação da reta gerada pelo modelo.

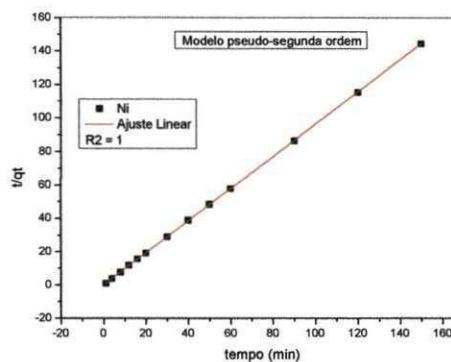
A Figura 30 mostra a linearização dos modelos proposto por Ho e Mackay (1998) que apresentou coeficiente de correlação $R^2 = 1$ para os dois sistemas (Tabela 24). Isso significa que os modelos propostos ajustam os dados experimentais e, portanto, a cinética de adsorção de íons metálicos utilizando a argila Brasgel natural segue o modelo de pseudo-segunda ordem.

Figura 30: Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem a) sistema argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C/cádmio e b) argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C/níquel.

a)



b)



Na Tabela 24 estão apresentados os parâmetros cinéticos (q_{eq} e k_2) e os coeficientes de correlação para os dois sistemas. Os valores de q_{eq} e k_2 podem ser obtidos, respectivamente, através dos coeficientes angular e linear da linearização de t/q_t versus t .

Tabela 24: Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação para a adsorção sobre a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.

Modelo pseudo-segunda ordem			
	k_2 (gmg ⁻¹ min. ⁻¹)	q_{eq} (mg/g)	R^2
Cádmio	16,00	1,02	1
Níquel	18,43	1,04	1

Resumindo, o comportamento de pseudo-segunda ordem indica que o desempenho do processo é essencialmente controlada pela difusão de espécies de cádmio ou níquel nos poros, que exemplificam claramente que os modelos de cinética de pseudo-segunda ordem pode ser utilizado com sucesso para descrever as interações que ocorrem durante a adsorção de cádmio ou níquel dentro dos poros da argila Brasgel natural ou modificada termicamente a 500 °C.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado o potencial da argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500 °C em sistemas de remoção simples (Cd e Ni) e binário (Cd/Ni). A argila Brasgel natural e modificada termicamente (500 °C) foram caracterizadas por DRX, EDX, CTC, ATD/TG e Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET).

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- Uma combinação das técnicas DRX e EDX demonstraram que a argila Brasgel natural é formada basicamente pelo argilomineral esmectita.
- As análises de CTC e BET mostraram que a argila Brasgel natural apresenta potencial na adsorção de metais pesados.
- Com base nos testes de ativação térmica foi possível concluir que a argila Brasgel, apresentou boa estabilidade térmica, uma vez que as amostras (100, 200 e 300 °C) não sofreram mudanças significativas. Entretanto, observou-se uma ligeira diminuição das intensidades dos picos, por meio de uma comparação dos difratogramas dessas amostras antes e após a referida ativação térmica. Para as amostras ativadas a 400 e 500 °C observou-se modificações significativas.
- Pode-se concluir que a ativação ácida alterou parcialmente a estrutura da argila Brasgel, conforme foi verificado por DRX. Importantes aumentos das áreas superficiais específicas foram observados tornando a argila Brasgel ativada, um adsorvente promissor.
- As isotermas de adsorção, para a argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500 °C como adsorvente, foram melhores representadas pelo modelo de Langmuir para o processo de remoção com cádmio e níquel, individualmente.
- Para todos os sistemas estudados, o modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem estão de acordo com os dados experimentais.

Como conclusão geral, os resultados finais após os ensaios de remoção de metais pesados (Cd^{2+} e Ni^{2+}) mostraram que, de forma geral, a argila Brasgel natural apresentou maior eficiência na remoção de metais pesados, quando comparada a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C.

6 SUGESTÕES

- Realizar ensaios em sistema de banho finito com a argila Brasgel após ativação ácida;
- Estudar o comportamento em coluna de leito fixo;
- Avaliar parâmetros, tais como: metais individuais (Ni, Cd), e a interação entre os metais (Ni/Cd) em Coluna de Leito Fixo;
- Estudar o comportamento de um leito misto, em Coluna de Leito Fixo, formado por duas argilas em diferentes proporções.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 9800**: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. 1987.

AL-DEGS, S. Y.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; ISSA, A. A.; KHRAISHEH, M. A.; WALKER, G. M. Sorption of Zn(II), Pb(II) and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetics studies. **Water Research**, v. 40, p. 2645-2658, 2006.

ALMEIDA NETO, F. A. **Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo**. 2007. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ARFAOUI, S.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. **Desalination**, v.222, p.474-481, 2008.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais**: gerenciamento da toxicidade. São Paulo, SP: Atheneu, 2003.

BABAKI, H.; SALIN, A.; JAFARIZAD, A. Kinetic Model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, p. 263-268, 2008.

BARBIER, F.; DUC, G.; PETIT-RAMEL, M. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite: water interface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical. **Engineering Aspects**, v. 166, p. 153-159, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas, SP: Ed. da UNICAMP, 1996.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, 2006.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 73-79, 2011.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of Ni(II) on clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 21-32, 2006.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, p. 411-424, 2007.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metal ions on natural and modified kaolinite and montmorillonite. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, p. 114-131, 2008.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. **Desalination**, v. 272, p. 66-75, 2011.

BOJEMUELLER, E.; NENNEMANN, A.; LAGALY, G. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. **Applied Clay Science**, v. 18, p. 277-284, 2001.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L. de.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo, SP: Pearson Prentice Hall, 2005.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo(II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Quím. Nova**, v. 30, p. 1911-1918, 2007.

CABRAL, S. B. **Remoção de cromo proveniente de efluentes sintéticos utilizando argilas organofílicas**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Campina Grande, PB.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, p. 21-28, 2009. ISSN 1809-8797.

CABRAL, S. B.; BRITO, A. L. F. de; RODRIGUES, M. G. F. Remoção de cromo proveniente de efluentes sintéticos utilizando as argilas verde-lodo: sem tratamento e organofílica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25., 2009, Recife, 2009.

CHEN, W. J.; HSIAO, L. C.; CHEN, K. K. Y. Metal desorption from copper(II)/nickel(II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant. **Process Biochemistry**, v. 43, n. 5, p. 488-498, 2008.

CHRISTIDIS, G. E.; SCOTT, P. W.; DUNHAM, A. C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. **Applied Clay Science**, v. 12, p. 329-347, 1997.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n. 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

DÉKÁNI, I.; TURI, L.; FONSECA, A.; NAGY, J. B. The structure of acid treated sepiolites: small-angle X-ray scattering and multi MAS-NMR investigations. **Applied Clay Science**, v. 14, p. 141-160, 1999.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Economia mineral**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/EconomiaMineral>>. Acesso em: 20 fev. 2013.

DOMBROWSKY, T.; HENDERSON, J. **Clays for our future**. Book of abstracts. Ottawa: Carleton University, 1997. p. A23.

DUARTE, R. P. S; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, 2000.

ELOUSSAIEF, M. *et al.* Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 409-413, 2009.

EREN, E. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. **Journal of Hazardous Materials**. v.159, p. 235-244, 2008.

FAN, Q.; LI, Z.; ZHAO, H.; JIA, Z.; XU, J.; WU, W. Adsorption of Pb(II) on palygorskite from aqueous solution: effects of pH, ionic strength and temperature. **Applied Clay Science**, v.45, p. 111-116, 2009.

FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas de poluição ambiental**. São Paulo: Pedagógica e Universitária, 1980.

FERNANDES, C.; CATRINESCU, C.; CASTILHO, P.; RUSSO, P. A.; CARROTT, M. R.; BREEN, C. Catalytic conversion of limonene over acid activation Serra de Dentro (SD) bentonite. **Applied Catalysis A: General**, v. 318, p. 108-120, 2007.

FONSECA, M. G; OLIVEIRA, M. M; ARAKAKI, L. N. H. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

GARCIA SANCHEZ, A.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. **Science of the Total Environment**, v. 242, p. 179-188, 1999.

GHORBEL-ABID; GALAI, K.; NAHDI, K.; TRABELSI-AYADI, M. Sorption of chromium (III) from aqueous solution using bentonitic clay. **Desalination**, v. 246, p. 595-604, 2009.

GHORBEL-ABID; JRAD, A.; TRABELSI-AYADI, M. Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent. **Desalination**, v. 256, p. 190-195, 2010.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. 2. ed. New York: McGraw Hill, 1968. 596 p.

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

GUPTA, S. S.; BHATCHARYYA, K. G. Adsorption of Ni(II) on clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 21-32, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Trans. Inst. Chem. Eng.**, v. 76B, p. 183-191, 1998.

HUSSIN, F.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 90-106, 2011.

INSTITUTO DE MATAIS NÃO FERROSOS (ICZ). **Niquel**. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldoniquel/niquel.php>>. Acesso em: 18 fev. 2013.

JACKSON, T. A. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: PARKER, A.; RAE, J. E. (Eds.). **Environmental Interactions of Clays**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 93-205.

KAYA, A.; ÖREN, A. H. Adsorption of zinc from aqueous solution to bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p.183-189, 2005.

LAGALY, G. Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. In: CHURCHMAN, G. J.; FITZPATRICK, R. W.; EGGLETON, R. A. (Eds.). **Clays: controlling the environment**, proceedings of the 10th international clay conference. Australia: Adelaide, 1993; Melbourne: CSIRO Publishing, 1995. p. 137-144.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 4. ed. Edgard Blücher, 1996.

LIMA, W. S. **Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande.

LIMA, W. S.; A; BRITO, A. L. F. de; RODRIGUES, M. G. F.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M. Characterization of national clays after acid treatment and thermal. In: INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY - PTECH, 8., 2011. Florianópolis, 2011a.

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; MOTA, M. F. Planejamento experimental da remoção de metais pesados em efluentes sintéticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011. Porto Alegre, RS, 2011b.

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F. Avaliação da argila brasgel natural na adsorção de metais pesados (chumbo/zinco) em banho finito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16., 2011. Campos do Jordão, SP, 2011.

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; SILVA, V. J.; SILVA, J. A. Caracterização da argila cinza para utilização na remoção de zinco em efluentes sintéticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 54., 2010, Foz do Iguaçu, 2010. p. 2296-2307.

MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metal son vermiculite: influence of pH and organic ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 537-546, 2006.

McBRIDE, M. B. Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: BOLT, G. H.; BOODT, M. F. de; HAYES, M. H. B.; McBRIDE, M. B. (Eds.).

Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface. Dordrecht: Kluwer, 1991. p. 149-175.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 6. ed. McGraw-Hill Book Company, 2000. p. 816-817.

MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S. The removal of zinc from aqueous solution by natural bentonite. **Water Research**, v. 31, p. 621-629, 1997.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de cubati, Paraíba, Brasil: caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, p.163-169, 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of experiments.** United States of América. John Wiley & Sons, 1997. ISBN 0-471-15746-5.

MOTA, J. D. **Modificação e caracterização de argila esmectita chocolate b visando seu uso no processo de tratamento de águas contaminadas por metais pesados.** 2013. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy.** Bloomington: Elsevier, 2007.

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

O'CONNELL, D. W.; C. BIRKINSHAW, T. F. O'D. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. **Bioresour, Technol**, v. 99, p. 6709-6724, 2008.

ODOM, I. E. Smectite clay minerals: properties and uses. **Philosophical Transactions of the Royal Society London**, series A, v. 311, p. 391-409, 1984.

OHLWEILER, O. A. **Química inorgânica.** São Paulo: Edgard Blücher; Brasília: INL, 1973. 2v.

PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M. da; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção do chumbo a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel organofílica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE - CBCAT, 16., 2011. Campos do Jordão: 2011.

PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento e caracterização de argilas (brasgel e bentonita verde) visando o uso de testes de remoção de zinco de efluentes sintéticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 55., 2011, Porto de Galinhas, PE, 2011.

RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. **Cerâmica**, v.49, p 146-150, 2003.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v.52, p 260-263, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. London: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principals of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SCHEIDEGGER, A. M.; FENDORF, M.; SPARKS, D. L. Mechanisms of nickel sorption on pyrophyllite: macroscopic and microscopic approaches. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, p. 1763-1772, 1996.

SDIRI, A.; HIGASHIA, T.; HATTA, T.; JAMOUSSE, F.; TASEA, N. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 37-46, 2011.

SILVA, M. L. P. **Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita**. 2005. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. G. C. Removal of cadmium from thermally activated Toritama (Pernambuco state, Brazil) clay under finite bath conditions. **Cerâmica**. v. 55, p. 11-17, 2009.

SILVA, M. M. da; PATRÍCIO, A. C. L.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. Remoção de zinco proveniente de efluentes sintéticos utilizando a argila Bentonita verde organofílica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE - CBCAT, 16., 2011, Campos do Jordão, 2011a.

SILVA, M. M. da; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. Thermal and acid activation in Green Clay, Paraíba, Brasil. In: INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY - PTECH, 8., 2011. Florianópolis, 2011b.

SOUSA, L. J. **Remoção de chumbo de efluente sintético e tramento do resíduo sólido perigoso gerado**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SOUSA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F. Tratamento de efluente líquido contendo metais pesados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25., 2009. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), 2009.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1989. v. 1.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher. 1992. v. 2 e 3.

SWIFT, R.S., MCLAREN, R.G.. **Micronutrient adsorption by soils and soil colloids**. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.),

Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface. Kluwer, Dordrecht, 1991. p. 257- 292.

TILLER, K. G. **Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective**. In: NAIDU, R.; KOOKANA, R. S.; OLIVER, D. P.; ROGERS, S.; MCLAUGHLIN, M. J. (Eds.). *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region*. Dordrecht: Kluwer, 1996. p. 1-27.

VALENZUELA-DIAZ; SOUZA SANTOS, P. Studies on the acid activation of Brazilian smectite clays. **Química Nova**, v. 24, p. 345 -353, 2001.

VIEIRA, A. R. **Cadernos de educação ambiental água para vida, água para todos**: livro das águas. Brasília, Brasil: WWF, 2006.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; 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, 2010a.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C.; Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined bofe bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**. v. 177, p. 362-371, 2010b.

VILAR, W. C. T. **Estudo da remoção de metal pesado (níquel) de efluentes contaminados utilizando argila nacional**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB.

VILAR, W. C. T.; SOUSA, L. J.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F. **Caracterização de argila nacional após ativação térmica (500 °c) visando sua aplicação como adsorvente de níquel em efluente sintético**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), 2009a.

VILAR, W. C. T.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F.; FERREIRA, H. S. Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n.3, p. 39-47, 2009b.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. In: **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), UFMG. 1996. v. I.

WANG, C. C. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. **Jornal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p.27-35, 2004.