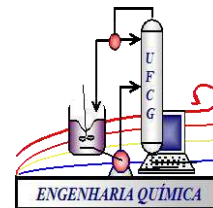




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE
NOVOS MATERIAIS**



**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS (Cd, Pb, Zn) UTILIZANDO COMO
ADSORVENTES ARGILAS NACIONAIS: CHOCOBOFE E CHOCOLATE B**

JOSÉ VANDERLEY DO NASCIMENTO SILVA

Campina Grande – PB
2015
Fevereiro/2015

JOSÉ VANDERLEY DO NASCIMENTO SILVA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS (Cd, Pb, Zn) UTILIZANDO COMO
ADSORVENTES ARGILAS NACIONAIS: CHOCOBOFE E CHOCOLATE B**

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

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande - PB
2015
Fevereiro/2015

JOSÉ VANDERLEY DO NASCIMENTO SILVA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS (Cd, Pb, Zn) UTILIZANDO COMO
ADSORVENTES ARGILAS NACIONAIS: CHOCOBOFE E CHOCOLATE B**

TESE DE DOUTORADO aprovada em ____/ ____/ _____, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores:

Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
- Orientadora -
(UAEQ/UFCG)

Prof^a. Dr^a. Lígia Maria Ribeiro Lima
- Examinador Externo -
(UEPB)

Prof. Dr. José Nilton da Silva
- Examinador Externo -
(UFCG)

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
- Examinador Interno -
(UFCG)

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
- Examinador Interno -
(UFCG)

AGRADECIMENTOS

A Deus, grande responsável por tudo.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio e carinho.

A minha esposa Antonielly, minha amada amiga e companheira.

A minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues que aceitou a tarefa de me orientar durante estes quatro anos. A ela, pela amizade e atenção, devo esta tese de Doutorado.

Ao Prof^º. Dr^º. Wilton Lopes, que permitiu o uso de equipamentos indispensáveis à realização deste trabalho.

Aos meus amigos do (LABNOV), pelos momentos de entusiasmo partilhados em conjunto.

À Prof^ª. Dr^ª. Ligia Maria Ribeiro Lima (UEPB), ao Prof^º. Dr^º. André Luiz Fiquene de Brito (UFCEG), ao Prof^º. Dr^º. Luiz Gonzaga S. Vasconcelos (UFCEG) e ao Prof^º. Dr^º. José Nilton Silva (UFCEG) que, como membros da banca de qualificação, contribuíram com importantes e enriquecedoras sugestões.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFCEG.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O aumento da produção industrial tem proporcionado à geração de efluentes aquosos contaminados com íons de metais pesados. Esses devem ser tratados antes de serem descartados no meio ambiente. Por este motivo é muito importante a utilização de processos para reduzir ou eliminar metais pesados presentes em efluentes industriais. Dentre os vários processos existentes, a adsorção apresenta grande eficiência na remoção de metais presentes em baixas concentrações. As argilas têm apresentado ótimos resultados em processos de adsorção de metais pesados, o que motiva a busca por argilas que possuam maior afinidade com cada tipo de metal. Neste trabalho as argilas naturais esmectíticas Chocobofe e Chocolate B proveniente do estado da Paraíba foram investigadas com o objetivo de avaliar sua afinidade e capacidade para remoção de cádmio, chumbo e zinco. Realizou-se, inicialmente, a caracterização das argilas pelas técnicas: Difração de Raios X; Análises químicas; Análises térmicas (diferencial e gravimétrica); Espectroscopia na região do infravermelho; Adsorção Física de Nitrogênio; Microscopia eletrônica de varredura e capacidade de troca de cátions. Depois de caracterizadas, as argilas foram avaliadas quanto a sua capacidade de remoção (q_{eq}) e seu percentual de remoção (%Rem) para os metais (Cádmio, Chumbo e Zinco), presentes em efluente sintético, através de sistema de banho finito. De forma a se obter uma maior eficiência na remoção dos metais, foi realizado 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), para determinar as melhores condições de trabalho, no qual se verificou que o pH= 5 e concentração inicial de 50 mg/g foram as condições que apresentaram melhores resultados alcançando Valores de 88,54-99,44% de percentagem de remoção e 3,36-4,43 mg/g de capacidade de remoção. A partir desses dados foram desenvolvidos estudos cinéticos e isotermas de equilíbrio que serviram de dados para avaliar a capacidade de adsorção das argilas com ajustes feitos através dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Os resultados dos testes cinéticos indicaram que o processo de remoção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pelas argilas se aplicam ao mecanismo do modelo de velocidade de pseudo-segunda ordem, sendo necessário um tempo de 10 minutos para alcançar o equilíbrio. Os modelos matemáticos adotados para a modelagem dos dados experimentais descreveram adequadamente a dinâmica da adsorção, produzindo isotermas teóricas com comportamento bastante próximos daqueles encontrados com as isotermas experimentais e que dos modelos utilizados, verifica-se que os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção obtida pelas argilas Chocobofe e Chocolate B foram: 18,35 -21,88 mg. g⁻¹ para o Pb^{2+} ; 10,0-11,20 mg. g⁻¹ para o Cd^{2+} ; 8,64-8,69 mg.g⁻¹ para o Zn^{2+} , indicando uma seletividade das argilas em relação aos metais em estudo uma sequência de afinidade: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Assim, os resultados experimentais indicaram que as argilas bentonitas podem ser utilizadas como adsorventes para a eliminação dos metais Cádmio, Chumbo e Zinco de águas e efluentes contaminados por meio do mecanismo de adsorção.

Palavras-chave: Chocobofe; Chocolate B; Isotermas; Langmuir; Freundlich.

ABSTRACT

The increase in industrial production has provided the generation of wastewater contaminated with heavy metal ions. These must be treated before disposal into the environment. For this reason it is very important to the use of processes to reduce or eliminate heavy metals from industrial effluents. Among the many existing processes, adsorption has great efficiency in the removal of metals present in low concentrations. Clays have shown excellent results in heavy metal adsorption processes, which motivates the search for clays having higher affinity with each type of metal. In this work the smectite clays natural Chocobofe and Chocolate B from the state of Paraíba were investigated in order to evaluate their affinity and capacity for the removal of cadmium, lead and zinc. Held, initially, the characterization of clays by techniques: X-ray diffraction; Chemical analysis; Thermal analysis (differential and gravimetric); Spectroscopy in the infrared region; Adsorption Nitrogen Physics; Scanning electron microscopy and capacity of cation exchange. After characterized the clays were evaluated for removal capacity (q and q) and its removal percentage (% Rem) to metals (cadmium, lead and zinc) present in synthetic wastewater through finite bath system. In order to achieve greater efficiency in the removal of metals a 2^2 factorial experimental design was conducted to evaluate two input variables: initial concentration of heavy metals (10, 30 and 50 ppm) and pH (3, 4 and 5) to determine the best working conditions, which revealed that the pH = 5 and initial concentration of 50 mg/g were the conditions that showed better results from 88.54 to 99.44% reaching values of percentage removal and 3,36- 4.43 mg/g of removability. From these data were developed kinetic and equilibrium isotherms that served data to evaluate the adsorption capacity of clays with adjustments made through the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson. The results of the kinetic tests indicated that the removal of Cd^{2+} ions, Pb^{2+} and Zn^{2+} the clay are applied to the mechanism of the pseudo-second-order rate model, a time of 10 minutes is required to reach equilibrium. The mathematical models used to model the experimental data adequately describe the dynamics of adsorption, producing theoretical isotherms quite close to those found behavior with experimental isotherms and that of the models used, it appears that the Langmuir and Redlich-Peterson showed better fit to the experimental data. The maximum adsorption capacity obtained by clays Chocobofe and Chocolate B were 18.35 -21.88 mg. g^{-1} for Pb^{2+} ; 10.0 to 11.20 mg. g^{-1} for Cd^{2+} ; 8.64 to 8.69 mg. g^{-1} for Zn^{2+} , indicating a selectivity of clays in relation to studying a metal affinity sequence: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Thus, the experimental results indicate that the bentonite clays can be used as adsorbents for the removal of metals cadmium, lead and zinc contaminated water and effluent by adsorption mechanism.

Keywords: Chocobofe; Chocolate B; isotherms; Langmuir; Freundlich.

LISTA DE SÍMBOLOS

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 (mg/L).
n	Constante da equação de Freundlich.
K_d	Constante de dissociação efetiva.
q_m	Capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).
v	Volume de solução (mL).
m	Massa de adsorvente (g).
C_o	Concentração inicial (mg/L).
<i>DRX</i>	Difração de Raios X.
<i>CTC</i>	Capacidade de Troca Catiônica.
<i>EDX</i>	Análise química por espectrometria de raios X por energia dispersiva.
<i>ATD/ATG</i>	Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica.
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Tetraedro de SiO_4 ; (b) Folha de tetraedros; (c) Octaedro e (d) Folha de octaedros.....	20
Figura 2 - Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros: (a) Camada tipo 1:1 (b) Camada tipo 2:1.....	21
Figura 3 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectíticas.....	22
Figura 4 – Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectíticas.....	23
Figura 5 – Diagrama esquemático de <i>pellet</i> adsorvente.....	34
Figura 6 - Classificação das isotermas de BET.....	38
Figura 7- Diagrama das fases que constitui este trabalho de tese.	50
Figura 8 - Aparelho de Kjeldahl	53
Figura 9 - Difratoograma de raio X das argilas: (a) Chocobofe e (b) Chocolate B.	63
Figura 10 - Isotermas de fisissorção de N_2 das argilas: (a) Chocobofe e (b) Chocolate B.....	65
Figura 11 - Infravermelho das Argilas: (a) Chocobofe e (b) Chocolate B.....	67
Figura 12 - Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica das Argilas: (a) Chocobofe e (b) Chocolate B natural.....	69
Figura 13 - Micrografia das argilas: (a) Chocobofe e (b) Chocolate B natural....	70
Figura 14 - Isotermas de adsorção de chumbo, cádmio e zinco para Argila Chocobofe.....	87
Figura 15 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o chumbo.....	89
Figura 16 - Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o cádmio.....	89
Figura 17 - Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o zinco.....	90
Figura 18 - Isotermas de adsorção de cádmio, chumbo, e zinco para Argila Chocolate B	91
Figura 19 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o chumbo.....	93

Figura 20 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o cádmio.....	93
Figura 21 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o zinco.....	94
Figura 22 - Cinética de adsorção: a) Argila Chocobofe e b) Argila Chocolate B.....	96
Figura 23 - Ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem à cinética de adsorção de: (a) Cd^{2+} ; (b); Pb^{2+} ; e (c) Zn^{2+} para argila Chocobofe.....	97
Figura 24 - Ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem à cinética de adsorção de: (a) Cd^{2+} ; (b); Pb^{2+} ; e (c) Zn^{2+} para argila Chocolate B.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados.....	30
Tabela 2 - Tecnologias no tratamento para remoção de metais pesados em processos químicos e/ou físico.....	31
Tabela 3 - Valores limites do fator de separação (R_L) para o comportamento do processo de adsorção.....	44
Tabela 4 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.	56
Tabela 5 - Análise de Variância para dois fatores.....	59
Tabela 6 - Composição química das argilas Chocobofe e Chocolate B	62
Tabela 7 - Capacidade de troca catiônica da argila Chocobofe e Chocolate B ..	64
Tabela 8 - Propriedades texturais das argilas Chocobofe e Chocolate B.....	66
Tabela 9 - Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção de cádmio, chumbo e zinco, para a argila Chocobofe.....	73
Tabela 10 - Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção de cádmio, chumbo e zinco, para a argila Chocolate B.....	74
Tabela 11 - Análise de variância para as respostas $\%R_{em}$ e q_{eq} na remoção de cádmio pela argila Chocobofe	76
Tabela 12 - Análise de variância para as respostas $\%Rem$ e q_{eq} na remoção de chumbo pela argila Chocobofe	78
Tabela 13 - Análise de variância para as respostas $\%Rem$ e q_{eq} na remoção de zinco pela argila Chocobofe	79
Tabela 14 - Análise de variância para as respostas $\%R_{em}$ e q_{eq} na remoção de cádmio pela argila Chocolate B	81
Tabela 15 - Análise de variância para as respostas $\%Rem$ e q_{eq} na remoção de Chumbo pela argila Chocolate B natural para o modelo quadrático.....	83
Tabela 16 - Análise de variância para as respostas $\%Rem$ e q_{eq} na remoção de zinco pela argila Chocolate B	84
Tabela 17 - Resultados de remoção de chumbo, cádmio e zinco do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito para argila Chocobofe	86
Tabela 18 - Parâmetros obtidos para as equações de Langmuir, Freundlich.e Redlich- Peterson.....	88

Tabela 19 - Resultados de remoção de chumbo, cádmio e zinco do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito para argila Chocolate B.....	91
Tabela 20 - Parâmetros obtidos para as equações de Langmuir, Freundlich.e Redlich- Peterson.....	92
Tabela 21 – Parâmetros de ajuste de pseudo segunda ordem para ensaios cinéticos da adsorção dos metais pelas argilas Chocobofe e Chocolate B.....	99

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Geral	17
1.1.2 Específicos	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 ARGILAS.....	18
2.2 ARGILOMINERAIS.....	19
2.3 ARGILAS ESMECTÍICAS.....	21
2.4 METAIS PESADOS.....	23
2.4.1 Cádmio	25
2.4.2 Chumbo	27
2.4.3 Zinco	28
2.5 A PROBLEMÁTICA DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	29
2.6 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES.....	30
2.7 ADSORÇÃO.....	32
2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	33
2.8.1 Modelo de pseudo-primeira-ordem	35
2.8.2 Modelo de pseudo-segunda-ordem	36
2.9 EQUIMÍBRIO EM ADSORÇÃO.....	36
2.9.1 Isotermas de Adsorção	37
2.10 UTILIZAÇÃO DAS ARGILAS COMO ADSORVENTES E SUA IMPORTÂNCIA NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS.....	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	51
3.1.1 Adsorventes	51
3.1.2 Adsorbatos	51
3.1.3 Solução Sintética	51
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	51
3.2.1 Difração de Raios X (DRX)	52
3.2.2 Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)	52
3.2.3 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	52

3.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	54
3.2.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	54
3.2.6 Adsorção Física de Nitrogênio	55
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL	55
3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BATELADA	56
3.4.1 Teste em Sistema de Banho Finito	56
3.4.2 Estudos das Isotermas de Adsorção	58
3.4.3 Estudo Cinético do Processo de Adsorção dos Metais	58
3.4.4 Análise Estatística dos Dados	58
3.4.5 Valor p e Análise de Variância (ANOVA)	59
3.4.6 Modelo Fatorial 2² com Ponto Central	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA	62
4.1.1 Análise Química por Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva	62
4.1.2 Difração de Raios X	63
4.1.3 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	64
4.1.4 Propriedades Texturais das Argilas	65
4.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho	66
4.1.6 Análises Térmicas (DTA e TG)	68
4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	69
4.1.8 Conclusões	71
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO	72
4.2.1 Avaliação do Potencial da Argila Chocobofo Natural na Remoção de Cádmio, Zinco e Chumbo em Sistema de Banho Finito	72
4.2.2 Avaliação do Potencial da Argila Chocolate B Natural na Remoção de Cádmio, Zinco e Chumbo em Sistema de Banho Finito	74
4.2.3 Conclusões	75
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA O SISTEMA METAL/CHOCOBOFO	76
4.3.1 Sistema Cádmio/Argila Chocobofo	76

4.3.2 Sistema Chumbo/Argila Chocobofe	77
4.3.3 Sistema Zinco/Argila Chocobofe	79
4.3.4 Conclusões	80
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA O SISTEMA METAL/CHOCOLATE B	81
4.4.1 Sistema Cádmio/Argila Chocolate B	81
4.4.2 Sistema Chumbo/Argila Chocolate B	82
4.4.3 Sistema Zinco/Argila Chocolate B	84
4.4.4 Conclusões	85
4.5 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO EM SISTEMA DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO	86
4.5.1 Adsorção com Argila Chocobofe	86
4.5.2 Adsorção com Argila Chocolate B	90
4.5.3 Conclusões	94
4.6 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	95
4.6.1 Curvas Cinéticas	95
4.6.2 Modelagem das Curvas Cinéticas	96
4.6.3 Conclusões	100
5 CONCLUSÕES FINAIS	101
5.1 Sugestões	103
6 REFERENCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso valioso em crescente demanda no Mundo todo e que é exposta a numerosas fontes de poluição (CHATTERJEE *et al.*, 2010). Com o rápido desenvolvimento industrial e o surgimento de novas tecnologias ocorrido nas últimas décadas, uma enorme quantidade de águas residuais industriais e domésticas tem sido produzida e descartada diretamente sem tratamento contribuindo substancialmente para a degradação do ambiente aquático (AHMARUZZAMAN, 2011). Estes efluentes normalmente contêm muitos poluentes que tem efeitos tóxicos aos ecossistemas e comprometem significativamente a qualidade dos corpos d'água (WANG e PENG, 2010).

A conscientização e o interesse da população a respeito dos poluentes específicos que causam problemas à saúde pública e à qualidade ambiental têm levado os órgãos governamentais a conduzir, nos últimos anos, o estabelecimento de limites rígidos e níveis ambientais aceitáveis desses poluentes. Neste sentido, o estabelecimento de concentrações mínimas dos elementos considerados tóxicos pelos órgãos ambientais, associado a multas severas para os infratores, impulsionaram os setores produtivos a investir em tecnologias visando o tratamento e padronização dos seus efluentes e resíduos (BARAKAT e AHMARUZZAMAN, 2011).

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente resultante das diversas atividades industriais e agrícolas, a contaminação das águas com metais pesados tem sido uma das que tem trazido maiores preocupações aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição. Há grande interesse não somente em se detectar possíveis contaminações como encontrar meios que possibilitem a descontaminação do meio ambiente.

Os metais pesados são introduzidos no ambiente como resultado do despejo de efluentes provenientes de atividades industriais e do rápido desenvolvimento tecnológico, que tem causado diminuição na qualidade da água, trazendo efeitos nocivos para a flora e a fauna e, conseqüentemente, prejudicando a saúde humana, pela sua acumulação na cadeia alimentar e persistência na natureza (OPEOLU *et al.*, 2010; ESPINOZA-QUINONES *et al.*, 2009).

Os elementos chumbo, cádmio, mercúrio, cobre, zinco, níquel e cromo, estão entre os metais mais encontrados em efluentes industriais, possuindo caráter tóxico

para os organismos, incluindo seres humanos, nos quais causa efeitos graves para a saúde como câncer, lesão de órgãos, danos no sistema nervoso, e em casos extremos, pode causar a morte (BARAKAT, 2011; FAROOQ *et al.*, 2010; FU e WANG, 2011).

Atualmente, várias tecnologias estão disponíveis para a remoção de metais pesados de águas poluídas, envolvendo processos físicos, químicos e bioquímicos, tais como oxidação, troca iônica, osmose reversa, eletrólise, evaporação, precipitação química e adsorção com adsorventes comerciais. No entanto, a aplicação desses processos apresenta restrições técnicas e financeiras devido a reportarem baixa eficiência de remoção de poluentes, serem processos caros, pois demandam o uso de grandes quantidades de reagentes químicos, entre outros custos que os tornam economicamente inviáveis (FENG *et al.*, 2011; KUL e KOYUNCU, 2010; YILMAZER e SARACOGLU, 2009). Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos alternativos que possam contribuir na redução de poluentes contendo metais pesados em níveis ambientalmente aceitáveis e oferecer baixo custo (UCUN *et al.*, 2009).

Dentre os vários processos, a adsorção é uma das tecnologias promissoras neste propósito, especialmente utilizando adsorventes de baixo custo, como materiais argilosos (KOKAOBA *et al.*, 2009; VASCONCELOS *et al.*, 2013). 8

A adsorção tem as vantagens adicionais da aplicabilidade em concentrações muito baixas, a adequação para utilização de lote e processos contínuos, facilidade de operação, pouca geração de lodo, possibilidade de regeneração e reutilização, do adsorvente e do baixo custo (OZDES *et al.*, 2011).

Argilominerais tem um grande potencial como adsorvente eficiente devido grande área superficial específica, estabilidade química e física em suas camadas estruturais, alta disponibilidade, baixo custo e alta capacidade de troca catiônica (OZDES *et al.*, 2011).

Argilas como vermiculita, illita, caulinita e bentonita são alguns materiais naturais que estão sendo estudados como adsorventes de metais pesados (VIEIRA *et al.*, 2010). Seguindo este propósito um crescente número de pesquisas, inclusive no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG, têm realizado estudos empregando argilas para indicar a sua eficiência na remoção de metais pesados (LIMA *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2011; VASCONCELOS *et al.*, 2013).

Este trabalho faz parte de uma série de pesquisas, que se propõe a estudar a remoção de metais pesados, que estão sendo desenvolvidas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), e representa uma contribuição para compreender o comportamento das argilas Chocobofe e Chocolate B como adsorventes com diferentes características. Os resultados serão de grande relevância para determinar a viabilidade técnica do uso das argilas como adsorventes na remoção dos metais através do processo de adsorção, visando à descontaminação de efluentes aquosos industriais.

A principal contribuição desse trabalho é o estudo da capacidade de adsorção das argilas Chocobofe e Chocolate B para remoção dos íons metálicos chumbo, cádmio, e zinco presentes em solução aquosa. Foram realizados experimentos em batelada para investigar a capacidade e mecanismo de remoção de metais cádmio, chumbo e zinco em argilas Bentonitas denominadas de Chocobofe e Chocolate B. Foram estudadas cinéticas e isotermas de adsorção, incluindo ajustes feitos por modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich- Peterson.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho de pesquisa é analisar e avaliar as argilas bentonitas do tipo Chocobofe e Chocolate B como adsorventes na remoção de metais pesados (Zn, Pb, Cd) em sistema de banho finito.

1.1.2 Específicos

- Caracterizar as argilas a partir das técnicas: Difração de Raios X; Análises químicas; Análises térmicas (diferencial e gravimétrica); Espectroscopia na região do infravermelho; Adsorção Física de Nitrogênio; Microscopia eletrônica de varredura e capacidade de troca de cátions.
- Avaliar o desempenho das argilas na remoção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .
- Utilizar modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson a partir da construção de isotermas de adsorção, mediante ajuste aos dados experimentais para representar o equilíbrio de adsorção.
- Estudar a cinética pela qual se guia o processo de adsorção de metais ($\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$) pelas argilas Bentonitas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ARGILAS

De modo geral, o termo argilas refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm (micrometros) e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (BHATTACHARYYA and GUPTA, 2008).

Embora não aparentem, os minerais específicos das argilas (argilominerais) são constituídos por minúsculos cristais que, unidos uns aos outros, formam grãos menores que 0,01mm.

Na determinação de sua composição química aparecem como elementos essenciais a sílica (SiO_2), e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (FeO_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e outros, assim como quantidades variáveis de água de constituição (LIRA FILHO, 1973).

As argilas geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água, possuem capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g, são duras quando secas e se queimadas a temperaturas acima de 1000°C podem adquirir dureza comparável a do aço (SOUZA SANTOS, 1989).

Elas desempenham um papel importante no ambiente, agindo como um eliminador natural de poluentes. Possuem invariavelmente cátions e ânions trocáveis. Os cátions e os ânions encontrados na superfície das argilas são Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , e SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- . Esses íons podem ser trocados com outros íons de forma relativamente fácil, sem afetar a estrutura mineral de argila (MURRAY, 2006).

As argilas são empregadas numa série de produtos acabados, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água. Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (DOS SANTOS *et al.*, 2002).

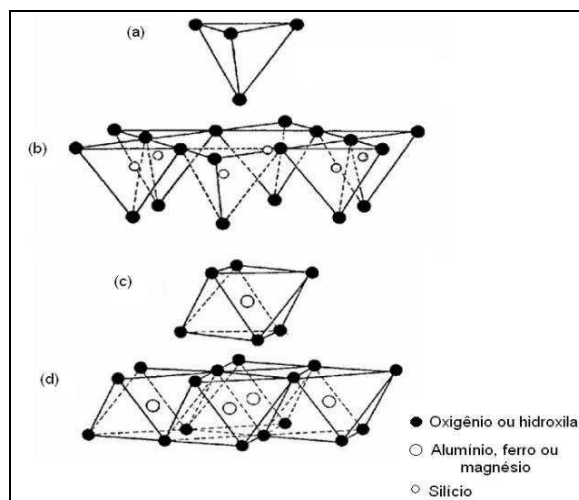
2.2 ARGILOMINERAIS

De acordo com (SOUSA SANTOS, 1992), argilominerais são os minerais constituintes das argilas, geralmente cristalinos; quimicamente são formados por compostos de silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos. Após moagem, forma com a água uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após a secagem ou após a queima.

Um argilomineral pertencente à família dos filossilicatos e contém folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição T_2O_5 ($T = Si, Al, Be$) com os tetraedros ligados por três vértices comuns e com o quarto vértice apontando para qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas, na unidade estrutural, às folhas octaédricas ou a grupos de cátions coordenados ou a cátions individuais (VALENZUELA-DÍAZ, 2001 e SOUZA SANTOS, 1975).

As camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que podem apresentar-se em estruturas de dois tipos: tetraedros ou octaedros. Na folha de tetraedros o cátion dominante é o Si^{4+} que pode ser substituído frequentemente pelo Al^{3+} e por Fe^{3+} ocasionalmente (Figura 1). Nos octaedros, a folha pode ser vista como dois planos de oxigênios estreitamente empacotados com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos (Figura 2). Usualmente esses cátions são: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} (MOORE; REYNOLDS JR., 1989).

Figura 1 - (a) Tetraedro de SiO_4 ; (b) Folha de tetraedros; (c) Octaedro e (d) Folha de octaedros.



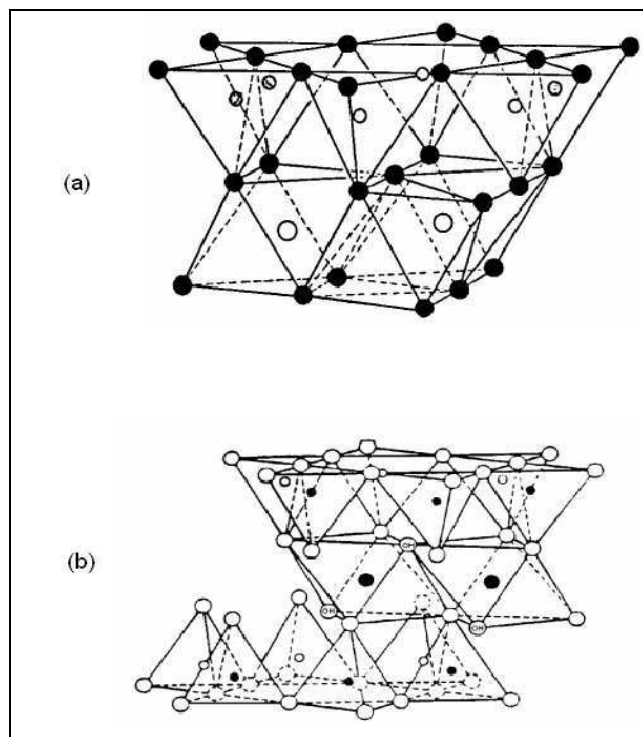
Fonte: GOMES, 1988.

Segundo o Comitê Internacional para o Estudo de Argilas, os argilominerais cristalinos podem ser divididos em duas classes gerais:

- a) Silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas.
- b) Silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em dois grupos ou famílias: a) Camadas 1:1 ou difórmicos e b) Camadas 2:1 ou trifórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:1 (Figura 2), se prende ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).

Figura 2 - Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros: (a) Camada tipo 1:1 (b) Camada tipo 2:1.



Fonte: GOMES, 1988.

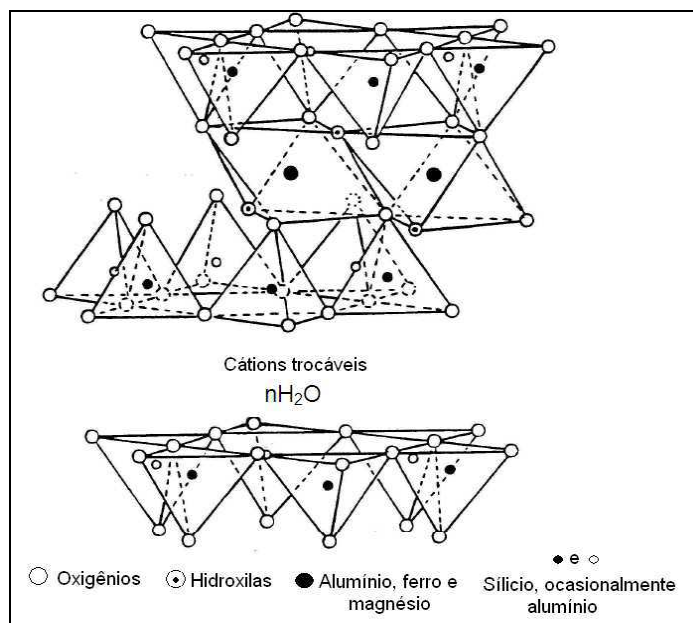
2.3 ARGILAS ESMECTÍICAS

As argilas esmectíticas são amplamente utilizadas para fins industriais, tanto em sua forma natural ou após as modificações apropriadas (HELLER-KALLAI, 2001). Elas possuem características específicas, tais como uma elevada área de

superfície específica, capacidade de troca catiônica e propriedades de hidratação (LANTENOIS *et al.*, 2008).

Os argilominerais esmectíticos são do grupo de camadas 2:1, antigamente denominadas montmorilonitas, são constituídas por duas folhas tetraédricas e uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, orientadas nos eixos a e b, empilhadas umas sobre as outras, com maior ou menor ordem dependendo dos tipos de argilominerais esmectíticos (Figura 3). A espessura entre as camadas varia com a natureza do cátion interlamelar (SOUZA SANTOS, 1989).

Figura 3 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectíticas.



Fonte: GRIM, 1962.

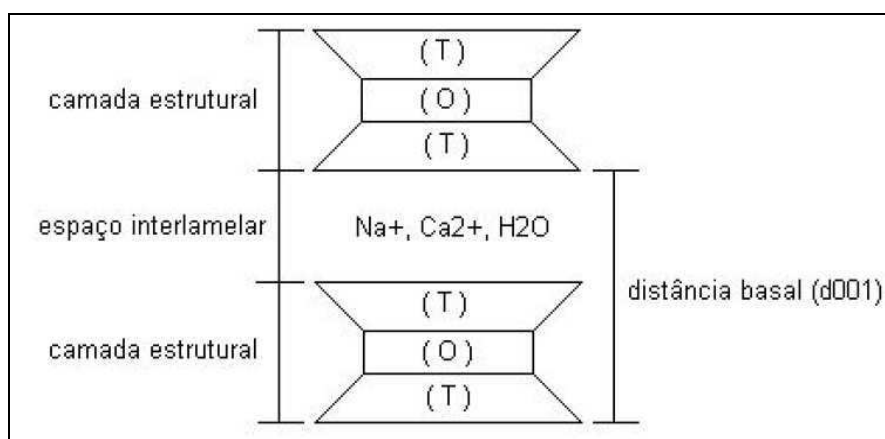
Nas argilas podem ocorrer substituições isomórficas moderadas, variando com o tipo de argilomineral esmectítico. Por exemplo, Al^{3+} no lugar de Si^{4+} nas folhas tetraédricas e Mg^{2+} por Al^{3+} nas folhas octaédricas. Por causa dessas substituições, as camadas 2:1 não são eletricamente neutras (possuem carga negativa). Essa carga negativa é equilibrada por cátions interlamelares hidratados, principalmente Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , H_3O^+ e Fe^{3+} , os chamados cátions trocáveis.

Argilominerais esmectíticos anidros quando colocados em água ou em ambientes úmidos, como as camadas 2:1 estão ligadas fracamente, os cátions

trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta (14Å - 15Å). Se estiverem desidratados, sua distância interplanar basal é de até 10Å (SOUZA SANTOS, 1989).

O grupo das esmectíticas é um grupo de minerais dioctaédricos ou trioctaédricos (por cela unitária existem 6 posições octaédricas passíveis de serem ocupadas, quando todas são ocupadas temos os argilominerais octaédricos, quando 2/3 das posições são ocupadas os dioctaédricos), todos possuindo a capacidade de expandir a sua estrutura (camadas tipo 2:1), aumentando o espaço interplanar e consequentemente a distância basal (d_{001}) (Figura 4). A expansão ocorre quando a água ou algum composto orgânico como etilenoglicol penetram no espaço interlamelar (PEREIRA, 2008).

Figura 4 – Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectíticas.



Fonte: ABREU, 1997.

A expansão das esmectíticas em contato com água é quase que certo, devido à sua carga da camada relativamente baixa. Talvez a causa principal seja que não exista uma grande atração suficiente dos cátions interlamelares para manter as camadas juntas. Na presença de água, o comportamento da expansão é uma função tanto do tamanho quanto da carga dos cátions interlamelares presentes (MORRE e REYNOLDS JR., 1989).

2.4 METAIS PESADOS

Os metais pesados constituem um importante grupo de contaminantes que afeta as águas, o solo e os alimentos. O termo metal pesado tem sido frequentemente utilizado como o nome de um grupo que inclui os metais e os metaloides que estariam relacionados com toxicidade e ecotoxicidade (XUE SONG WANG, 2013;).

Existem diferentes critérios para a classificação de um elemento como metal pesado. Duffus (2002) revisa em seu trabalho um grande número de definições para o termo metal pesado, levando em consideração características químicas importantes, como densidade, massa atômica, número atômico, propriedades químicas, bem como definições que levam em consideração a toxicidade dos elementos.

Na literatura, observa-se que determinados autores não definem o termo “metal pesado”, mas estabelecem uma classificação para o mesmo. Alloway (1990), por exemplo, classificam como metais pesados os elementos com densidades superiores a 6 g.cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20. Enquanto que, Garcia *et al.* (1990) consideram que $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ é a densidade mínima para que um elemento seja considerado metal pesado.

Dentro desse contexto o termo “metais pesados” é ainda um dos mais utilizados nas publicações científicas, principalmente quando relacionam a esses elementos os conceitos de toxicidade e contaminação. Deste modo, no presente estudo foi dada preferência a utilização do termo para designar os elementos cádmio, chumbo e zinco sob investigação.

Os metais pesados são introduzidos no ambiente como resultado das atividades industriais e desenvolvimento tecnológico (CHOJNACKA, 2010; OPEOLU *et al.*, 2010), e tem causado diminuição na qualidade da água, trazendo efeitos nocivos para a flora e fauna e, conseqüentemente, prejudicando a saúde humana, pela sua acumulação na cadeia alimentar e persistência na natureza (ESPINOZA-QUINONES *et al.*, 2009).

Diversos efluentes industriais contendo metais pesados tóxicos têm sido descartados no meio ambiente de forma direta ou indiretamente por diversos segmentos industriais tais como de galvanização (tratamento de superfícies metálicas), operações de mineração e fundição, indústrias de fertilizantes, produção

de combustíveis, curtumes, baterias, indústrias de papel, pesticidas, fotografia, eletrodomésticos (FU e WANG, 2011; PAPAGEORGIOU *et al.*, 2009).

Os principais íons metálicos que têm recebido atenção especial no tratamento de efluentes industriais devido a sua acumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg) (FU e WANG, 2011). Os metais podem estar presentes como íons livres ou complexos organominerais solúveis ou adsorvidos às partículas sólidas.

Dentre os vários íons metálicos o chumbo, mercúrio, cádmio e cromo estão na lista dos mais preocupantes devido a sua alta toxicidade e larga utilização. A toxicidade desses metais é reforçada através da acumulação nos primeiros estágios da cadeia alimentícia nos corpos de água, e conseqüentemente bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (FAROOQ *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2010).

Metais pesados são elementos não biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos, causando várias doenças (UÇURUM, 2009). Além disso, é altamente reativo do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Quando estes compostos são encontrados no meio aquático, sua presença é atribuída às diversas atividades industriais.

De acordo com Tofighy e Mohammadi (2011), o controle das emissões de íons metais pesados deve ser feito diretamente na fonte poluidora, antes destes entrarem no ecossistema, movendo-se e acumulando-se nos tecidos vivos ao longo da cadeia trófica.

Nas últimas décadas vários órgãos reguladores estabeleceram regulamentos relacionados quanto à disposição de águas residuais no meio ambiente para minimizar a exposição humana e ambiental aos produtos químicos perigosos. Isso inclui os limites recomendáveis quanto às concentrações de metais pesados que devam estar presentes no descarte de águas residuais (BARAKAT e AHMARUZZAMAN, 2011).

No Brasil, segundo as Resoluções do CONAMA n. 430 (BRASIL, 2011) e n. 375 (BRASIL, 2005), a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais, o lançamento de despejos de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, nos corpos de água para cada classe 1 a 8, desde que atendam às condições dispostas na resolução, e

não venha a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.

A seguir são apresentados um resumo dos metais estudados neste trabalho.

2.4.1 Cádmio

O cádmio é um elemento que faz parte do grupo IIB da tabela periódica. O estado de oxidação natural do cádmio é Cd^{+2} (OHLIWEILER, 1973). Possui coloração azulada e é dúctil. Apresenta alta afinidade pelos grupos sulfetos, o que leva a um aumento de sua bioacumulação e toxicidade (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984).

É um elemento químico, de símbolo Cd, altamente tóxico e vem sendo descrito como um dos elementos mais perigosos de todos os metais contaminantes presentes nos alimentos e no meio ambiente, não apenas pelos altos níveis de toxicidade, mas também devido sua ampla distribuição e aplicação industrial (REILLY, 1991).

É produzido principalmente como subproduto da fundição, mineração e refino de concentrados de sulfuretos de zinco. Em todos os casos, o cádmio está associado com algumas outras impurezas, dependendo da fonte (SAFARZADEH *et al.*, 2007; APARAJITH *et al.*, 2010).

O cádmio é considerado elemento carcinogênico ou altamente indutor de carcinogênese em humanos (DING *et al.*, 2012), tendo um tempo de permanência muito longo no corpo humano, a exposição desse metal afeta negativamente a saúde (ÇELIK *et al.*, 2004).

A principal aplicação de cádmio é em revestimentos metálicos, sendo seus principais usuários as indústrias automobilística, espacial e de telecomunicações, pigmentos para tintas, vernizes e plásticos com base de sulfeto e sulfoselenito de cádmio. Outra aplicação importante do cádmio é na indústria de PVC e plásticos afins, onde o cádmio é empregado como estabilizador, inibindo a degradação do PVC. Em menores proporções o cádmio aparece como componente de acumuladores alcalinos, constituintes de soldas, liga de baixa fusão, produção de cabos de alta condutividade, como endurecedor para o cobre, na cura da borracha, na indústria de vidro, na fotografia e em processos de gravura. O cádmio também é

utilizado como constituinte de amálgama e como anti-helmíntico para aves e suínos (HARRISON, 1993).

O cádmio tem mais mobilidade em ambientes aquáticos do que a maioria dos outros metais. É também bioacumulativo e persistente no meio ambiente – meia vida entre 10 e 30 anos. É encontrado nas águas superficiais e subterrâneas como o íon bivalente hidratado ou como um complexo iônico com outras substâncias inorgânicas ou orgânicas, enquanto as formas solúveis podem migrar para as águas. O cádmio, em complexos insolúveis ou adsorvidos a sedimentos, é relativamente imóvel. De forma semelhante, o cádmio pode existir na forma solúvel e orgânica do solo (WHO, 1992).

De acordo com a Legislação Brasileira o limite máximo permissível de cádmio presente em um efluente industrial para descarte é de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cd (CONAMA, 2011).

2.4.2 Chumbo

O chumbo é um elemento do grupo IVB da tabela periódica e suas formas estáveis são Pb^{+2} e Pb^{+4} , é geralmente encontrado na natureza na forma do mineral galena, no qual ocorre como sulfeto (PbS), a partir do qual o chumbo é mais extraído. É também encontrado em Gerussita (PbCO_3), Anglesita (PbSO_4) e também em muitos outros minérios ligados a outros metais (OHLIWEILER, 1973).

Trata-se de um metal cinza azulado, brilhante, não elástico, mole, dúctil, maleável, sem odor, sensível ao ar, com razoável capacidade de condução de calor e eletricidade. É um elemento pertencente ao grupo dos metais, de densidade $11,35 \text{ g.cm}^{-3}$, peso atômico 207,19, pontos de fusão e ebulição de $327,5$ e 1740°C , respectivamente. Esse elemento apresenta-se resistente à oxidação atmosférica e ataque dos ácidos clorídrico e sulfúrico diluídos, no entanto, é rapidamente dissolvido pelo ácido nítrico. A solubilidade do Pb e seus compostos em água é bastante variável, sendo os óxidos e sulfatos de Pb considerados praticamente insolúveis, embora, o cloreto, o nitrato e o acetato de Pb sejam razoavelmente solúveis (WHO, 1989).

A principal utilização do óxido de chumbo (PbO) é na fabricação de baterias elétricas para veículos automotores, empregado ainda na manufatura da borracha e ingrediente de tintas, vernizes e esmaltes (PAOLIELLO e CHASIN, 2001). Os sais

de Pb formam a base de muitas tintas e pigmentos. Carbonatos e sulfatos de Pb são usados como pigmentos brancos, e cromatos de Pb fornecem pigmentos amarelos, laranjas, vermelhos e verdes. O arseniato de Pb é frequentemente empregado em inseticidas (WHO, 1995).

A poluição por chumbo é resultante de atividades industriais de diversos segmentos como tinturas e têxteis, indústrias de cerâmica e vidro, refino de petróleo, fabricação de baterias, operações de mineração e indústrias de tintas (GARCIA-LESTÓN *et al.*, 2010; KUL e KOYUNCUB, 2010).

Devido aos efeitos tóxicos dos íons Pb^{+2} , a sua retirada de águas e efluentes é importante em termos de proteção da saúde pública e meio ambiente.

De acordo com a resolução do CONAMA n. 430 (BRASIL, 2011) o valor máximo permitido de Pb contido em qualquer fonte poluidora é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

2.4.3 Zinco

O zinco faz parte do grupo IIB da tabela periódica e tem a habilidade de formar complexos com a amônia, aminas e os cianetos (RUSSEL, 1994). É um metal branco azulado, com brilho forte, que, entretanto, esvanece gradualmente ao ar úmido como consequência de oxidação superficial (OHLWEILER, 1973).

O zinco é representado pelo símbolo Zn. Possui número atômico 30 e massa atômica 65,38 e apresenta dois estados de oxidação: Zn^0 e Zn^{+2} , sendo Zn^{+2} o mais importante. Devido a sua alta reatividade, o zinco não é encontrado como elemento livre na natureza. O zinco forma uma variedade de compostos como: cloreto de zinco, óxido de zinco e sulfato de zinco. As ligações dos compostos de zinco tendem a ser covalentes, como ocorre no sulfito e óxido de zinco. Em solução, de 4 a 6 ligantes podem ser coordenados com o íon zinco. O zinco tem uma forte tendência a reagir com ácidos, bases e compostos inorgânicos (ATSDR, 2005).

O zinco é amplamente utilizado em muitas aplicações industriais importantes tais como: indústria de galvanoplastia, bateria, inseticidas, fundição, metalurgia, pigmentos e fabricação de explosivos. O zinco é frequentemente encontrado em altas concentrações em águas residuais provenientes de muitas fontes, incluindo drenagem de minas, plantas de galvanização, produção de produtos farmacêuticos, fabricação de pigmentos, não é biodegradável e tem sido bioacumuláveis através da cadeia alimentar. O zinco é um elemento traço que é essencial para a saúde

humana. É importante para as funções fisiológicas do tecido vivo e regula muitos processos bioquímicos. No entanto, o zinco em excesso pode causar problemas importantes de saúde, tais como dores de estômago, irritações na pele, náuseas, vômitos e anemia (ZHANG *et al.*, 2011).

Segundo a Resolução n. 430 do CONAMA (BRASIL, 2011), o valor máximo admissível para o lançamento de efluentes contendo zinco é 5,0 mg.L⁻¹.

2.5 A PROBLEMÁTICA DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

A remoção de íons metálicos tóxicos de poluentes de efluentes industriais vem se tornando uma preocupação constante devido os efeitos tóxicos que esses metais causam ao meio ambiente poluindo as águas e o solo (VINODH *et al.*, 2011). A presença desses íons nos efluentes representa formas de contaminação de recursos hídricos, cuja qualidade das águas torna-se cada vez mais comprometida, uma vez que esses podem ser disseminados via cadeia alimentar (AGUIAR; NOVAES, 2002; VELI; ALYÜZ, 2007).

O crescimento das atividades industriais tem acarretado sérios problemas ambientais causados tanto pela emissão direta de efluentes no ambiente quanto pela degradação dos produtos lançados sob a forma de resíduos sólidos. Dentre os vários problemas, podemos destacar a poluição química decorrente do lançamento de efluentes industriais com metais pesados (VOLESKI, 2001).

Na indústria, o objetivo do controle da poluição de águas é remover ou minimizar geração de contaminantes tóxicos como os metais pesados. Muitos processos industriais envolvem utilização de metais pesados para chegar ao produto final e seus efluentes devem ser tratados para posterior descarte (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Efluentes contendo níveis baixos e moderados de metais pesados são frequentemente encontrados em indústrias metalúrgicas, galvanoplastia, mineradoras, produtoras de fertilizantes, de baterias, corantes, químico-farmacêuticas, dispositivos eletrônicos. A contaminação ambiental por metais deve-se principalmente à emissão de efluentes com concentrações relativamente baixas, embora prejudiciais (KOKAOBA *et al.*, 2009).

Na Tabela 1 são apresentados os principais setores industriais que têm problemas de descarga de efluentes contendo metais pesados.

Tabela 1 - Setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados.

Indústria	Metais
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se
Galvanoplastia	Cr, Ni, Cd, Zn
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn
Geração de energia elétrica pela queima de carvão	Cu, Cd, Mn, Zn
Papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn

Fonte: VOLESKY (2001)

2.6 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES

As principais técnicas utilizadas para redução da quantidade de íons de metais pesados em efluentes são a precipitação química, troca iônica (colunas e resinas), adsorção com carvão ativado, separação por membrana, osmose reversa e métodos eletrolíticos. Entretanto a aplicação desses métodos é limitada, pois envolvem altos custos de implantação e operação. Isso incentivou a pesquisa exigindo tecnologias de baixo custo, e uma variedade de técnicas para o tratamento de águas residuais industriais tem sido desenvolvida nas últimas décadas (WANG e PENG, 2010; VIEIRA *et al.*, 2010).

Dentre os vários processos, a adsorção é uma das tecnologias promissoras neste propósito, especialmente utilizando adsorventes de baixo custo, como resíduos agrícolas, materiais argilosos, zeólitas, biomassa e resíduos industriais (KOKAOBA *et al.*, 2009).

O interesse da pesquisa por materiais adsorventes de baixo custo com capacidade de remoção de metais tem sido intensificado (AHMARUZZAMAN, 2011).

As argilas têm sido extensamente empregadas como adsorventes na remoção de metais pesados, por possuírem características adequadas, baixo custo, alta disponibilidade e necessidade de pouco processamento.

Estudos de Ouhadi *et al.*, (2006); Kubilay *et al.*, (2007); Veli e Alyüz (2007); Bhattacharyy e Gupta, (2008) e Shu-li *et al.*, (2009) avaliaram a afinidade de argilas como adsorventes na remoção de metais pesados presentes em efluentes

industriais. Processos convencionais para remoção de metais pesados como precipitação química não são adequados para remoção de baixas concentrações de metais, não atendendo as exigências dos padrões ambientais, com isso a adsorção surge como uma alternativa promissora, especialmente utilizando como adsorventes, as argilas.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas tecnologias de tratamento na remoção de metais pesados envolvendo processos químicos e/ou físico com as principais vantagens e desvantagens de cada processo.

Tabela 2 - Tecnologias no tratamento para remoção de metais pesados em processos químicos e/ou físico.

Métodos químicos e/ou físico	vantagens	desvantagens
Oxidação	Processo rápido	Alto custo de energia e formação de produtos
Tecnologias filtração por membranas	Boa remoção de metais pesados	Processo caro
Adsorção	Simplicidade de design, operação, Baixo custo	Adsorvente requer regeneração
Coagulação / floculação	Economicamente viável	A alta produção de lodo e formação de grande Partículas
Tratamento eletroquímico	Processo rápido e eficaz para Certos íons metálicos	Custos de energia altos e formação de subprodutos
Troca-iônica	Boa remoção em uma serie de metais pesados	Requer regeneração ou recolhimento do adsorvente
Fotoquímica	Não produz lodo	formação de sub-produtos
Irradiação	Eficaz em escala de laboratório	Requer muito O ₂ dissolvido.
Tratamento biológico	Viável na remoção alguns metais	Tecnologia ainda a ser estabelecida e comercializada.

Fonte: AHMARUZZAMAN (2011)

Portanto, a adsorção foi proposta neste trabalho por ser um método de separação eficaz no tratamento de águas residuais contaminados com metais

pesados, possui baixo custo de investimento, simplicidade de design, facilidade de operação, insensibilidade às substâncias tóxicas, o adsorvente pode ser regenerado através do processo de dessorção, além de ser um processo reversível. (RAFATULLAH *et al.*, 2010; Fenglian Fu *et al.*, 2011)

2.7 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície que envolve duas fases (líquido/sólido ou gás/ sólido), no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido na interface é chamado de adsorbato, e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (BHATNAGAR; SILLANPA, 2010). Existem dois processos de adsorção que podem ser distinguidos de acordo com as forças envolvidas, a adsorção física e adsorção química.

Na adsorção física (fisissorção) as moléculas adsorvidas são retidas na superfície do adsorvente por forças fracas de Van der Waals e a formação da multicamada é possível. Por serem interações de fraca intensidade, a fisissorção é um processo reversível (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção química (quimissorção) uma única camada de moléculas, átomos ou íons é unida, na superfície do adsorvente, por ligações químicas. 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 (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.

Diversos fatores influenciam no processo de adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a

localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior.

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso. A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico onde um aumento da temperatura implica em uma diminuição da quantidade adsorvida. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores. De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).

2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para a compreensão adequada de um processo de adsorção é necessário se conhecer tanto suas propriedades de equilíbrio como sua cinética. Com isso o estudo da cinética química inclui um monitoramento cuidadoso das condições experimentais que influenciam a velocidade de uma reação química e, portanto, ajudam estabelecer os tempos de equilíbrio reacional. Esses tempos são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos. Informações obtidas com tais estudos mostram o possível mecanismo de adsorção e os diferentes estados de transição até a formação do complexo adsorvente-adsorbato e ajudam a desenvolver modelos matemáticos apropriados para descrever as interações (SEN GRUPTA *et al.*, 2011).

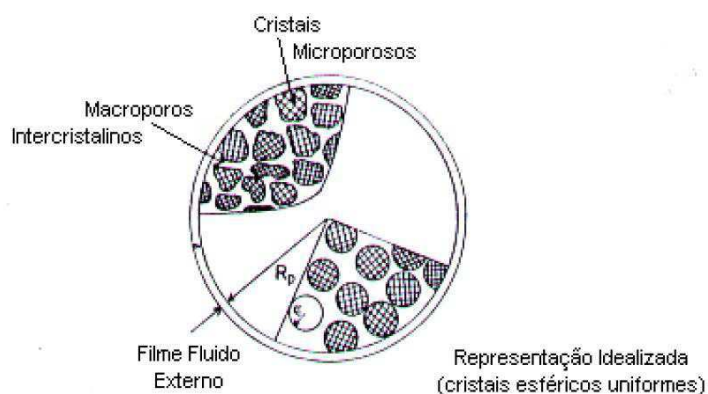
Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com o estudo de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de

massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna.

O fenômeno de adsorção de um adsorbato sobre um sólido poroso pode englobar várias etapas de transferência de massa. Na direção da adsorção do componente químico percorre-se um caminho entre o seio do fluido e a superfície do sólido cristalino.

Os efeitos de transferência de massa podem promover o aparecimento de três resistências: resistência do filme líquido externo que circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo do sólido e resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas. Essas resistências podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama esquemático de *pellet* adsorvente.



Fonte: RUTHVEN (1984).

A resistência oferecida pelo filme líquido externo pode ser eliminada se o sistema for submetido à agitação.

A transferência de massa pode ser controlada pela combinação de todas as resistências, ou apenas por uma delas, dependendo das condições a que esteja submetido o sistema em estudo.

Na interpretação dos dados da taxa de adsorção, torna-se necessário conhecer o regime controlador que pode ser determinado através de mudanças nas condições operacionais como, por exemplo, o tamanho da partícula (RUTHVEN, 1984).

A importância relativa entre as resistências do macro e microporo depende da razão entre as constantes de tempo difusional $(D_{\text{micro}}/r^2)/(D_{\text{macro}}/R^2)$ e, portanto,

a variação nos tamanhos da macro e micropartículas constitui-se em um teste experimental direto para distinguir as resistências controladoras.

Diversas técnicas experimentais podem ser aplicadas no estudo da difusão em adsorventes microporosos. Dentre elas estão a cromatografia, medidas de taxa de *uptake*, métodos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e dessorção com traçadores. No caso da difusão intracristalina como etapa principal e controladora da velocidade de sorção, um método simples e eficaz para sua comprovação é a realização de experimentos com variações no tamanho do cristal adsorvente.

Com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, assim como a transferência de massa e as reações químicas, diversos modelos cinéticos são usados para testar os dados experimentais, com destaque para o modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e o modelo de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem) (ERRAIS *et al.*, 2011).

2.8.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

A cinética de pseudo-primeira ordem é representada pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Integrando a Equação (1) e considerando as condições de contorno $t = 0$, $t = t$ e $q_t = q_t$, obtém-se a Equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

Em que k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de metal no equilíbrio e no tempo t dados em mg.g^{-1} . Os valores de k_1 podem ser obtidos a partir da inclinação da curva linear de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (SEN GRUPTA *et al.*, 2011; ERRAIS *et al.*, 2011).

2.8.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

A cinética de pseudo-segunda ordem é baseada na capacidade de adsorção, e representada pela Equação 3 (WU *et al.*, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Separando as variáveis de integração e integrando a Equação 3 nas condições iniciais de $q_t=0$ e $t=0$ e $q_t=q_t$ e $t=t$, obtemos a equação de pseudo-segunda ordem, em sua forma linear, que é definida pela Equação 4 (SEN GRUPTA *et al.*, 2011; TSENG *et al.*, 2014).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Em que q_e e q_t (mg.g^{-1}) são a capacidade adsorptiva no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_2 é a constante da velocidade de adsorção pseudo-segunda ordem.

A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e^2) e a constante da velocidade de adsorção k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) podem ser obtidos a partir da inclinação $1/q_e$ e interseção $1/(k_2 q_e^2)$ do gráfico de (t/q_t) versus t (ERRAIS *et al.*, 2011).

2.9 EQUILÍBRIO EM ADSORÇÃO

Em processos de adsorção, o estudo de equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade e a capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorbato. Os modelos de equilíbrio de adsorção podem ser usados para descrever o desempenho do processo sob determinadas condições operacionais (YANG, 2005).

O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que este se alcança. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula.

As isotermas de adsorção em fase líquida são apresentadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, em uma determinada temperatura.

A obtenção das isotermas é sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes adsorventes, o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (FERNANDES, 2005).

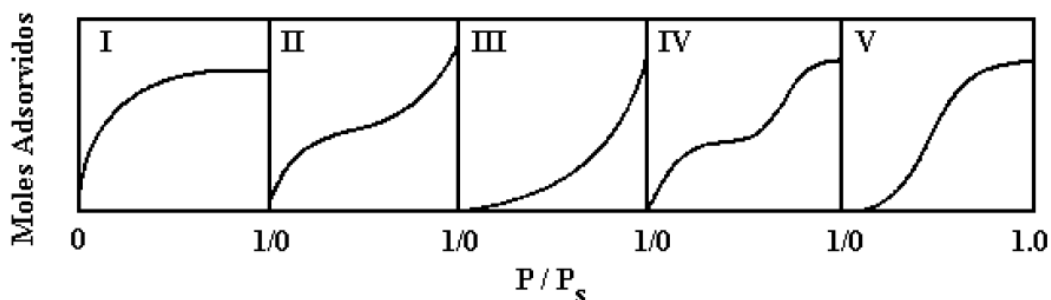
2.9.1 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem a relação entre a quantidade da espécie química adsorvida pela fase sólida e a quantidade remanescente na solução aquosa quando se alcança o equilíbrio a uma temperatura constante.

As informações das isotermas de equilíbrio podem fornecer a estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo e conseqüentemente, o tamanho do equipamento requerido para a operação de adsorção em condições de equilíbrio.

Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, destacaram que as isotermas de equilíbrio poderiam ser classificadas em cinco tipos, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Classificação das isotermas de BET.



Fonte: RUTHVEN (1984).

Na Figura 6, estão descritas as seguintes isotermas:

- Isotermas do tipo I - São características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende a um limite.
- Isotermas dos tipos II e III - A quantidade adsorvida tende a um valor infinito, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.
- Isotermas dos tipos IV e V - São obtidas para sólidos que apresentam mesoporos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar, ou seja, o gás se condensa no interior dos mesoporos, o que não acontece se o adsorbato for líquido.

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.

De acordo com Ruthven (1984) há diversos modelos através dos quais as isotermas de adsorção podem ser geradas. Dentre eles podem ser citados:

I) Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é representada por uma equação empírica que prevê a existência de uma superfície em multicamadas e não a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Assim, utilizando esta equação uma possibilidade infinita de adsorção pode ocorrer (ALLEN *et al.*, 2004; SOTO *et al.*, 2011). Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes e assume que o aumento da concentração de adsorbato ocorre com o aumento da concentração de adsorbato na superfície adsorvente (ALLEN *et al.*, 2003).

A Equação 5 representa a expressão da Isoterma de Freundlich. Sua utilização está limitada a uma estreita faixa de concentrações e não segue a lei de Henry para baixas concentrações. É o modelo mais usado para adsorção de um único componente.

$$q_{eq} = KC_e^{1/n} \quad (5)$$

Em que:

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 6.

$$\log q_{eq} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Em que:

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.

II) Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi proposto por Langmuir em 1918. O modelo prevê a formação de uma monocamada na superfície do material adsorvente. As principais hipóteses deste modelo são:

1. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula.
2. Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente.
3. A energia de adsorção é idêntica em todos os sítios.
4. Quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

O modelo considera ainda que a superfície do adsorvente seja completamente homogênea, e que um número limitado de sítios do adsorvente é ocupado pelo soluto (SOTO *et al.*, 2011).

Portanto, no equilíbrio, o ponto de saturação é atingido quando não pode mais ocorrer adsorção. A adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente. A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (ÖZCAN *et al.*, 2004).

A expressão matemática representativa da Isoterma de Langmuir é dada pela Equação 7:

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

Em que:

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 8 toma a forma:

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

Em que:

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 $C_e \gg K_d$, que significa que há concentrações elevadas ou velocidades de adsorção muito grandes, a isoterma reduz-se a Equação 9.

$$q_{eq} = q_m \quad (9)$$

Em que:

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).

III) 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 , é representado pela Equação 10.

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (10)$$

Em que:

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, é representado pela Equação 11.

$$\frac{C_e}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (11)$$

Em que:

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, é representado pela Equação 12.

$$\frac{q_{eq}}{C_e} = -\frac{1}{K_d} \cdot q_{eq} + \frac{q_m}{K_d} \quad (12)$$

Em que:

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:

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

As características essenciais da Isoterma de Langmuir podem também ser expressas por um número adimensional constante, o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L), definido pela Equação 13 (GUERRA *et al.*, 2013).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (13)$$

Em que:

K_L : Constante de Langmuir.

C_0 : Concentração inicial do metal em solução (mg.L^{-1}).

O fator de separação ou parâmetro de equilíbrio possibilita avaliar a forma da isoterma, conforme pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores limites do fator de separação (R_L) para o comportamento do processo de adsorção.

R_L	PROCESSO DE ADSORÇÃO
> 1	Não favorável
$= 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$= 0$	Irreversível

Fonte: GUERRA *et al.*, 2013.

IV) Isoterma de Redlich-Peterson

A Equação 14 representa a expressão da Isoterma de Redlich-Peterson.

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad (14)$$

Em que A , B e g são constantes da equação. A constante g pode caracterizar a isoterma: se $g = 1$, a isoterma de Langmuir será a predominante, se $g = 0$ a isoterma de Freundlich será a predominante (HO *et al.*, 2002; DEPCI *et al.*, 2012).

2.10 UTILIZAÇÃO DAS ARGILAS COMO ADSORVENTES E SUA IMPORTÂNCIA NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

O risco de contaminação do meio ambiente por metais tem conduzido a pesquisas que possam impedir, ou pelo menos, minimizar os efeitos poluidores destes metais. As atividades industriais acabam lançando metais nas águas em quantidade muito maior do que seria natural, causando com isso a poluição aquática. Esses metais em excesso podem causar muitas doenças e sérios riscos à saúde.

Neste contexto novos materiais adsorventes têm despertado grande interesse no meio científico. Diversos trabalhos têm mostrado o estudo com materiais adsorventes para remoção de íons metálicos. Dentre tais estudos, um enfoque especial vem sendo dado aos argilominerais, em suas formas naturais ou modificadas, para aplicações direcionadas para tratamento de águas contaminadas com metais pesados.

As argilas têm sido empregadas como adsorventes na remoção de metais pesados, por possuírem um grande potencial como adsorvente eficiente devido, a grande área superficial específica, estabilidade química e física em suas camadas estruturais, alta disponibilidade, baixo custo e alta capacidade de troca catiônica.

Face ao exposto, um grande número de estudos vem sendo desenvolvido em nível mundial, tornando-se um tópico de importância internacional, tendo em vista as evidências do problema em várias partes do mundo.

Oubagaranadin *et al.* (2010) estudaram argila montmorilonita da Índia modificada por ativação ácida na remoção de metais Cu^{2+} e Zn^{2+} de efluente industrial em sistema de banho finito. Aos dados obtidos foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich e BET no ajuste dos dados de equilíbrio. Os resultados das isotermas de adsorção competitivas de Langmuir indicaram que a adsorção de Cu^{2+} sobre a argila foi monocamada e que a de Zn^{2+} foi de multicamada.

Ali Sdiri *et al.* (2011) realizaram caracterizações da argila montmorilonita natural proveniente da Tunísia visando sua utilização na remoção de metais pesados (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) a partir de soluções aquosas. A argila foi caracterizada por Difração de Raios-X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX); Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV). A análise de caracterização revelou que a argila era composta principalmente por silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), apresentando-se como um material mesoporoso com área superficial específica de $71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Valores de capacidade de adsorção máxima para os metais (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) foram atingidos nos experimentos, variando de 6,78 a $131,58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Isotermas de Langmuir indicaram o melhor ajuste para os dados experimentais.

Vieira *et al.* (2010a e 2010b) estudaram a remoção de níquel em argila bentonítica do tipo bofe modificada termicamente, com objetivo de aumentar sua afinidade e capacidade para remoção de níquel em leito poroso. A argila foi caracterizada por Difração de Raios-X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG); Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV); Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) e fisissorção de N_2 (BET). Os resultados obtidos apontaram que a argila bofe apresentou boa capacidade de adsorção, podendo ser usada como adsorvente alternativo na remoção de metais pesados.

Bertagnolli *et al.* (2011) prepararam e estudaram a caracterização da argila bentonita modificada por meio de ativação térmica (400 e 500°C), e avaliaram sua potencialidade como adsorvente no processo de remoção de níquel em leito poroso. Foram realizados os ensaios de adsorção de Ni^{2+} em diversas condições experimentais sendo avaliadas a zona de transferência de massa (ZTM), a quantidade de remoção útil (q_u), a quantidade total adsorvida (q_t) e a percentagem de remoção do metal (%R).

Araujo *et al.* (2009 e 2011) estudaram a argila bentonita tipo Bofe, calcinada a 500°C para remoção de zinco em coluna de leito fixo com ciclos múltiplos de adsorção/dessorção. A argila *in natura* e calcinada foi caracterizada por fisissorção de N₂ (BET), difração de Raios-X e Análise Termogravimétrica. Os experimentos para remoção de zinco foram realizados em temperatura ambiente (25°C), com diâmetro de partícula de 0,855 mm e vazão de 3 mL.min⁻¹. Os resultados obtidos indicaram que ao longo dos 4 ciclos de adsorção/dessorção aos quais foi submetida, a argila não perdeu a capacidade de adsorção de metal e que este processo pode ser viável para substituir ou complementar os tratamentos convencionais de remoção de metais, uma vez que a argila conseguiu reduzir a concentração de zinco para o valor recomendado pela Resolução n. 357/2005 do CONAMA, de 5 mg.L⁻¹.

Almeida Neto *et al.* (2012) estudaram as argilas bofe e verde-lodo em sistema de banho finito e coluna de leito fixo na remoção do íon Cu²⁺⁺. As argilas foram caracterizadas utilizando as técnicas: Fluorescência de Raios-X (XRF); Capacidade de Troca de Cátions (CTC); Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG); Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) e fisissorção de N₂ (BET). Ensaio de adsorção em leito fixo foram conduzidos sendo avaliada a zona de transferência de massa (ZTM), a quantidade de remoção útil (q_u), a quantidade total adsorvida (q_t) e a percentagem de remoção do metal (%R). Os resultados indicaram que a temperatura de 500°C é a mais adequada para a calcinação das argilas.

Silva (2005) estudou a remoção do cádmio em um efluente sintético usando 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 Cd²⁺ em efluentes sintéticos contendo baixos teores deste metal.

Vilar (2007) caracterizou a argila Chocolate, tanto na forma natural como também modificada por meio de ativação térmica (300, 400 e 500 °C), e avaliou sua potencialidade como adsorvente no processo de remoção de níquel. Para avaliar a influência dos principais parâmetros, como temperatura do tratamento térmico (300, 400 e 500 °C) e concentração inicial da solução de níquel (30, 60 e 90 ppm) sobre a remoção do Ni²⁺ foi utilizado o planejamento fatorial 2² com 3 experimentos no ponto central. As variáveis que mais influenciaram na adsorção foram: Temperatura do tratamento térmico (400°C) e concentração inicial da solução de níquel (30 ppm).

Almeida Neto (2007) estudou a adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} , individualmente, de efluente sintético em coluna de leito fixo usando como adsorventes argilas bentoníticas (denominadas bofe e verde-lodo), provenientes do município de Boa Vista, no Estado da Paraíba. A coluna de leito fixo construída em acrílico possuía 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno. Através da técnica de planejamento experimental com 3 pontos centrais foi possível um estudo mais abrangente dos fatores operacionais. Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, BET e GAB no ajuste dos dados de equilíbrio. Os resultados finais dos planejamentos experimentais mostraram que a adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} sobre a argila bofe e verde-lodo apresentou bom desempenho.

Cabral (2008) utilizou as argilas verde-lodo sem tratamento e organofílica como adsorventes, para tratar soluções sintéticas de cromo trivalente. Foi avaliada a influência dos fatores agitação mecânica variando de 150 a 250 rpm, pH variando de 3,0 a 5,0 e concentração inicial de Cr^{3+} variando de 10 a 70 ppm em relação as variáveis resposta: porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e quantidade útil de remoção de cromo (q_{eq}). Os resultados finais após tratamento estatístico mostraram que, de forma geral, a argila verde-lodo, sem tratamento, apresentou maior eficiência na remoção de Cr^{3+} , quando comparada a argila verde-lodo organofílica.

Lima *et al.* (2010 e 2011) estudaram a caracterização e avaliação de argilas nacionais (Cinza e Brasgel) na atenuação de metais pesados, visando utilização em camadas de retenção de aterros sanitários industriais. 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.

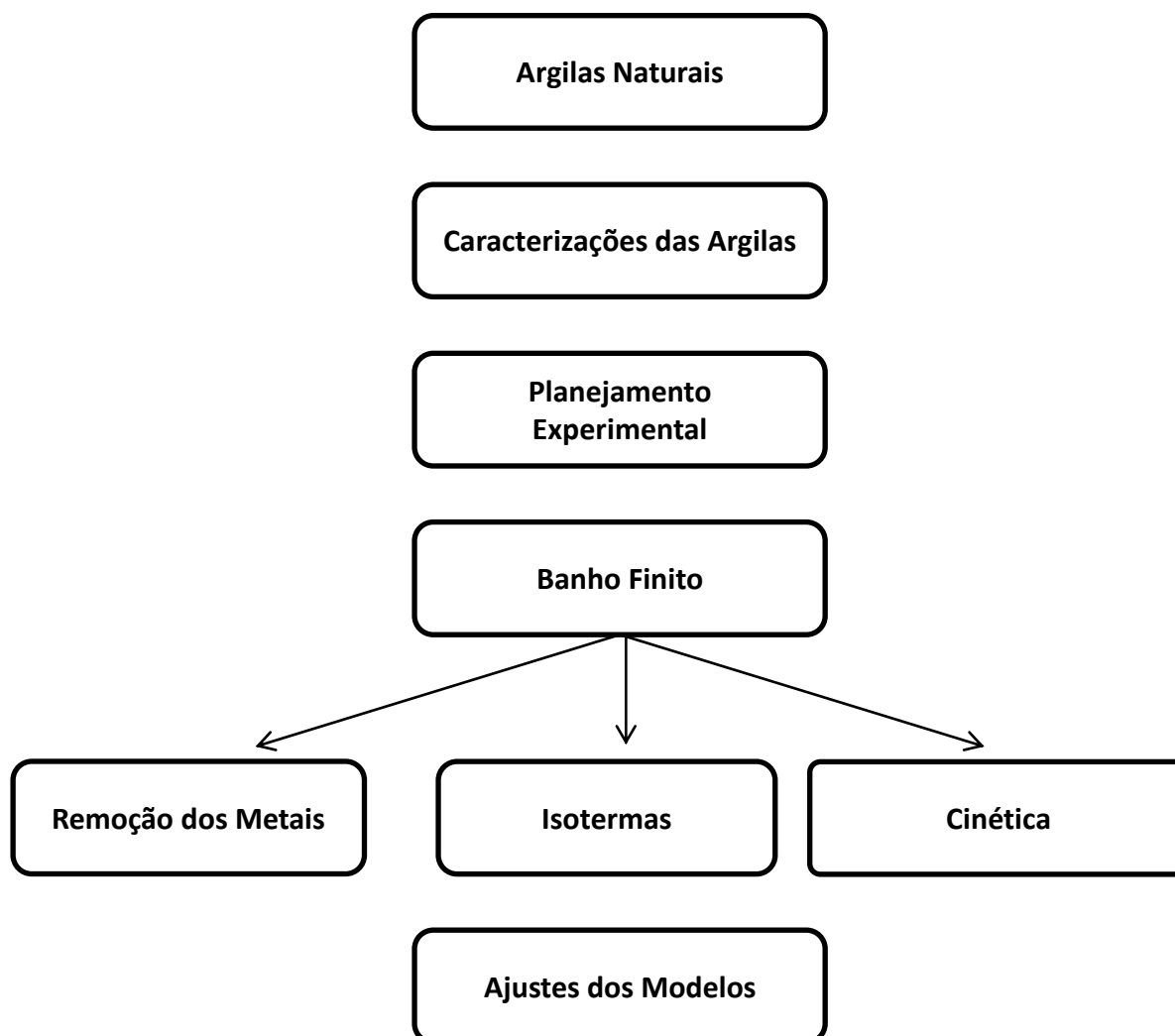
Patrício (2012) conduziu um estudo da argila Brasgel em sua forma natural e organofílica como adsorvente no processo de remoção de metais pesados (zinco, chumbo e zinco/chumbo). Os ensaios em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial completo 2^2 com 3 experimentos no ponto central, avaliando-se a influência dos fatores: pH variando de 3,0 a 5,0 e concentração de metal (Zn, Pb e Zn/Pb) variando de 10 a 50 ppm. Os resultados indicaram que o processo de remoção de metais pesados (Zn^{2+} e Pb^{2+}) em sistema de banho finito apresentou melhores resultados em todos os ensaios para a argila Brasgel sem tratamento.

Vasconcelos *et al.* (2013) avaliaram o potencial das argilas nacionais cinza e verde-lodo como adsorventes no processo de remoção do zinco em efluentes sintéticos, utilizando-se um sistema de banho finito. Foi analisada, quantitativamente, a influência das variáveis de entrada: agitação mecânica variando de 100 a 200 rpm; pH variando de 6,0 a 8,0 e concentrações iniciais de Zn^{2+} variando de 10 a 50 ppm. Foram desenvolvidos estudos de equilíbrio e cinético. Aos dados obtidos (isotermas de equilíbrio) foram aplicados modelos de Langmuir e Freundlich. Valores de 99,12% de percentagem de remoção e $4,37 \text{ mg.g}^{-1}$ de capacidade de remoção foram atingidos nos experimentos, indicando que o uso das argilas apresenta-se como uma alternativa promissora na remoção de íons Cd^{2+} .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O diagrama abaixo (Figura 7) mostra o esquema seguido na elaboração deste trabalho.

Figura 7. Diagrama das fases que constitui este trabalho de tese.



3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Adsorventes

Foram utilizadas como adsorventes as argilas bentonítica, Chocobofe e Chocolate B provenientes da cidade de Boa Vista, no Estado da Paraíba, cedida

pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda. As argilas foram moídas e separadas através da técnica de peneiramento, no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.1.2 Adsorbatos

As soluções dos metais cádmio, zinco e chumbo, utilizadas neste trabalho foram preparadas pela dissolução dos sais nitrato de cádmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de chumbo hexahidratado ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada.

Foi preparada uma solução dos nitratos de cádmio, chumbo e zinco contendo uma concentração de 1500 mg/L de cada metal, tendo sido preparadas por diluição destas, as soluções nas concentrações definidas para os ensaios: 10,30 e 50 mg/L.

3.1.3 Solução Sintética

Para o ajuste do pH das soluções contendo metal (cádmio, chumbo e zinco) em contato com o adsorvente foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1M, com a finalidade de ajustar o pH para 3, 4 e 5, sendo o pH uma das variáveis do planejamento fatorial.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

As técnicas e métodos analíticos de caracterização utilizados foram: Difração de raios X (DRX); Capacidade de Troca Catiônica (CTC); Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX); Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG); Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV); Adsorção Física de Nitrogênio e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

No presente trabalho as argilas naturais foram passadas em peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,075 mm) e prensadas manualmente em porta amostra de

alumínio para análise por difração de raios X. 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° .

3.2.2 Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise química a partir do espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios X por energia dispersiva - EDX-700 Shimadzu. As análises químicas por espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.3 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi utilizado um destilador de Kjeldahl modelo MA-036Plus, do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Inicialmente, foram pesados, em balança analítica, 5,0 gramas da amostra que foi transferida para um erlenmeyer contendo 200 mL de acetato de amônio 3M, em seguida colocou-se o erlenmeyer com a solução em agitador magnético e deixou-o sob agitação constante por 12 horas.

Após este período centrifugou-se a amostra e o material decantado foi coletado e lavado com álcool etílico para retirar o excesso de acetato de amônio e centrifugado novamente. O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa a $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 horas para secagem.

Para a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), pesou-se em balança analítica 1,5 gramas do material seco, 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 de destilação Kjeldahl. O esquema da destilação Kjeldahl está ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Aparelho de Kjeldahl.



Fonte: Pereira (2008).

Adicionou-se hidróxido de sódio a 50% até a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea. Após isto, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. O NH_3 desprendido foi recebido em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,050% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos. O ácido bórico com o indicador que, no início apresentava coloração vermelha, adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3 .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se o volume (mL) gasto na titulação.

Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação 15.

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (15)$$

Em que, CTC é a capacidade de troca catiônica (meq/g); N é a normalidade do HCl a 1N; f é o fator de correção do ácido ($f=1$); V_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação (mL); M é a massa da amostra (g).

3.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para verificar as bandas de absorção características de cada material. Nas argilas são observadas através dessa técnica bandas de absorções características da presença de hidroxilas, de água adsorvida, das ligações Si-O-Si e da camada octaédrica.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (IV) da marca AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . As análises foram realizadas com pastilhas preparadas a partir de 0,0070 g de argila e 0,10 g de KBr prensadas a 5 T durante 30s.

3.2.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas, em um equipamento de Termogravimetria (TG) de marca TA Instruments e modelo SDT Q600, simultâneo de Termogravimetria (TG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA), com uso de vazão de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar, desde temperatura ambiente até 1000°C, utilizando uma razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Como material de referência para as análises de DTA foi utilizada Alfa alumina.

3.2.6 Adsorção Física de Nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio permite avaliar a área superficial de diversos materiais por meio da adsorção de moléculas de nitrogênio (gás inerte) em função da quantidade de gás adsorvido.

A medida de área superficial específica e as isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas por adsorção física de nitrogênio sobre o material, pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C foi utilizado um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, SSX-550 – Superscan. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Sabendo-se que a adsorção depende de vários fatores que influencia a eficiência do processo, foi realizado um estudo para verificar a influência das variáveis pH e concentração do contaminante, aplicando a técnica do planejamento experimental fatorial 2^2 . O planejamento fatorial teve como objetivo verificar se existe efeito significativo entre a concentração e o pH, além das interações entre estes fatores sobre a variável resposta percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), através da análise de variância (ANOVA) utilizando o *Software Minitab 15.0* (MINITAB, 2006).

Para aplicar o planejamento experimental foi elaborada uma matriz de planejamento, onde foram estabelecidos níveis e combinações desses níveis para as variáveis de entrada. A escolha dos níveis para cada variável foi elaborado de acordo com conhecimentos adquiridos em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de investigação (LABNOV). Foi adotado um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 4, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores.

Tabela 4 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.

ENSAIO	NÍVEL DO FATOR CONCENTRAÇÃO (ppm)	NÍVEL DO FATOR pH	FATOR CONCENTRAÇÃO (ppm)	FATOR pH	VARIÁVEL RESPOSTA
1	10	3	-1	-1	Y_1
2	50	3	+1	-1	Y_2
3	50	5	+1	+1	Y_3
4	10	5	-1	+1	Y_4
5	30	4	0	0	Y_5
6	30	4	0	0	Y_6
7	30	4	0	0	Y_7

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BATELADA

3.4.1 Testes em Sistema de Banho Finito

O estudo da adsorção dos metais cádmio, zinco e chumbo, em argila esmectita natural foi realizado pelo método de imersão em volume finito de um líquido, também conhecido como banho finito ou simplesmente *batch*. O método consiste em adicionar certo volume (V) de uma solução com concentração conhecida (Co) a um recipiente contendo uma massa conhecida de adsorvente (Ms). O sistema é mantido, sob agitação constante, durante um determinado tempo e uma dada temperatura. A redução da concentração do adsorbato que se encontra diluída em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida (GREGG e SING, 1982).

Os ensaios foram realizados simultaneamente para cada metal (cádmio, zinco, chumbo), onde foi seguido o planejamento experimental. Foram pesados 0,5 g de argila e colocados em contato com 50 mL da solução contendo cada metal (Cd, Pb e Zn) com concentrações de 10, 30 e 50 ppm. Quando colocados em contato, solução e argila, o pH foi ajustado para 3,0; 4,0 e 5,0; e colocados sob agitação mecânica de 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do

sistema, onde a cada 60 minutos era observada a variação de pH, ajustando-o, quando necessário.

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções que foram preparadas e submetidas aos respectivos experimentos.

A percentagem de remoção (% Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas a partir das Equações 16 e 17, respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (16)$$

Em que:

% Rem: Percentagem de remoção.

C_o : Concentração inicial (ppm).

C : Concentração final (ppm).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (17)$$

Em que:

q_{eq} : Capacidade de remoção (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).

3.4.2 Estudos das Isotermas de Adsorção

Os ensaios foram realizados simultaneamente para cada metal (cádmio, zinco, chumbo), colocando-se 50 mL de solução dos nitratos metálicos, em oito frascos de erlenmeyer de 125 mL com concentrações entre 10 e 150 ppm, contendo

0,5 g de argila, e mantidos sob agitação com pH controlado em 5,0 e temperatura de 25^oC, por 5 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

Para controlar o pH foi adicionado, sempre que necessário, ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio a 0,1 (mol.L⁻¹). Decorrido o tempo do ensaio, as soluções foram filtradas, visando à total retirada do sólido para então ser realizada a análise por espectrofotometria de absorção atômica.

3.4.3 Estudo Cinético do Processo de Adsorção dos Metais

Foi utilizado sistema de banho finito na realização dos testes cinéticos, com as condições de pH e concentração que apresentaram os melhores resultados no planejamento experimental (pH = 5 e C₀ = 50 ppm).

O experimento consistiu em manter sob agitação constante 16 frascos de erlenmeyer com 50 mL de solução, para cada metal (cádmio, zinco, chumbo), a temperatura constante de 25^oC e pH de 5,0, uma mistura na proporção de 1/100 massa argila/ volume da solução.

Para a obtenção da cinética de remoção, foram coletadas alíquotas de solução contendo os metais em estudo (cádmio, zinco, chumbo), em intervalos de tempos de 1; 1,5 ; 2; 2,5 3; 4; 5; 8; 12; 16; 20; 30; 40; 50; 60 minutos, para a obtenção da curva de concentração dos metais em função do tempo de remoção, a fim de se avaliar o tempo de equilíbrio.

3.4.4 Análise Estatística dos Dados

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a influência significativa, ou não dos fatores concentração inicial e o pH, além das interações entre esses fatores sobre a variável resposta percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). Para realização da análise de variância foi utilizado o *Software Minitab 15.0* (MINITAB, 2006).

Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos foi realizada a Análise de Variância (*Analisis of Variance* - ANOVA) utilizando o *Software Minitab 15.0* (MINITAB, 2006). O procedimento é utilizado para

inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança (MONTGOMERY *et al.*, 2003).

3.4.5 Valor *p* e Análise de Variância (ANOVA)

Foi realizada a ANOVA para decidir com certo nível de confiança, se os efeitos são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura. A análise de variância do experimento obedece ao seguinte esquema básico, mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise de Variância para dois fatores.

FONTES DE VARIÇÃO	G.L.	SOMA QUADRÁTICA	SOMA QUADRÁTICA AJUSTADA	QUADRADO MÉDIO AJUSTADO	VALOR <i>p</i>
Efeito Principal	-	$SQ_{\text{regressão}}$	$SQA_{\text{regressão}}$	$QMA_{\text{regressão}}$	-
Interação	-	$SQ_{\text{regressão}}$	$SQA_{\text{regressão}}$	$QMA_{\text{regressão}}$	-
Curvatura	-	$SQ_{\text{falta de ajuste}}$	$SQA_{\text{falta de ajuste}}$	$QMA_{\text{falta de ajuste}}$	-
Resíduo	-	$SQ_{\text{erro residual}}$	$SQA_{\text{erro residual}}$	$QMA_{\text{erro residual}}$	-
Erro Puro	-	$SQ_{\text{erro puro}}$	$SQA_{\text{erro puro}}$	$QMA_{\text{erro puro}}$	-
Total	-	SQ_{total}	-	-	-
R^2 máx	-	-	-	-	-
R^2	-	-	-	-	-

G.L.: Graus de liberdade.

O coeficiente de determinação foi calculado usando a Equação 18:

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{efeito Principal}}}{SQ_{\text{total}}} \quad (18)$$

Enquanto que a porcentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a Equação 19:

$$R_{máx}^2 = \frac{SQ_{total} - SQ_{erro\ puro}}{SQ_{total}} \quad (19)$$

Na Tabela 4 encontra-se um valor p para a estatística de teste, conforme critério de decisão:

- Se $p \leq 0,05$ há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade.
- Se $p > 0,05$ não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade.

Se houver curvatura, é válido usar um modelo quadrático.

3.4.6 Modelo: Fatorial 2² com Ponto Central

A modelagem normalmente é realizada ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial (MONTGOMERY, 1996). No planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central, o modelo que poderá ser adotado é o apresentado na Equação 20 admitindo-se que os resultados apresentem significância de todos os coeficientes e de suas respectivas interações.

$$\hat{V}R = \beta_0 + \beta_1 \times C_i + \beta_2 \times pH + \beta_3 \times C_i \times pH + \beta_4 \times C_i^2 + \beta_5 \times pH^2 + \varepsilon \quad (20)$$

Em que β_0 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 e β_5 são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que concentração (Ci) e pH representam os fatores adotados.

Em que:

$\hat{V}R$: Variável resposta;

β_0 : Média geral modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente à concentração inicial;

β_2 : Coeficiente do modelo referente ao pH;

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação concentração e pH.

β_4 : Coeficiente do modelo referente à interação da concentração ao quadrado

β_5 : Coeficiente do modelo referente à interação do pH ao quadrado

\mathcal{E} : Erro experimental.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados referentes à caracterização das argilas naturais Chocobofe e Chocolate B pelas técnicas de DRX, EDX, MEV, CTC, IV, ATD e TG, em seguida, são apresentados os resultados dos ensaios em sistema de banho finito.

4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

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

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados de composição química das argilas Chocobofe e Chocolate B.

Tabela 6 - Composição química das argilas Chocobofe e Chocolate B.

ARGILA	COMPONENTES (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Chocobofe	71,79	14,25	8,23	1,05	2,18
Chocolate B	69,39	14,91	9,06	1,99	1,69

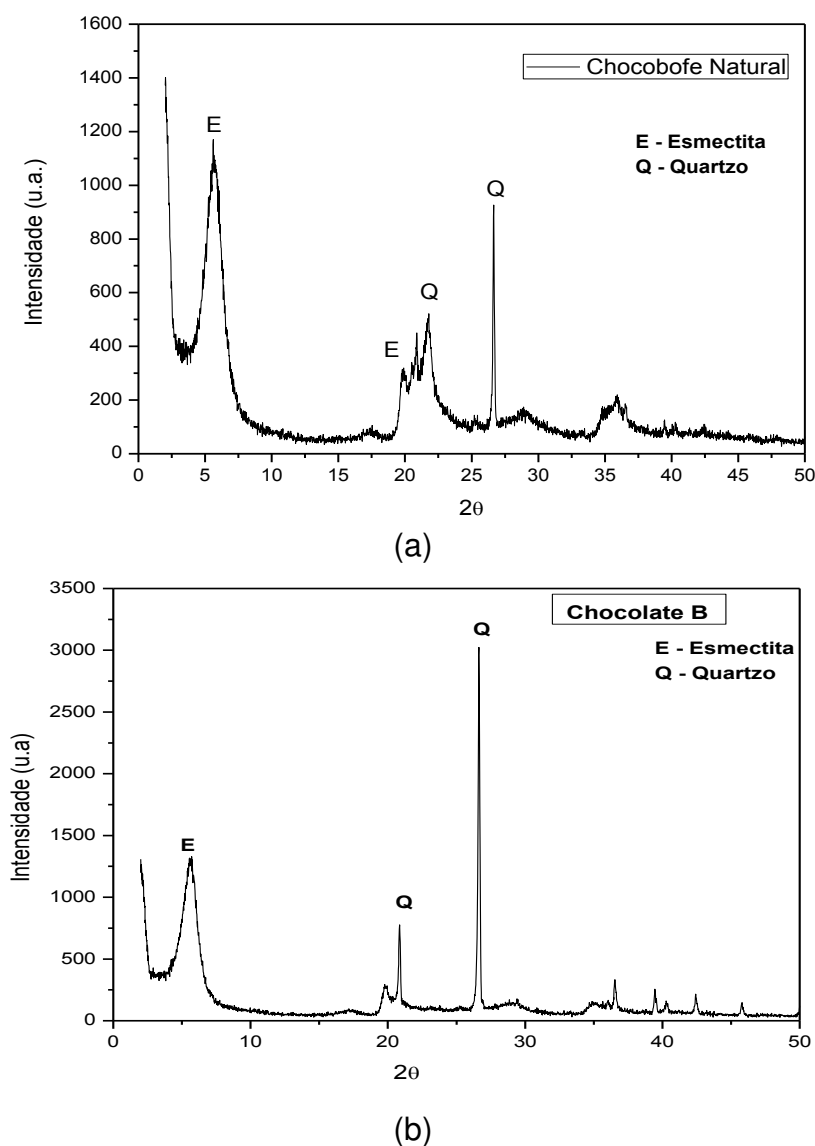
A análise de composição química da argila Chocobofe e Chocolate B indica a presença de óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃) como principais constituintes dos minerais das argilas, totalizando percentagem acima de 84%, além da presença dos óxidos de ferro (Fe₂O₃), potássio (K₂O), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. A presença do Al₂O₃ em quantidade significativa nas amostras (14,25%) resulta, na sua maior parte, do Al que está combinado na estrutura como cátion trocável, derivado dos minerais argilosos presentes nas amostras (SOUZA SANTOS, 1992). O teor de Fe₂O₃ também se encontra em quantidade significativa nas argilas Chocobofe e Chocolate B, provando que são ricas em ferro. De acordo com a análise da composição química a argila pode ser classificada como uma bentonita policatiônica, devido à

presença dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} que são relevantes para o processo de adsorção. Esse tipo de argila é frequentemente a mais encontrada no Brasil (VIEIRA *et al.*, 2010). O magnésio, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis, adequados para o processo de adsorção (BERTAGNOLLI *et al.*, 2011).

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 9 estão apresentados os difratogramas de Raios X das argilas Chocobofo e Chocolate B.

Figura 9 - Difratograma de Raios X das argilas: (a) Chocobofo e (b) Chocolate B.



Analisando o difratograma apresentado na Figura 9a, observa-se a presença de picos característicos da esmectita (E) e do quartzo (Q), principais componentes do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar $d_{001} = 15,61\text{Å}$ e $3,35\text{Å}$, característicos das argilas esmectitas (SOUZA SANTOS, 1992).

O difratograma de Raios X da argila Chocolate B (Figura 9b) apresentou os picos característicos de uma argila esmectita (pico correspondente à distância interplanar d_{001} de $15,60\text{Å}$), tendo como principais argilominerais a própria esmectita e ainda o quartzo (SOUZA SANTOS, 1992; GOMES, 1988).

A identificação por difração de Raios X mostrou que as argilas Chocobofe e Chocolate B são constituídas por uma mistura de argilominerais do grupo das esmectitas.

As argilas esmectitas, por exibirem extensas substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas quanto nas folhas octaédricas, Confeere a essas argilas elevada capacidade de troca catiônica, que as tornam excelentes materiais adsorventes em processos de adsorção (CAGLAR *et al.*, 2009).

4.1.3 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) das argilas Chocobofe e Chocolate B.

Tabela 7 - Capacidade de troca catiônica da argila Chocobofe e Chocolate B.

AMOSTRA	CTC (meq/100g de argila)
Argila Chocobofe	66,00
Argila Chocolate B	76,00

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, os valores obtidos da capacidade de troca catiônica das argilas Chocobofe e Chocolate B (66 e 76 meq/100g de argila), estão de acordo com a faixa esperada para argilas esmectitas da Paraíba.

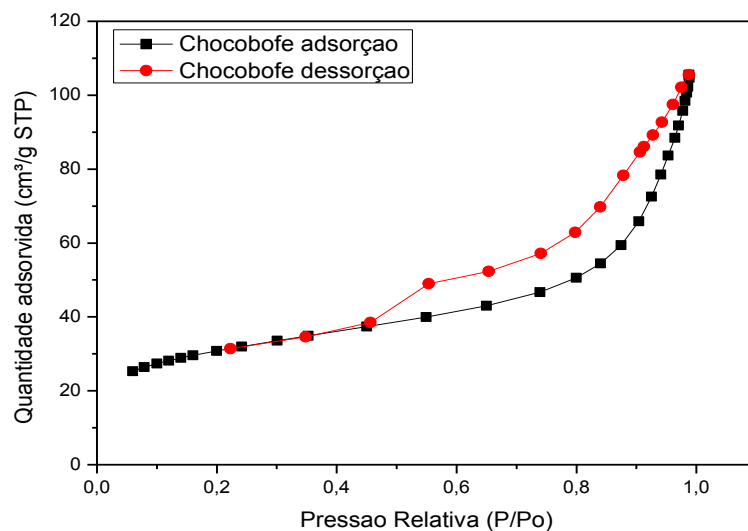
Conforme a literatura, o grupo das esmectitas da Paraíba apresenta valores na faixa de 50 a 90 meq/100g de argila (VIEIRA *et al.*, 2010; CAGLAR *et al.*, 2009).

Os menores valores de CTC indicam que os argilominerais apresentam uma alta quantidade de impurezas ou um baixo nível de substituições isomórficas.

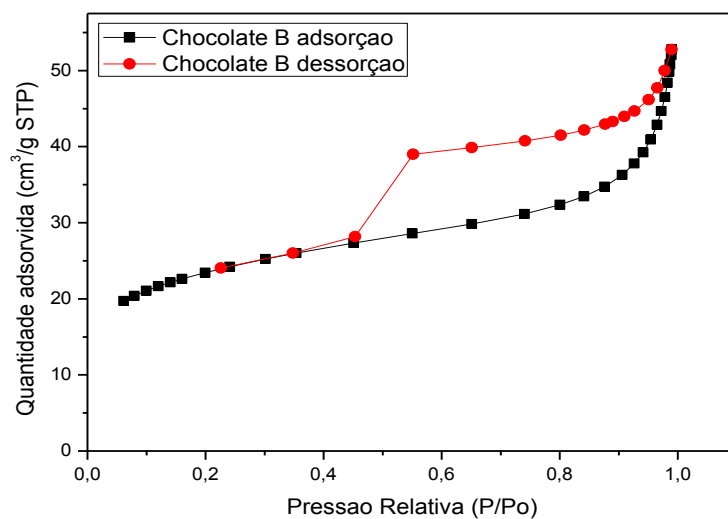
4.1.4 Propriedades Texturais das Argilas

Nas Figuras 10a e 10b estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196°C referentes às argilas Chocobofe e Chocolate B.

Figura 10 - Isotermas de fisissorção de N₂ das argilas: (a) Chocobofe e (b) Chocolate. B.



(a)



(b)

Ao analisar o comportamento das isotermas obtidas nas Figuras 10a e 10b, é possível classificá-las, de acordo com Brunauer *et al.* (1938), como isotermas BET tipo IV. A forma da isoterma é típica de sólidos mesoporosos com baixa microporosidade (ALI SDIRI *et al.*, 2011).

A classificação descrita pela IUPAC (1985) classifica o diâmetro de poros com dimensão superior a 50 nm como macroporosos, poros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) mesoporosos e poros com diâmetro inferior a 2 nm microporosos. De acordo com essa classificação, os valores obtidos para as argilas indicam que o material possui predominância de mesoporos, confirmando o tipo de isoterma ao qual foi classificada como do tipo IV.

A determinação da área superficial específica, volume e diâmetros de poros das argilas, foram realizados a partir das isotermas de fisissorção de nitrogênio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades texturais das argilas Chocobofe e Chocolate B.

ARGILA	S_{BET} (m².g⁻¹)	V_{tp} (cm³.g⁻¹)	V_{micro} (cm³.g⁻¹)	V_{meso} (cm³.g⁻¹)	D_p (nm)
Chocobofe	109	0,155	0,0129	0,1378	5,70
Chocolate B	82	0,070	0,0123	0,0558	3,74

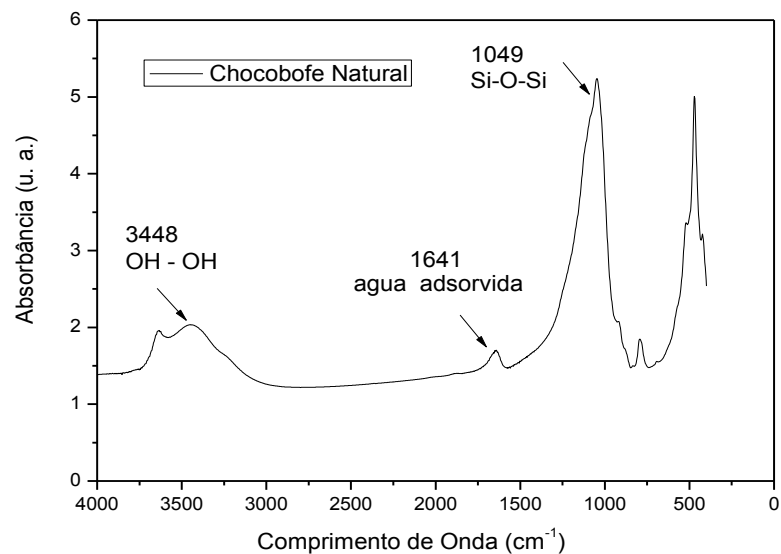
S_{BET}=área específica; V_{tp}=volume total de poros; V_{micro}=volume de microporos; V_{meso}=volume de mesoporos; D_p=diâmetro de poros.

As argilas Chocobofe e Chocolate B apresentaram valores de área superficial específica de 109 e 82 m².g⁻¹, respectivamente, que indica a capacidade de superfície disponível para certas reações por unidade de massa e volume total de poros de 0,155 e 0,070 cm³.g⁻¹, valores típicos encontrados na literatura para argilas do grupo das esmectitas (RODRIGUES, 2003; GUIMARÃES *et al.*, 2009).

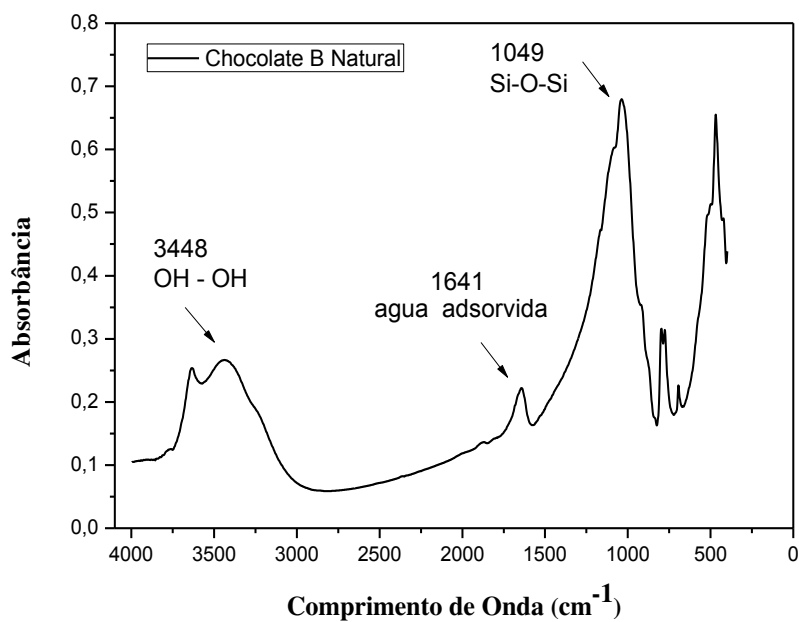
4.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Na Figura 11 estão mostrados os espectros de infravermelho das argilas Chocobofe e Chocolate B.

Figura 11 - Infravermelho das Argilas: (a) Chocobofe e (b) Chocolate B.



(a)



(b)

Com base nos espectros apresentados nas Figuras 11a e 11b, para as argilas Chocobofe e Chocolate B, apresentam bandas na região entre 3750 e 3500 cm^{-1} às quais são atribuídas às vibrações do estiramento dos grupos hidroxilas e 1640 cm^{-1} referente à água adsorvida na estrutura do material. Bandas são observadas em torno de 1050 cm^{-1} relativas às vibrações dos grupos Si-O-Si das camadas tetraédricas de silicato, e bandas em torno de 920 cm^{-1} relativas aos grupos Al-OH-Al das camadas octaédricas de alumina. Os resultados presentes nas amostras das argilas esmectíticas são concordantes com os encontrados na

literatura (KARAPINAR *et al.*, 2009). A presença destes picos, nas argilas, indica características de argilas do tipo esmectítico, estando em conformidade com os difratogramas de raios X.

4.1.6 Análises Térmicas (ATD e TG)

Nas Figuras 12a e 12b são apresentadas as Curvas TG (termogravimétrica) e ATD (análise térmica diferencial) das argilas Chocobofe e Chocolate B.

As Curvas TG (termogravimétrica) e ATD (análise térmica diferencial) da argila Chocobofe e Chocolate B permitiram observar e avaliar mudanças ocorridas no perfil das argilas como à desidratação e a perda de massa que ocorrerem em função da temperatura empregada nestas análises.

Observa-se através da curva de TG da argila Chocobofe e Chocolate B perda de massa em cerca de 11,87 e 9,63%, referente à perda de água livre.

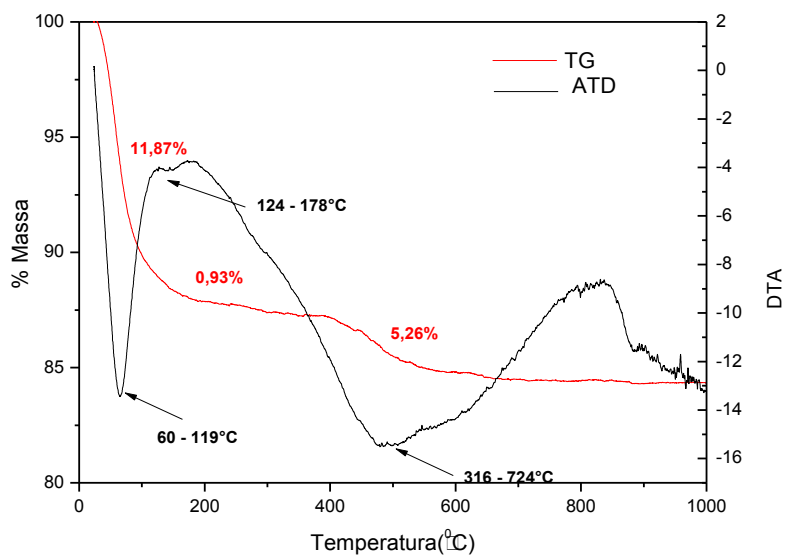
Pela curva de ATD verifica-se o caráter endotérmico dessas perdas que ocorre entre 60 e 119°C referente a argila Chocobofe e 33 e 107°C referentes à argila Chocolate B; percebe-se também uma perda de massa de 0,93 e 1,12%, entre 124 e 178°C para argila Chocobofe e Chocolate B, respectivamente, provavelmente devido à perda de matéria orgânica presente nas argilas.

Outra perda de massa da ordem de 2,43 e 5,26% é observada entre 316 e 724°C devido à perda de hidroxila estrutural do argilomineral (STAGNARO *et al.*, 2012; CAGLAR *et al.*, 2009), com um pico acentuado em aproximadamente 500°C.

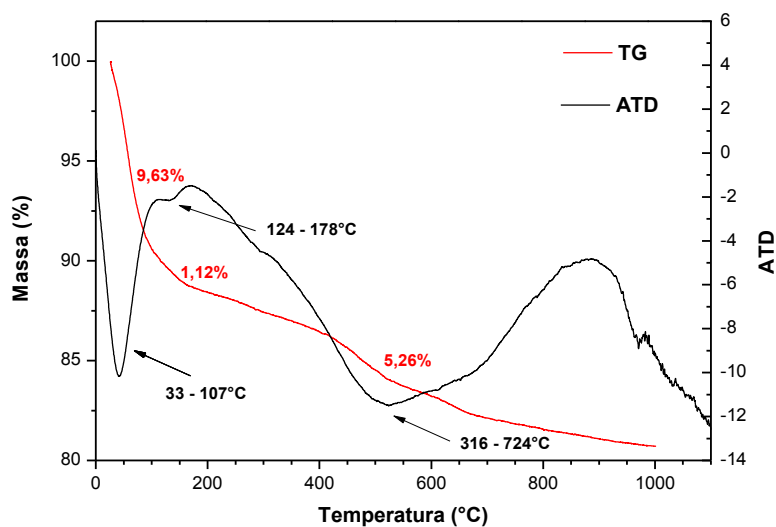
Segundo Souza Santos (1992), quando a argila esmectita apresenta uma banda endotérmica nesta temperatura (500°C) é decorrente desta ser rica em ferro.

Analisando os resultados das argilas foi possível observar termogramas bastante semelhantes com perfil de curva característico de argilas contendo argilominerais do grupo da esmectita. Pode se observar para argilas Chocobofe e Chocolate B uma perda total de massa de 15,23 e 16,01%, respectivamente.

Figura 12 - Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica das Argilas: (a) Chocobofo e (b) Chocolate B natural.



(a)

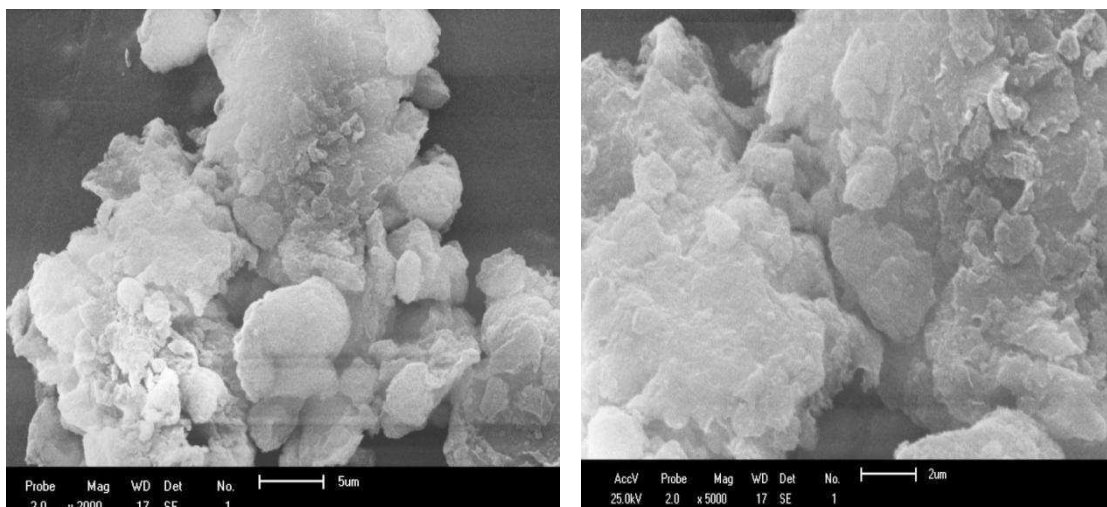


(b)

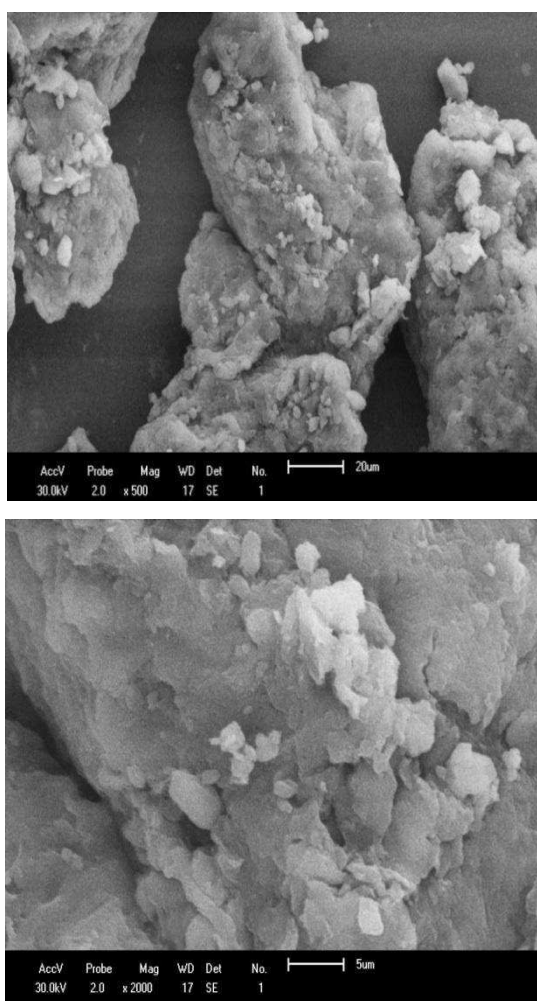
4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 13 apresenta as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das argilas Chocobofo e Chocolate B.

Figura 13 - Micrografias das argilas: (a) Chocobofoe; (b) Chocolate B.



(a)



(b)

A partir das imagens é possível verificar que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, pois apresentam cristais hexagonais e quadráticos na forma de folhas irregulares e cristais na forma de lamelas que mostram que a argila é composta por lamelas muito irregulares de diferentes tamanhos, ocasionando, portanto, uma distribuição de partículas irregulares (Figuras 13), e está de acordo com citações sobre a morfologia encontradas na literatura (BOREZEK, 2002; GUERRA *et al.*, 2013).

4.1.8 Conclusões

Caracterização das Argilas: Chocobofo e Chocolate B

Diante dos resultados obtidos, observa-se que a análise de difração de raio X revelaram que as argilas apresentaram a presença de reflexão do grupo esmectita, identificada pelo argilomineral esmectítico, que corresponde a distância basal (d_{001}) 15,60Å - 15,61Å. Os espectros de difração de raio X confirmam que as argilas naturais são amostras de bentonitas, compostas por argilominerais do grupo da esmectita e que as duas argilas apresentaram quartzo em sua composição.

Com relação à CTC, as mesmas apresentaram-se dentro da faixa para argilas “in natura” do tipo Bentonita.

Em relação análise de EDX verificou-se que as argilas Chocobofo e Chocolate B apresentam em sua composição basicamente Si e Al apresentando assim mais de 84% do total de cada amostra, sendo provavelmente provenientes dos argilominerais e da sílica livre presentes nas argilas bentonitas, traços de Mg, Ca e K; apresenta também em sua composição o Fe.

Em resumo, os difratogramas raio X, juntamente com os resultados de EDX e CTC confirmam que as argilas naturais são amostras do tipo Bentonitas, compostas por argilominerais do grupo da esmectita .

A partir da análise textural foi possível observar que argila Chocobofo apresentou uma maior área superficial ($109 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), seguida da argila Chocolate B ($85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A mesma tendência da área superficial foi observada para o volume de poros e o diâmetro de poros, ou seja, a argila Chocobofo apresentou um maior volume de poros com maiores diâmetros. Essa análise textural vem corroborar com os resultados encontrados na análise de DRX e EDX, sugerindo provavelmente que

as argilas apresentarão comportamento favorável para adsorção devido à alta área superficial específica.

Os resultados da região do infravermelho das argilas apresentaram espectros bastante semelhantes, com bandas características da presença de hidroxilas, água adsorvida e de ligações Si-O-Si, apresentando, portanto espectros dentro da mesma faixa de comprimento de onda.

A presença dos picos, nas argilas Chocobofe e Chocolate B, indicam características de argilas do tipo esmectítico, estando em conformidade com DRX e as análises térmicas.

Analisando conjuntamente os resultados das análises térmicas das argilas Chocobofe e Chocolate B foi possível observar termogramas bastante semelhantes com perfil de curva característico das argilas contendo argilominerais do grupo da esmectita.

Pode-se observar uma perda de massa variando de 15,23 e 16,01%, respectivamente. Em geral a 30 – 150 °C há uma banda endotérmica de perda de água adsorvida. A 400 -540 °C existe uma banda endotérmica, sendo descrito pela baixa intensidade, caracterizando a desidroxilação da amostra rica em ferro, teores estes que serão confirmados através dos resultados da análise química.

A partir dos resultados obtidos por microscopias eletrônicas de varredura, foi possível verificar que as partículas lamelares encontram-se empilhadas e aglomeradas, formando aglomerados de morfologia irregular, com contornos bem definidos, concordando com o comportamento apresentado para argilas deste grupo.

Diante desses resultados as argilas estudadas apresentaram, após caracterização físico-química e mineralógica, resultados típicos de argilas Bentonitas.

4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO

4.2.1 Avaliação do Potencial da Argila Chocobofe na Remoção de Cádmio, Zinco e Chumbo em Sistema de Banho Finito

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da adsorção para os metais cádmio, chumbo e zinco obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), usando planejamento fatorial 2^2 com triplicata no

ponto central, obtidos com os ensaios em sistema de banho finito com a argila Chocobofe natural.

Tabela 9 - Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção de cádmio, chumbo e zinco, para a argila Chocobofe.

ENSAIO	VARIÁVEIS		CÁDMIO		CHUMBO		ZINCO	
	C_i (mg.L ⁻¹)	pH	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)
1	10	3	64,22	0,53	89,13	0,44	93,76	0,8
2	50	3	81,94	4,1	88,76	3,0	83,35	3,83
3	50	5	88,54	4,43	99,26	3,36	92,13	4,24
4	10	5	97,95	0,81	97,99	0,49	98,82	0,84
5	30	4	89,47	2,68	98,9	2,08	96,98	2,57
6	30	4	92,5	2,78	98,14	2,06	97,32	2,58
7	30	4	93	2,79	99,1	2,08	97,15	2,57

Analisando o comportamento do conjunto de dados (Tabela 9), observa-se que o maior percentual de remoção de **cádmio** foi no ensaio 4, com um percentual de 97,95%, para uma concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ e pH de 5. Enquanto a melhor capacidade de remoção foi alcançada no ensaio 3 com valor de 4,43 mg de metal/g de argila para os maiores valores de concentração e pH, 50 mg.L⁻¹ e 5, respectivamente.

De acordo com a análise do teor de **chumbo**, observou-se que o máximo percentual de remoção foi alcançado no ensaio 3, com valor de 99,22%, para uma concentração inicial (C_i) de 50 mg.L⁻¹ e pH de 5. A capacidade de remoção apresentou valor de 3,36 mg de metal/g de argila Chocobofe para o mesmo ensaio.

Em relação aos resultados obtidos para o teor de **zinco**, observa-se o melhor resultado para capacidade de remoção para o ensaio 3, com valor de 4,24 mg de metal/g de argila Chocobofe, para uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ e pH de 5. O máximo percentual de remoção foi atingido no ensaio 4, com valor de 98,82%, para uma concentração inicial de 10 mg. L⁻¹ e pH de 5.

De acordo com os dados referentes aos metais (Cd^{2+} ou Pb^{2+} ou Zn^{2+}) observa-se que, os melhores resultados de percentagem de remoção (%Rem),

foram atingidos nos níveis de concentração inicial de 10 mg. L⁻¹ e pH igual 5, enquanto a capacidade de remoção (q_{eq}) foi atingida nos níveis mais altos de pH com valor 5 e concentração inicial (C_i) com valor de 50 mg.L⁻¹.

4.2.2 Avaliação do Potencial da Argila Chocolate B na Remoção de Cádmio, Zinco e Chumbo em Sistema de Banho Finito

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados de percentagem de remoção e capacidade de remoção para a argila Chocolate B natural, na remoção dos metais cádmio, chumbo e zinco.

Tabela 10 - Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção de cádmio, chumbo e zinco, para a argila Chocolate B.

ENSAIO	VARIÁVEIS		CÁDMIO		CHUMBO		ZINCO	
	C _i (mg.L ⁻¹)	pH	%Rem	q _{eq} (mg.g ⁻¹)	%Rem	q _{eq} (mg.g ⁻¹)	%Rem	q _{eq} (mg.g ⁻¹)
1	10	3	53,01	0,44	88,53	0,44	70,47	0,60
2	50	3	50,00	2,50	98,61	3,33	61,52	2,83
3	50	5	73,60	3,68	99,44	3,36	80,87	3,72
4	10	5	83,13	0,69	97,99	0,49	85,29	0,73
5	30	4	71,90	2,16	98,52	2,07	78,23	2,07
6	30	4	70,30	2,11	97,71	2,05	75,92	2,01
7	30	4	80,77	2,42	98,24	2,06	77,09	2,04

De acordo com os dados apresentados na Tabela 10, verificou-se que o maior percentual de remoção de **cádmio** foi no ensaio 4, com um percentual de 83,13%, para uma concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ e pH de 5. Enquanto que a melhor capacidade de remoção foi alcançada no ensaio 3 com valor de 3,68 mg de metal/g de argila para os maiores valores de concentração e pH (50 mg.L⁻¹ e 5).

De acordo com a análise do teor de **chumbo**, observou-se que o máximo percentual de remoção foi alcançado no ensaio 3, com valor de 99,44%, para uma concentração inicial (C_i) de 50 mg.L⁻¹ e pH de 5. E a melhor capacidade de remoção no equilíbrio teve valor de 3,36 mg de metal/g de argila para o mesmo ensaio.

A análise do teor de **zinco**, apresentou o máximo percentual de remoção no ensaio 4, com valor de 85,29%, para uma concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ e pH de 5. A melhor capacidade de remoção no equilíbrio foi para o ensaio 3, com valor de 3,72 mg de metal/g de argila, para uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ e pH de 5.

Observa-se também para argila Chocolate B que os melhores resultados de percentual de remoção (%Rem) foram atingidos nos níveis de concentração inicial de 10 mg. L⁻¹ e pH igual 5, enquanto a capacidade de remoção (q_{eq}) foi atingida nos experimentos com maior valor de pH e concentração inicial (50 mg. L⁻¹ e 5).

Na faixa de pH de 3 a 5, os efeitos da precipitação dos metais em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção. Para valores de pH > 6, há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação (BHATTACHARYYA *et al.*, 2008).

A determinação de um pH ótimo é importante, uma vez que o pH é um dos parâmetros que influenciam no percentual de adsorção, pois quanto mais ácida for a solução maior a competição entre os íons H⁺ e os íons dos metais de transição a ser adsorvido, o que dificulta o processo de adsorção (INGKEZAKIS *et al.*, 2007)

4.2.3 Conclusões

Avaliação do potencial da argila Chocobofe na Remoção de Cádmiu, Chumbo e Zinco.

Pode-se concluir diante dos resultados obtidos nos ensaios de banho finito referentes aos metais (Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺) que os melhores resultados alcançados pelas argilas Chocobofe e Chocolate B para percentagem de remoção (%Rem) foram atingidos nos níveis de concentração inicial de 10 mg. L⁻¹ e pH igual 5, enquanto que para a capacidade de remoção (q_{eq}) os melhores resultados foram atingidos nos níveis mais altos de pH e concentração inicial (C_i) com valores de 5 e 50 mg. L⁻¹ respectivamente, obtendo um maior valor de capacidade de adsorção, ou seja, maior quantidade de metal removido da solução por cada grama de argila utilizada.

A partir dos resultados pode-se observar que as melhores condições que apresentou os melhores resultados de percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de adsorção (q_{eq}) foram no pH 5. Como o objetivo foi selecionar as melhores condições que apresentasse maior capacidade de adsorção, assim o pH 5

e concentração inicial de 50 mg/L^{-1} foram as condições escolhidas para serem utilizadas nos próximos ensaios de banho finito.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA O SISTEMA METAL/CHOCOBOFE

A análise de variância (ANOVA) foi realizada com o objetivo de avaliar os efeitos do pH e da concentração sobre a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) da argila Chocobofe, para cada metal.

4.3.1 Sistema Cádmi/Argila Chocobofe

Na Tabela 11 são apresentados os dados referentes à análise de variância (ANOVA) para a resposta percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), para o metal cádmio.

Tabela 11 - Análise de variância para as respostas $\%R_{em}$ e q_{eq} na remoção de cádmio pela argila Chocobofe.

CÁDMIO (Cd^{2+}) %Rem					CÁDMIO (Cd^{2+}) q_{eq}				
Resposta 1: ($R^2_{MÁX} = 99,00\%$; $R^2 = 97,00\%$)					Resposta 2: ($R^2_{MÁX} = 99,95\%$; $R^2 = 99,85\%$)				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P	Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos					Efeitos				
Principais	2	423,967	211,984	0,017	Principais	2	12,973	6,487	0,001
C_0	1	17,277	17,277	0,163	C_0	1	12,880	12,880	0,00
pH	1	406,69	406,69	0,009	pH	1	0,093	0,093	0,034
Interações	1	184,052	184,052	0,020	Interações	1	0,0006	0,0006	0,707
Curvatura	1	124,001	124,001	0,029	Curvatura	1	0,136	0,1368	0,023
Erro Puro	2	7,402	3,701	-	Erro Puro	2	0,0067	0,0033	-
Total	6	739,423	-	-	Total	6	13,118	-	-

Os dados apresentados na Tabela 11 mostram efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para os fatores principais (pH e da interação (C_0 e pH)) sobre a resposta percentagem de remoção. Assim é válido afirmar que os fatores escolhidos (pH e interação) influenciaram no resultado referente a percentagem de remoção de Cd.

A equação 21 apresenta o modelo com os coeficientes dos fatores pH e interação (C_0 e pH) estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da Tabela 11.

$$\%Rem = -0,98854 + 20,2582 pH - 0,33916 C_0 \cdot pH \quad (21)$$

Observa-se pela equação 21 que o pH exerceu uma grande influência na percentagem de remoção, enquanto a interação (C_0 e pH) influenciou de forma pequena.

O modelo apresentado consegue explicar 97,00 % dos dados, de um total máximo de 99,95%; ou seja, não consegue explicar apenas 2,95% dos dados experimentais.

Através da tabela 11 observa-se para a capacidade de remoção influencias significativas ao nível de 5 % de probabilidade (valor $P \leq 0,05$), para os fatores principais (concentração inicial e pH).

A equação 22 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da tabela 11 para capacidade de remoção.

$$q_{eq} (mg / g) = -0,75925 + 0,08722 C_0 + 0,13375 pH \quad (22)$$

Observa-se pela equação 22 que tanto a concentração inicial e pH exerceu uma grande influencia na capacidade de remoção de cadmio, ou seja, maiores capacidade de remoção foram obtidos em maiores valores de concentrações e pH.

4.3.2 Sistema Chumbo/Argila Chocobofe

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados da análise de variância para as respostas Percentagem de Remoção e Capacidade de Remoção para a argila Chocobofe para o metal chumbo.

Tabela 12 - Análise de variância para as respostas %Rem e q_{eq} na remoção de Chumbo pela argila Chocobofoe.

CHUMBO (Pb^{2+}) %Rem					CHUMBO (Pb^{2+}) q_{eq}				
Resposta 1: ($R^2_{MÁX} = 99,62\%$; $R^2 = 98,87\%$)					Resposta 2: ($R^2_{MÁX} = 100\%$; $R^2 = 99,99\%$)				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P	Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos					Efeitos				
Principais	2	93,905	46,952	0,005	Principais	2	7,397	3,699	0,000
C_0	1	0,203	0,203	0,468	C_0	1	7,358	7,358	0,00
pH	1	93,702	93,702	0,003	pH	1	0,398	0,398	0,003
Interações					Interações				
($C_0 \times pH$)	1	0,672	0,672	0,247	($C_0 \times pH$)	1	0,0242	0,0242	0,005
Curvatura	1	41,637	41,637	0,006	Curvatura	1	0,1087	0,1368	0,001
Erro Puro	2	0,513	0,0290	-	Erro Puro	2	0,00022	0,00011	-
Total	6	136,728	-	-	Total	6	7,531	-	-

De acordo com os dados apresentados na Tabela 12 foi possível verificar que houve efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($P \leq 0,05$) para o fator principal pH. No entanto em relação à concentração inicial e interações entre os dois fatores ($C_0 \times pH$), observa-se que não houve significância, pois o valor $p > 0,05$. Portanto o fator que mais influenciou nos resultados referentes à percentagem de remoção de chumbo foi a variável pH.

O modelo obtido para a percentagem de remoção de chumbo (% Rem) encontra-se na equação 23.

$$\% Rem = 76,5475 + 4,22500 pH \quad (23)$$

O modelo consegue explicar 98,87% da variabilidade dos dados ($R^2 = 98,87\%$), enquanto que o máximo explicável foi 99,62% ($R^2_{máx} = 99,62\%$), ou seja, não consegue explicar 0,75 devido ao acaso.

Na Tabela 12 observa-se para a capacidade de remoção influencias significativas ao nível de 5 % de probabilidade (valor $P \leq 0,05$), para os fatores concentração inicial, pH e interação entre os fatores ($C_0 \times pH$).

A equação 24 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da tabela 12 para capacidade de remoção.

$$q_{eq} (mg / g) = -0,145625 + 0,0522625 C_0 - 0,0168750 pH + 0,00388750 C_0 \cdot pH \quad (24)$$

Para o modelo apresentado (equação 24), foi possível explicar 99,99 % do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 99,99 \%$), obtendo um valor máximo explicável dos dados de 100%, ou seja, praticamente não houve erro devido à aleatorização.

3.3.3 Sistema Zinco/Argila Chocobofe

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da análise de variância para as respostas de percentagem de remoção e capacidade de remoção para a argila Chocobofe na adsorção do metal zinco.

Tabela 13 - Análise de variância para as respostas %Rem e q_{eq} na remoção de zinco pela argila Chocobofe.

ZINCO (Zn^{2+})					ZINCO (Zn^{2+})				
Resposta 1: %Rem ($R^2_{MAX} = 99,97\%$; $R^2 = 99,90\%$)					Resposta 2: q_{eq} ($R^2_{MAX} = 100\%$; $R^2 = 100\%$)				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P	Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos					Efeitos				
Principais	2	120,989	60,4944	0,000	Principais	2	10,4023	5,2011	0,000
C_0	1	73,103	73,103	0,000	C_0	1	10,3523	10,3523	0,000
pH	1	47,886	47,886	0,001	pH	1	0,093	0,093	0,034
Interações					Interações				
($C_0 \times pH$)	1	3,460	3,460	0,008	($C_0 \times pH$)	1	0,0326	0,0326	0,001
Curvatura	1	45,320	45,320	0,001	Curvatura	1	0,0373	0,0373	0,001
Erro Puro	2	0,058	0,2565	-	Erro Puro	2	0,0000	0,0000	-
Total	6	169,827	-	-	Total	6	10,4721	-	-

Através dos dados apresentados na Tabela 13 foi possível verificar que houve efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($P \leq 0,05$) para o fatores concentração inicial, pH e a interação ($C_0 \times pH$).

A equação 25 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da tabela 13.

$$\% Rem = 90,1675 - 0,399750 C_0 + 2,06500 pH + 0,0465000 C_0 \cdot pH \quad (25)$$

Para o modelo apresentado (equação 25), foi possível explicar 99,90 % do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 99,90 \%$), obtendo um valor máximo explicável dos dados de 99,97%, ou seja, não consegue explicar 0,97 %.

Observando os resultados da análise de variância para capacidade de remoção (q_{eq}), verificam-se efeitos significativos para todos os fatores estudados: concentração inicial, pH e a interação ($C_0 \times pH$).

A equação 26 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da Tabela 13 para capacidade de remoção.

$$q_{eq} (mg / g) = 0,108625 + 0,0623875 C_0 - 0,023625 pH + 0,004512 C_0 \times pH \quad (26)$$

O modelo consegue explicar 100% da variabilidade dos dados com um coeficiente de determinação explicável ($R^2 = 100\%$).

4.3.4 Conclusões

Avaliação da Análise Estatística para o Sistema/Argila Chocobofe

Com o tratamento estatístico realizado para o processo de remoção dos metais Cádmio, Chumbo e Zinco em sistema de banho finito, utilizando a argila Chocobofe como adsorvente, ficaram comprovados que, o fator analisado pH apresentou influência nos resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) para os metais Cádmio e Chumbo, enquanto para o metal Zinco os fatores concentração inicial e pH exerceram uma influência na percentagem de remoção.

Em relação à capacidade de remoção (q_{eq}), observa-se que o pH e a concentração inicial de metal exerceram uma grande influência na capacidade de remoção dos metais Cádmio, Chumbo e Zinco. De maneira geral, a análise estatística revelou a significância de todos os fatores envolvidos na remoção dos metais, indicando que os fatores analisados exerceram influências na remoção dos metais estudados.

4.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA O SISTEMA METAL/CHOCOLATE B

A análise de variância (ANOVA) foi realizada com o objetivo de avaliar os efeitos do pH e da concentração sobre a percentagem de remoção e capacidade de remoção da argila Chocolate B natural, para cada metal.

4.4.1 Sistema Cádmio/Argila Chocolate B

Na Tabela 14 são apresentados os resultados da análise de variância para as respostas de percentual de remoção e capacidade de remoção para a argila Chocolate B na adsorção de cádmio.

Tabela 14 - Análise de variância para as respostas %R_{em} e q_{eq} na remoção de cádmio pela argila Chocolate B.

CÁDMIO (Cd ²⁺) %Rem					CÁDMIO (Cd ²⁺) q _{eq}				
Resposta 1: (R ² _{MÁX} = 93,00%; R ² = 80,65%)					Resposta 2: (R ² _{MÁX} = 99,25%; R ² = 97,76%)				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P	Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos					Efeitos				
Principais	2	760,77	380,39	0,077	Principais	2	6,89	3,44	0,008
C ₀	1	39,31	39,31	0,382	C ₀	1	6,38	6,38	0,004
pH	1	721,46	721,46	0,041	pH	1	0,51	0,51	0,050
Interações	1	10,63	10,63	0,622	Interações	1	0,22	0,22	0,108
Curvatura	1	151,10	151,10	0,161	Curvatura	1	0,28	0,28	0,087
Erro Puro	2	63,62	31,81	-	Erro Puro	2	0,05	0,00	-
Total	6	986,12	-	-	Total	6	7,44	-	-

Os dados apresentados na Tabela 14 mostram efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para o fator principal pH sobre a resposta percentagem de remoção. Assim é válido afirmar que o fator escolhido pH influenciou no resultado referente a percentagem de remoção de Cd (% Rem).

A equação 27 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da Tabela 14.

$$\% Rem = 6,14 + 15,87 pH \quad (27)$$

Para o modelo apresentado (equação 27), foi possível explicar 80,65 % do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 80,63\%$), com um valor máximo explicável dos dados de 93,00%. O modelo não consegue explicar aproximadamente 13% dos dados experimentais.

Na Tabela 14 observa-se que para a capacidade de remoção existe influência significativa ao nível de 5 % de probabilidade (valor $P \leq 0,05$), para os fatores principais (concentração inicial e pH).

A equação 28 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da Tabela 14 para capacidade de remoção.

$$q_{eq} (mg / g) = -0,101 + 0,017C_0 + 0,009pH \quad (28)$$

Assim, como ocorreu com argila Chocobofe observa-se pela equação 28 que tanto a concentração inicial e pH exerceram uma influência positiva na capacidade de remoção de cádmio, ou seja, maiores capacidades de remoção foram obtidas em maiores valores de concentrações e pH.

Para o modelo apresentado (equação 28), foi possível explicar 97,76 % do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 97,76 \%$), obtendo um valor máximo explicável dos dados de 99,25%, ou seja, o modelo não consegue explicar 1,49% dos dados.

4.4.2 Sistema Chumbo/Argila Chocolate B

Na Tabela 15 são apresentados os resultados da análise de variância para as respostas percentagem de remoção e capacidade de remoção para a argila Chocolate B com o metal chumbo.

Tabela 15 - Análise de variância para as respostas %Rem e q_{eq} na remoção de Chumbo pela argila Chocolate B para o modelo quadrático.

CHUMBO (Pb^{2+}) %Rem					CHUMBO (Pb^{2+}) q_{eq}				
Resposta 1: ($R^2_{MAX} = 99,60\%$; $R^2 = 98,81\%$)					Resposta 2: ($R^2_{MAX} = 100\%$; $R^2 = 99,9\%$)				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P	Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Regressão	4	85,28	21,32	0,008	Regressão	4	8,34	2,08	0,000
C_0	1	33,23	33,23	0,005	C_0	1	8,29	8,29	0,000
pH	1	26,47	26,47	0,006	pH	1	0,00	0,00	0,057
$C_0 \times C_0$	1	6,95	18,61	0,023	$C_0 \times C_0$	1	0,04	0,04	0,002
$C_0 \times pH$	1	18,62	18,62	0,009	$C_0 \times pH$	1	0,00	0,00	0,423
Erro Puro	2	0,34	0,17	-	Erro Puro	2	0,00	0,00	-
Total	6	85,62	-	-	Total	6	8,34	-	-

Através dos dados apresentados na Tabela 15 foi possível verificar que houve efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($P \leq 0,05$) para percentagem de remoção.

Pelo teste do valor p ($P \leq 0,05$), a regressão é significativa com nível de confiança de 95%. Observa-se que o quadrado da concentração apresenta significância com $p = 0,023 \leq 0,05$.

O modelo obtido para a percentagem de remoção de chumbo (% Rem) encontra-se descrito na equação 29.

$$\% Rem = 66,07 + 0,878C_0 + 5,81pH - 0,005C_0^2 - 0,108C_0 \cdot pH \quad (29)$$

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou para o percentual de remoção de chumbo (Equação 29) em função das variáveis independentes: concentração e pH. Para o modelo apresentado, foi possível explicar 98,81 % do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 98,81\%$), obtendo um valor máximo explicável dos dados de 99,60%, ou seja, o modelo não consegue explicar 0,79% dos dados.

De acordo com a Tabela 15 observa-se para a capacidade de remoção influencias significativas ao nível de 5 % de probabilidade (valor $P \leq 0,05$), para o fator principal concentração inicial com ($p = 0,000 \leq 0,05$), como também efeito significativo do quadrado da concentração inicial $p = 0,002 \leq 0,05$.

A equação 30 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da Tabela 15 para capacidade de remoção de chumbo.

$$q_{eq}(mg / g) = -0,559 + 0,096C_0 - 3,87 \times 10^{-4} C_0^2 \quad (30)$$

Para o modelo apresentado pela equação 30, 99,99% do comportamento referente aos fatores analisados para a resposta capacidade de remoção (q_{eq}), são explicados pelo modelo com o valor máximo explicável dos dados de 100%. Isso devido à contribuição do erro puro que foi igual a zero. O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou para a resposta capacidade de remoção (q_{eq}).

4.4.3 Sistema Zinco/Argila Chocolate B

Na Tabela 16 são apresentados os resultados da análise de variância para as respostas percentagem de remoção e capacidade de remoção para a argila Chocolate B na adsorção do metal zinco.

Tabela 16 - Análise de variância para as respostas %Rem e q_{eq} na remoção de zinco pela argila Chocolate B.

ZINCO (Zn^{2+}) %Rem					ZINCO (Zn^{2+}) q_{eq}				
Resposta 1: ($R^2_{MÁX} = 99,25\%$; $R^2 = 97,75\%$)					Resposta 2: ($R^2_{MÁX} = 99,97\%$; $R^2 = 99,92\%$)				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P	Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos					Efeitos				
Principais	2	336,59	168,29	0,008	Principais	2	7,07	3,54	0,000
C_0	1	44,69	44,69	0,029	C_0	1	6,81	6,81	0,000
Ph	1	291,90	291,90	0,005	pH	1	0,26	0,26	0,003
Interações					Interações				
($C_0 \times pH$)	1	5,13	5,13	0,189	($C_0 \times pH$)	1	0,14	0,14	0,006
Curvatura	1	11,08	11,08	0,102	Curvatura	1	0,01	0,01	0,093
Erro Puro	2	2,67	1,33	-	Erro Puro	2	0,002	0,002	-
Total	6	355,48	-	-	Total	6	7,23	-	-

De acordo com os dados apresentados na Tabela 16 foi possível observar que houve efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($P \leq 0,05$) para os

fatores concentração inicial e pH sobre a resposta percentagem de remoção. A interação entre os dois fatores ($C_0 \times \text{pH}$), não foi significativa ($p = > 0,05$), portanto não afetaram a variável resposta (%Rem) significativamente.

O modelo obtido para a percentagem de remoção de zinco (% Rem) encontra-se descrito na equação 31.

$$\% \text{Rem} = 52,18 - 0,394C_0 + 6,84 \text{pH} \quad (31)$$

Para o modelo apresentado (equação 31), foi possível explicar 97,75 % do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 97,75 \%$), obtendo um valor máximo explicável dos dados de 99,25%. O modelo não consegue explicar 1,5% dos dados experimentais.

Observando os resultados da análise de variância para capacidade de remoção (q_{eq}), verificam-se efeitos significativos para todos os fatores estudados: concentração inicial, pH e a interação ($C_0 \times \text{pH}$).

A equação 32 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da tabela 16 para capacidade de remoção.

$$q_{eq} (\text{mg} / \text{g}) = 0,133 + 0,027C_0 - 0,030 \text{pH} + 0,009C_0 \times \text{pH} \quad (32)$$

O modelo consegue explicar 99,92% da variabilidade dos dados com um coeficiente de determinação máximo explicável dos dados de 99,97%.

4.4.4 Conclusões

Avaliação da Análise Estatística para o Sistema/Argila Chocolate B

De maneira geral, a análise estatística revelou a significância de todos os fatores envolvidos nos ensaios, onde para o metal cádmio percebeu-se uma maior significância para o pH sobre a resposta percentual de remoção (%Rem), enquanto que para a resposta capacidade de remoção (q_{eq}) a concentração inicial foi mais significativa.

Analisando os modelos para a remoção do metal chumbo pela argila Chocolate B natural foi observado que os efeitos principais (C_0 e pH), a interação entre eles e o quadrado da concentração inicial (C_0), teve significância sobre a resposta percentual de remoção (%Rem), enquanto que apenas o efeito principal da

concentração inicial (C_0) teve significância sobre a resposta capacidade de remoção (q_{eq}).

A análise estatística revelou ainda que os modelos propostos para o metal zinco quando observado o percentual de remoção (% Rem) os efeitos principais (C_0 e pH) tiveram efeitos significativos sobre esta resposta. Já para a resposta capacidade de remoção, nota-se que, assim como os efeitos principais, a interação entre os fatores também tem efeito significativo sobre esta resposta.

4.5 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO EM SISTEMA DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO

4.5.1 Adsorção com Argila Chocobofe

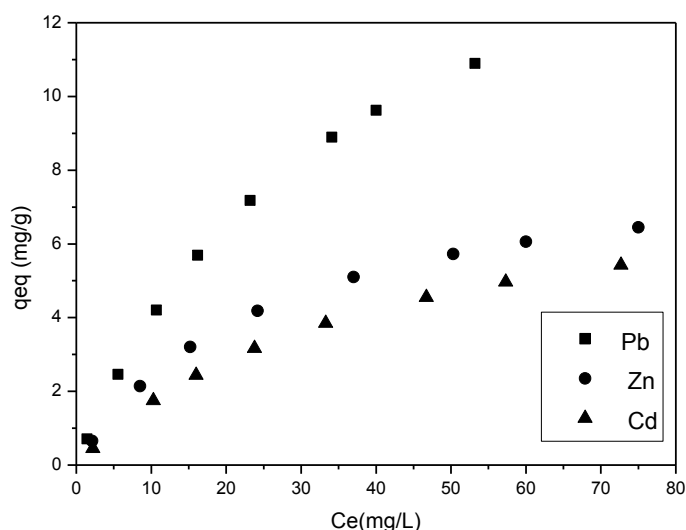
Na Tabela 17 estão apresentados os resultados da percentagem de remoção (%Rem), capacidade de remoção (q_{eq}) e concentração inicial (C_i) para os metais cádmio, chumbo e zinco, obtidos no ensaio de banho finito para a argila Chocobofe. A partir desses resultados foram traçadas as curvas das isotermas de adsorção. A condição utilizada nos ensaios de equilíbrio foi pH igual a 5, visto ser esta a melhor condição que apresentou melhor resultado na percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}).

Tabela 17 - Resultados de remoção de cádmio, chumbo e zinco do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito para argila Chocobofe.

CÁDMIO			CHUMBO			ZINCO		
C_i (mg.L ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	C_i (mg.L ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	C_i (mg.L ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)
6,77	67,36	0,46	8,58	83,20	0,71	8,65	75,49	0,65
24,2	57,44	1,39	36,4	84,70	3,08	30,0	71,93	2,16
37,0	56,76	2,10	69,5	84,60	5,88	50,0	69,60	3,48
63,5	62,52	3,97	83,2	80,53	6,70	70,5	70,07	4,94
81,7	59,24	4,84	101,2	77,08	7,80	84,5	55,38	4,68
100,0	53,30	5,33	132,0	74,17	9,79	106,0	52,55	5,57
114,0	49,74	5,67	150,0	73,33	11,00	113,0	45,58	5,15
130,0	44,08	5,73	177,0	69,94	12,38	137,0	45,26	6,20

Na Figura 14 estão apresentadas as isotermas de equilíbrio em sistema de banho finito para os metais chumbo, cádmio e zinco.

Figura 14 - Isotermas de adsorção de chumbo, cádmio e zinco para Argila Chocobofe.



Pode-se observar a partir das isotermas de adsorção que o processo de remoção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} apresentaram mesmo comportamento, podendo ser classificadas como do tipo I, de acordo com a classificação definida por BET, em 1938. Os perfis das isotermas evidenciam que a argila apresentou comportamento favorável ao processo de remoção em relação aos metais estudados.

As isotermas da Figura 14 foram ajustadas pelos modelos de Freundlich, e Langmuir conforme as Equações 5 e 7, respectivamente, e seus modelos linearizados (Equações 6 e 10) para determinação dos parâmetros de adsorção. Foi aplicado também o ajuste da isoterma do modelo de Redlich-Peterson aos dados experimentais para verificar qual dos modelos em estudo melhor representa o processo de adsorção pela argila.

Observa-se que o modelo de Langmuir linearizado apresentou um melhor ajuste dos dados experimentais, quando comparado ao modelo de Freundlich, obtendo-se coeficientes de correlação (R^2) de 0,999 para Pb^{2+} ; 0,996 para o Cd^{2+} e 0,998 para o Zn^{2+} , enquanto na linearização de Freundlich resultou em coeficientes de correlação de 0,990; 0,975 e 0,956 para Pb^{2+} ; Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente.

A partir dos coeficientes de correlação, R^2 , verifica-se que a Isoterma de Langmuir apresenta-se mais adequada à reação de adsorção dos metais pela argila esmectita Chocobofe. Resultados semelhantes foram obtidos por Guerra *et al.*, (2013) na remoção de Pb^{2+} , Karapinar *et al.*, (2009) e Wu *et al.*, (2009) na remoção de Cd^{2+} e por Zhang *et al.*, (2011) na remoção de zinco usando argila bentonita.

Os parâmetros de adsorção calculados pelas equações de Langmuir, Freundlich e Redlich- Peterson são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros obtidos para as equações de Langmuir, Freundlich e Redlich- Peterson.

METAL	LANGMUIR			FREUNDLICH			REDLICH-PETERSON		
	q_m ($mg\ g^{-1}$)	k_L ($L.mg^{-1}$)	R^2	k_F ($mg.g^{-1}$)	n	R^2	a	b	g
Pb^{2+}	21,88	42,74	0,999	1,11	1,62	0,990	0,900	0,143	0,755
Cd^{2+}	10,0	46,37	0,996	0,247	1,28	0,975	0,231	0,023	1
Zn^{2+}	8,64	25,85	0,998	0,505	1,65	0,956	0,383	0,048	1

A constante de q_m obtida pelo modelo de Langmuir para os metais em estudo refletem a capacidade máxima de adsorção pela argila, apresentando um valor de $21,88\ mg.g^{-1}$ para o Pb^{2+} ; $10,0\ mg.g^{-1}$ para o Cd^{2+} ; $8,64\ mg.g^{-1}$ para o Zn^{2+} , indicando uma seletividade da argila em relação aos metais em estudo para uma sequência de afinidade: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Os resultados obtidos estão de acordo com trabalhos de Guerra *et al.*, (2013); Ali Sdiri *et al.*, (2011) e Liberto de Pablo *et al.*, (2011) que concluem que a maior afinidade da argila bentonita é pelo chumbo.

De acordo com o modelo de Freundlich, a constante k_F é uma indicação da quantidade adsorvida do metal, maiores valores de k_F representam uma maior afinidade do adsorvente pelo metal (ZHANG *et al.*, 2011). Verifica-se pela Tabela 18, k_F de $1,11\ mg.g^{-1}$ para o Pb^{2+} ; $0,247\ mg.g^{-1}$ para o Cd^{2+} ; e $0,505\ mg.g^{-1}$ para o zinco. De acordo com esses valores as maiores interações ocorreram entre o íon Pb^{2+} e a argila.

Os valores de n, constante relacionada à intensidade de adsorção, foram 1,62; 1,28 e 1,65 para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Valores de $n > 1$ representam condição de adsorção favorável (OZDES *et al.*, 2011).

O R_L , fator de separação de Langmuir, apresentou valores de 0,0001-0,027 para o Pb^{2+} ; 0,0002-0,0032 para o Cd^{2+} ; 0,0003-0,0045 para o Zn^{2+} . Segundo Guerra *et al.* (2013) valores de $0 < k_L < 1$ indica uma adsorção favorável, comprovando que o processo de adsorção para os 3 metais na argila esmectita segue favoravelmente.

São apresentados nas Figuras 15 a 17 os ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson aos dados experimentais obtidos para a argila Chocobofofe.

Figura 15 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o chumbo.

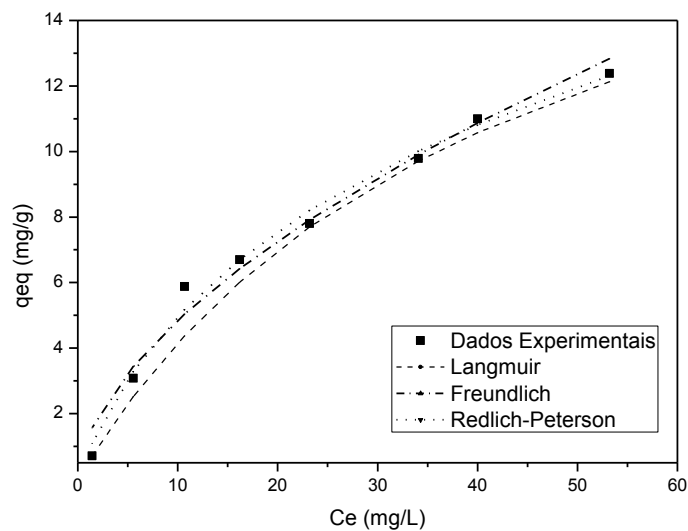


Figura 16 - Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o cádmio.

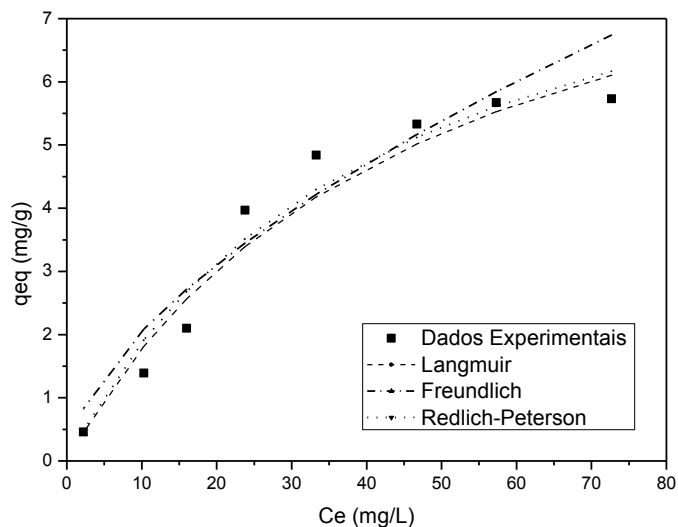
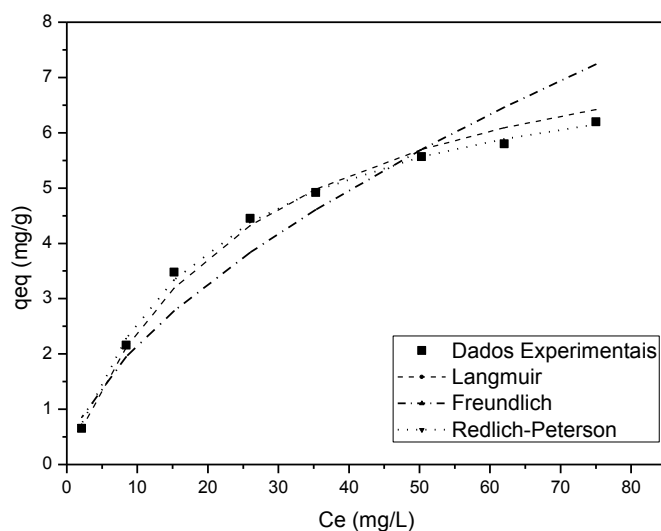


Figura 17 - Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o zinco.



A isoterma de Redlich-Peterson apresentou um bom ajuste aos dados de equilíbrio para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , e Zn^{2+} obtidos para a argila. O valor de g obtido apresentou valores de 0,7-1, indicando a predominância da isoterma de Langmuir no modelo, uma vez que o valor g tende a 1, conforme apresentado na Tabela 18.

De acordo com os coeficientes de correlações (R^2), observa-se que tanto o modelo de Langmuir como o modelo de Freundlich representaram adequadamente os dados de equilíbrio, porém, a curva do modelo de Langmuir exibe um perfil mais convexo apresentando um comportamento de isoterma do tipo mais favorável para

todos os metais. Assim, as isotermas de Langmuir e Redlich-Peterson são selecionadas para representar os dados experimentais por proporcionar maior precisão no ajuste dos dados. Sendo um indicativo da formação de uma monocamada de íons metálicos sobre a superfície do adsorvente.

4.5.2 Adsorção com Argila Chocolate B

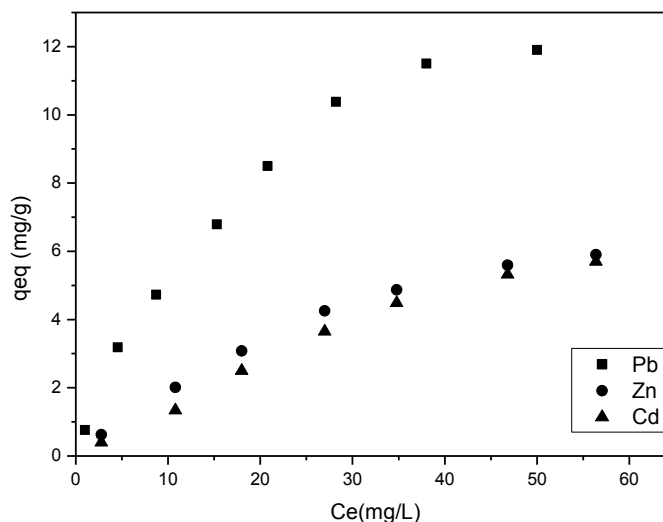
Na Tabela 19 estão apresentados os resultados da percentagem de remoção (%Rem), capacidade de remoção (q_{eq}) e concentração inicial (C_i) para os metais cádmio, chumbo e zinco, obtidos no ensaio de banho finito para a argila Chocolate B.

Tabela 19 - Resultados de remoção de cádmio, chumbo, e zinco do ensaio de equilíbrio em sistema de banho finito para argila Chocolate B.

CÁDMIO			CHUMBO			ZINCO		
C_i (mg.L ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	C_i (mg.L ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	C_i (mg.L ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)
6,77	59,08	0,40	8,58	88,23	0,76	8,65	72,49	0,63
24,2	55,37	1,34	36,4	87,50	3,19	30,0	67,00	2,01
37,0	51,35	2,50	69,5	87,47	6,08	50,0	61,60	3,08
63,5	57,48	3,65	83,2	81,61	6,79	70,5	60,285	4,25
81,7	57,41	4,49	101,2	78,46	7,94	84,5	55,03	4,65
100,0	53,20	5,32	132,0	80,98	10,69	106,0	52,74	5,59
114,0	50,53	5,76	150,0	76,13	11,42	113,0	46,02	5,80
130,0	44,62	5,80	177,0	77,23	13,67	137,0	45,26	6,20

Na Figura 18 são apresentadas as isotermas de equilíbrio para Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ pela Argila Chocolate B.

Figura 18 - Isotermas de adsorção de cádmio, chumbo e zinco para argila Chocolate B.



Pode-se observar a partir das isotermas de adsorção para argila Chocolate B que o processo de remoção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} apresentaram, mesmo comportamento favorável ao processo de adsorção, podendo ser classificadas como isotermas do tipo I, de acordo com a classificação definida por BET, em 1938.

Por meio das equações linearizadas de Langmuir e Freundlich, os parâmetros de adsorção foram calculados e os resultados são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20- Parâmetros obtidos para as equações de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

METAL	LANGMUIR			FREUNDLICH			REDLICH-PETERSON		
	q_m (mg.g^{-1})	k_L (L.mg^{-1})	R^2	k_F (mg.g^{-1})	N	R^2	a	b	g
Pb^{2+}	18,35	23,37	0,990	1,23	1,60	0,993	1,249	0,458	0,519
Cd^{2+}	11,20	52,10	0,998	0,18	1,15	0,973	0,195	0,017	1
Zn^{2+}	8,69	30,71	0,997	0,51	1,66	0,958	0,248	0,026	1

Os valores apresentados na Tabela 20 mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se melhor aos dados experimentais, quando comparados ao modelo de Freundlich, obtendo-se coeficientes de correlação de 0,998 para Cd^{2+} ; 0,999 para

Pb^{2+} e 0,997 para o Zn^{2+} , enquanto na linearização pela isoterma de Freundlich resultou em coeficientes de correlação de 0,973; 0,996; e 0,991 para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Esses resultados são satisfatórios quando comparados com os dados relatados na literatura (GUERRA *et al.*, 2013; KARAPINAR *et al.*, 2009; MALAMIS *et al.*, 2013; OZDES *et al.*, 2011).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 20 as constantes q_m e k_F , as quais estão relacionadas com a capacidade de adsorção pela argila, apresentaram valores de 18,35; 11,20 e 8,69 $mg.g^{-1}$ e k_F , 1,23, 0,180 e 0,512 $mg.g^{-1}$ para o Pb^{2+} ; Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente, indicando uma seletividade da argila em relação aos metais em estudo uma sequência de afinidade: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

Os valores do fator de separação, R_L , para argila Chocolate B variaram de 0,00005-0,001 para o Cd^{2+} ; 0,0002-0,0046 para o Pb^{2+} e 0,0002-0,0038 para o Zn^{2+} , indicando uma adsorção favorável para os três metais. Os valores de n , constante relacionada à intensidade de adsorção foram 1,60; 1,15 e 1,66 para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Como discutido anteriormente, valores de n maiores de que 1 indicam adsorção favorável (OZDES *et al.*, 2011) confirmando os resultados obtidos para o fator de separação.

São apresentados nas Figuras 19 a 21 os ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson aos dados experimentais obtidos para a argila Chocolate B.

Figura 19 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o chumbo.

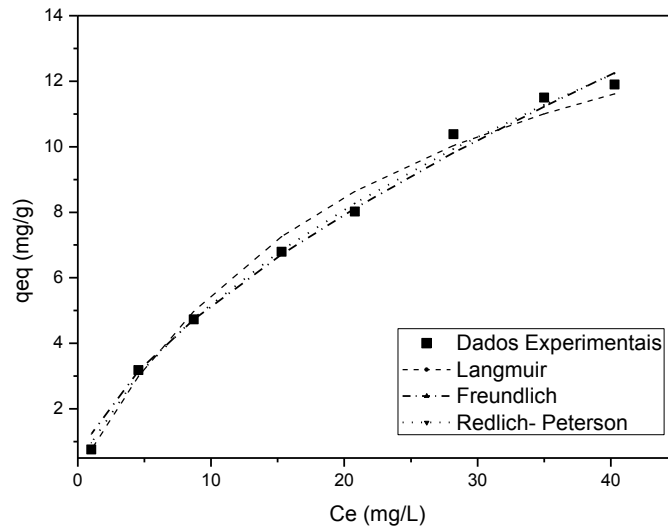


Figura 20 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o cádmio.

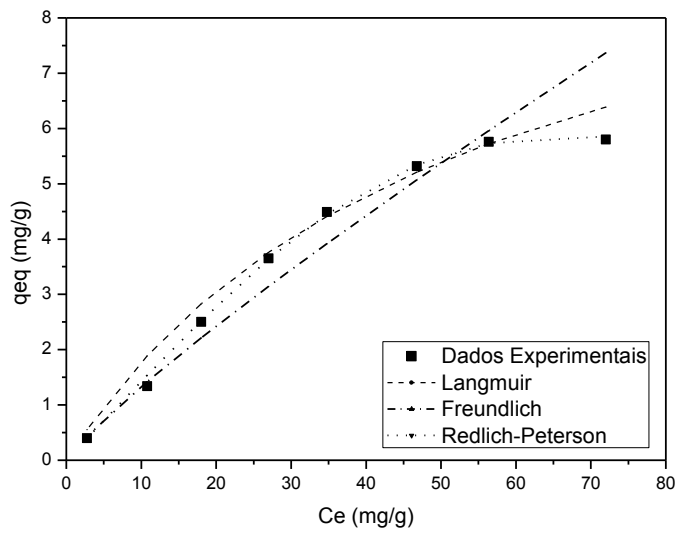
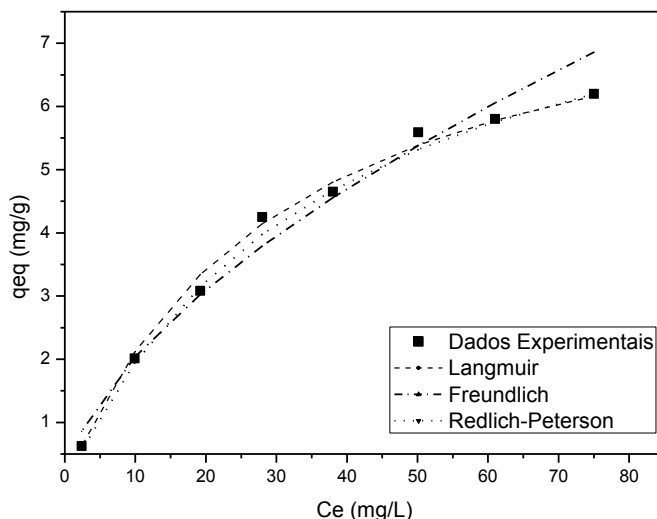


Figura 21 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais para o zinco.



A isoterma de Redlich-Peterson apresentou um bom ajuste aos dados de equilíbrio para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , e Zn^{2+} obtidos para a argila. O valor de g obtido apresentou valores de 0,5-1, indicando a predominância da isoterma de Langmuir no modelo, uma vez que o valor g tende a 1, conforme apresentado na Tabela 20.

Pode-se observar que todos os modelos resultaram em valores de coeficiente de determinação (R^2) satisfatórios, o que indica que os modelos adequaram-se aos dados experimentais, e que dos modelos utilizados, verifica-se que os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais.

4.5.3 Conclusões

Isotermas de Adsorção

A partir dos resultados apresentados nos itens 4.5.1- 4.5.2 pode-se concluir que as isotermas de adsorção para argila chocobofe e chocolate B apresentaram comportamento favorável para remoção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , corroborando com os resultados apresentados pelas constantes n e R_L que apresentaram também resultados favoráveis para o processo de adsorção dos metais pelas argilas estudadas.

Em relação à capacidade de adsorção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , observou-se pelos resultados que as argilas apresentaram boa capacidade de

remoção para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em estudo com uma preferência de adsorção das argilas Chocobofe e Chocolate B para o metal chumbo, indicando uma seletividade das argilas em relação aos metais uma sequência de afinidade de $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, sendo esse fato de muita relevância já que o chumbo é um dos contaminantes mais comuns encontrados na natureza e possui efeitos tóxicos sobre humanos, plantas e animais, mesmo em níveis relativamente baixos.

Os modelos matemáticos adotados para a modelagem dos dados experimentais obtidos descreveram adequadamente a dinâmica da adsorção, produzindo isotermas teóricas com comportamento bastante próximos daqueles encontrados com as isotermas experimentais.

Pode-se observar que todos os modelos resultaram em valores de coeficiente de determinação (R^2) satisfatórios, o que indica que os modelos adequaram-se aos dados experimentais, e que dos modelos utilizados, verifica-se que os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais.

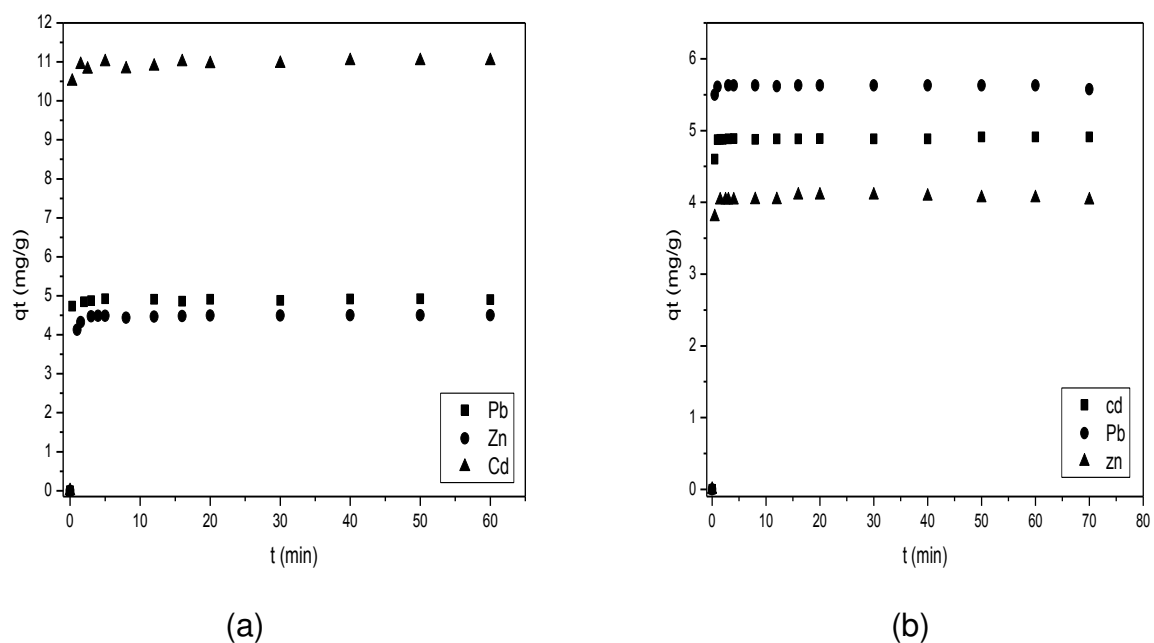
Assim, os resultados experimentais indicaram que as argilas bentonitas podem ser utilizadas como adsorventes para a eliminação dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} de águas e efluentes contaminados por meio do mecanismo de adsorção, tornando-se uma alternativa promissora que pode substituir outros adsorventes mais caros, por sua alta disponibilidade, baixo custo e que é abundante na região da Paraíba.

4.6 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

4.6.1 *Curvas Cinéticas*

Na Figura 22 (a e b) são apresentadas as curvas da cinética de adsorção de cádmio, chumbo e zinco em solução, nas concentrações iniciais de 130; 48 e 50 mg.L^{-1} , respectivamente, utilizando argila Chocobofe e concentrações 50; 75 e 42 mg.L^{-1} , para o cádmio, chumbo e zinco, utilizando argila Chocolate B. O estudo teve como objetivo a obtenção do tempo de equilíbrio e a determinação do comportamento cinético do processo.

Figura 22 - Cinética de adsorção: (a) Argila Chocobofe; (b) Argila Chocolate B.

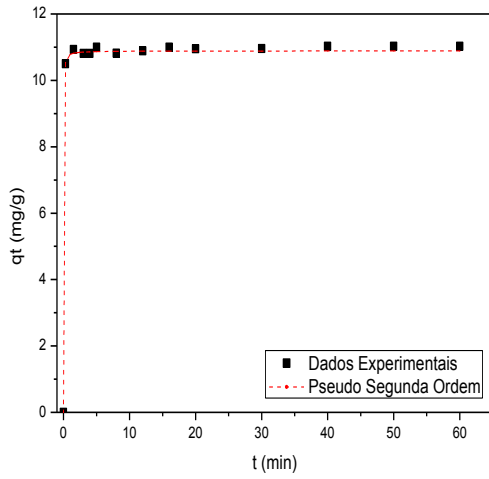


Observa-se por meio da Figura 22 que em 10 minutos o sistema argila/íon metálico entra em equilíbrio para todas as espécies químicas, indicando a rapidez do processo. Este comportamento se deve ao fato de que, no início há uma grande quantidade de sítios vazios disponíveis na superfície das argilas para a adsorção, com o decorrer do tempo essa quantidade diminui devida uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes (WU *et al.*, 2009).

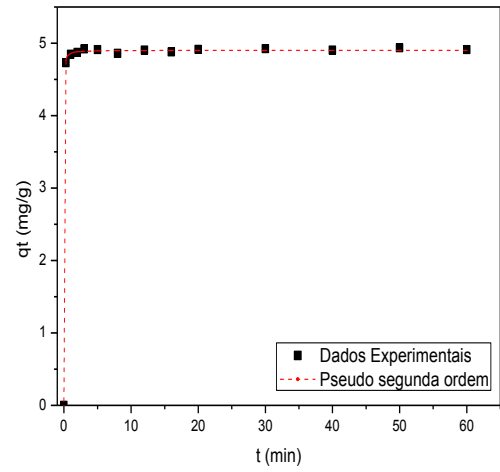
4.6.2 Modelagem das Curvas Cinéticas

Nas Figuras 23 e 24 é apresentada a modelagem cinética dos dados experimentais utilizando-se o modelo de pseudo-segunda ordem.

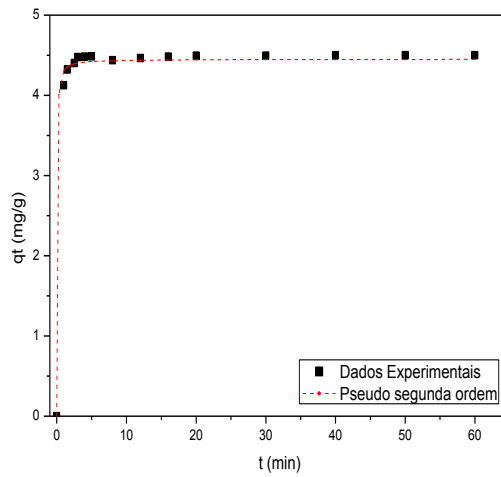
Figura 23 - Ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem à cinética de adsorção de: (a) Cd^{2+} ; (b) Pb^{2+} ; (c) Zn^{2+} , para argila Chocobofe.



(a)

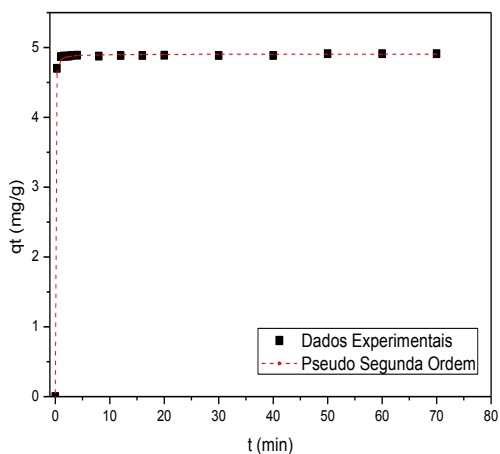


(b)

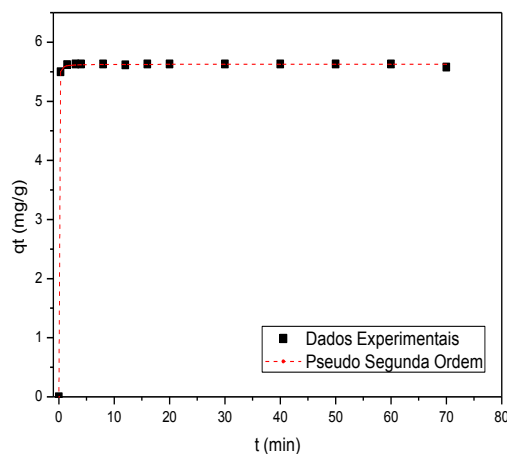


(c)

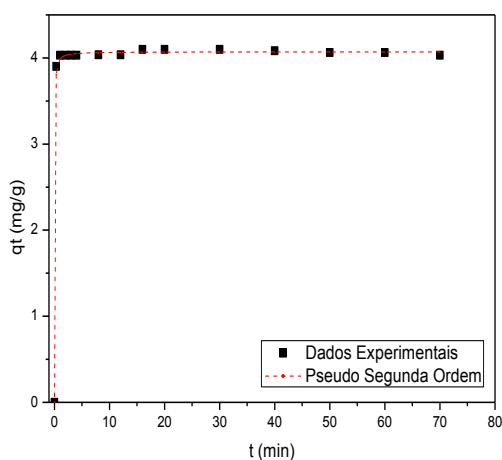
Figura 24 - Ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem à cinética de adsorção de: (a) Cd^{2+} ; (b); Pb^{2+} ; (c) Zn^{2+} , para argila Chocolate B.



(a)



(b)



(c)

O modelo proposto para avaliar a cinética de adsorção se ajustou bem aos dados experimentais. A eficiência do ajuste pode ser verificada por meio da similaridade de comportamento entre a curva experimental e ajustada, bem como alto valor do coeficiente de regressão.

Na Tabela 21 são apresentados os parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem, assim como o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio, q_e , experimental.

Tabela 21 - Parâmetros de ajuste de pseudo-segunda ordem para ensaios cinéticos da adsorção dos metais pelas argilas Chocobofe e Chocolate B.

ARGILA	METAL	q_{eExp} ($mg.g^{-1}$)	PSEUDO-SEGUNDA ORDEM		
			q_{eCalc} ($mg.g^{-1}$)	K_2 ($g. mg^{-1}. min^{-1}$)	R^2
Chocobofe	Cd^{2+}	10,86	10,89	4,24	0,999
	Pb^{2+}	4,92	4,90	10,0	1
	Zn^{2+}	4,50	4,45	7,04	1
Chocolate B	Cd^{2+}	4,90	4,90	5,39	0,999
	Pb^{2+}	5,63	5,62	5,48	1
	Zn^{2+}	4,03	4,07	8,67	0,999

Analisando os dados apresentados na Tabela 21 é possível observar que todos os valores teóricos obtidos pelo modelo pseudo-segunda ordem, q_e calculado, apresentaram uma boa concordância com os valores de q_e experimental. Os ajustes proporcionados pelo modelo de pseudo-segunda ordem foram satisfatórios, apresentando coeficientes de correlação aproximadamente iguais a 1 (um), indicando que o processo de remoção dos metais pela argila esmectita seguem uma cinética de pseudo-segunda ordem. Vários trabalhos têm sido realizados usando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para avaliar o processo de adsorção de metais pesados em argilas, e alguns autores relataram que a cinética de adsorção dos íons Cd, Pb, Zn segue uma cinética de pseudo-segunda ordem (ALI SDIRI *et al.*, 2011; PABLO *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011).

É reportado por diversos autores que, por meio dos estudos de modelagem é possível comprovar que existem diferentes fases na cinética de adsorção em fase aquosa. O primeiro estágio da curva representa um rápido decréscimo na concentração da fase aquosa devido à adsorção instantânea na superfície externa do adsorvente. A adsorção na segunda etapa ocorre lentamente como resultado da limitação pela difusão intrapartícula. No terceiro estágio, as concentrações na fase sólida e líquida estão próximas do equilíbrio (CHOI *et al.*, 2007).

Wu *et al.*, (2009) estudou a remoção de Cd em montmorilonita e concluíram que um ajuste confiável pode ser obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Segundo eles o modelo de pseudo-segunda ordem inclui todos os cursos da

adsorção tal como, difusão na membrana externa, adsorção na superfície e difusão intra-partícula, se mostrando, por consenso, ser de natureza quimissortiva.

4.6.3 Conclusões

Testes Cinéticos

Com base nos resultados obtidos podem-se chegar as seguintes conclusões:

Os resultados dos testes cinéticos indicaram que o processo de remoção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pelas argilas é rápida, sendo necessário um tempo de 10 minutos para alcançar o equilíbrio.

O modelo cinético de pseudo segunda ordem proposto para avaliar a cinética de adsorção dos íons metálicos representou bem o mecanismo de interações envolvidas durante o processo de adsorção. Os ajustes proporcionados pelo modelo de pseudo-segunda ordem foram satisfatórios, apresentando altos coeficientes de correlação (0,999-1), indicando que o processo de remoção dos metais pelas argilas esmectita seguem uma cinética de pseudo-segunda ordem.

5 CONCLUSÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

Os espectros de difração de raios X confirmam que as argilas naturais são amostras de bentonitas, compostas por argilominerais do grupo da esmectita e que as duas argilas apresentaram quartzo em sua composição.

Através da análise de EDX verificou-se que as argilas Chocobofe e Chocolate B apresentaram em sua composição basicamente Si e Al característicos de argilas da Paraíba, traços de Mg, Ca e K; apresenta também em sua composição o Fe.

Analisando conjuntamente os resultados das análises térmicas das argilas Chocobofe e Chocolate B foi possível observar termogramas bastante semelhantes com perfil de curva característico das argilas contendo argilominerais do grupo da esmectita, apresentando perda de massa variando de 15,23 e 16,01%, respectivamente.

Através da análise textural, foi possível observar que argila Chocobofe apresentou uma maior área superficial, seguida da argila Chocolate B. A mesma tendência da área superficial foi observada para o volume de poros e o diâmetro de poros.

A partir das micrografias eletrônicas de varredura das argilas Chocobofe e Chocolate B observam-se lamelas irregulares de diferentes tamanhos e presença de agregados não uniformes. É possível verificar que as amostras apresentaram morfologias semelhantes.

Em relação à capacidade de adsorção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , observou-se pelos resultados que as argilas Chocobofe e Chocolate B apresentaram boa capacidade de remoção, com preferencia de adsorção para o metal chumbo, indicando uma seletividade das argilas em relação aos metais uma sequencia de afinidade de $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Pode-se observar que todos os modelos adotados na modelagem das isotermas resultaram em valores de coeficiente de determinação (R^2) satisfatórios, o que indica que os modelos adequaram-se aos dados experimentais, e que dos modelos utilizados, verifica-se que os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais.

O modelo cinético de pseudo segunda ordem proposto para avaliar a cinética de adsorção dos íons metálicos representou bem o processo de adsorção, sendo necessário um tempo 10 minutos para alcançar o equilíbrio.

Diante do exposto, as argilas Bentoníticas estudadas apresentam potencialidade para aplicação como adsorventes na remoção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} de águas e efluentes contaminados por meio do mecanismo de adsorção, tornando-se uma alternativa promissora que pode substituir outros adsorventes mais caros, por sua alta disponibilidade, baixo custo e que é abundante na região da Paraíba.

5. 1 Sugestões

- * Estudar o comportamento e a competitividade entre os metais (Cd^{2+} / Pb^{2+} / Zn^{2+}) presentes em uma solução.
- * Utilização de efluentes industriais.
- * Estudar a adsorção dos metais (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) em sistemas dinâmicos, utilizando colunas de adsorção.
- * Avaliar a regeneração do adsorvente em ciclos consecutivos de adsorção-desorção realizados em sistema contínuo usando uma coluna de leito fixo.

6 REFERÊNCIAS

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

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, p. 36–59, 2011.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. *Bioresource Technology*, v. 88, p. 143-152, 2003.

ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; PORTER, J.F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p.322–333, 2004.

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soil, Glasgow: Chapman & Hall, p. 339, 1990.

ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C. Cu(II) Adsorption on Modified Bentonitic Clays: Different Isotherm Behaviors in Static and Dynamic Systems. *Materials Research*, v. 15(1), p. 114-124, 2012.

ALMEIDA NETO, F. A. Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo. 2007. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

APARAJITH, B.; KUMAR, A.; HODDER, D.; GUPTA, M.L. Recovery of cadmium from hydrometallurgical zinc smelter by selective leaching. *Hydrometallurgy*, v. 102, p. 31–36, 2010.

ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. *Scientia Plena*, v. 5, p. 12420, 2009.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY Toxicological profile of zinc. Georgia: U.S. Department of health and human services, 2005.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater *Arabian Journal of Chemistry*, v, p. 361–377, 2011.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; DA 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.

BHATNAGAR, A.; SILLANPA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review. *Chemical*

Engineering Journal v. 157, p. 277–296, 2010.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advanced Colloid Interface*, v. 140, p. 114-131, 2008.

BONCZEK, J. L.; HARRIS, W. G.; KIZZA, P. N. Monolayer to Bilayer Transitional Arrangements of Hexadecyltrimethylammonium Cations on Na-Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, v.50, p.11, 2002.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. RESOLUÇÃO N° 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU n° 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução N°. 430, de 13 de Maio de 2011. Publicação DOU. n° 92, de 16/05/2011, p. 89.

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

CAGLAR, B; AFSIN,B; TABAK, A; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *B. Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 242–248, 2009.

CELIK U.; CAKLI S.; OEHLENSCHLAGER J. Determination of the lead and cadmium burden in some northeastern Atlantic and Mediterranean fish species by DPSAV. *European Food Research and Technology*, v. 218, p. 298 - 305, 2004.

CHATTERJEE, S.K.; BHATTACHARJEE, I. AND CHANDRAN, G. Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *Geobacillus thermodenitrificans*. *Journal Hazardous Materials*, v. 175, p. 117-125, 2010.

CHOI, J. W.; CHOI, N. C.; LEE, S. J.; KIM, D. J. Novel three-stage kinetic model for aqueous benzene adsorption on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.314, p.367-372, 2007.

CHOJNACKA, K. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, v.36, p. 299-307, 2010.

DEPCI, T.; KUL, A. R.; ONAL, Y. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems *Chemical Engineering Journal* v. 200–202 p. 224–236, 2012.

DING, Y.; JING, D.; GONG, H.; ZHOU, L.; YANG, X. Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technology*, v. 114, p. 20–25, 2012.

DOS SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, v. 48, p. 308, 2002.

DUFFUS, J. H., 2002, "Heavy Metals"—A Meaningless Term?. Pure and Applied Chemistry, v. 74, n. 5, pp. 793–807.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. Desalination v. 275 p. 74–81, 2011.

FAROOQ U.; KOZINSKI J. A.; KHAN M. A.; ATHAR M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. Bioresource Technology, v. 101, p. 5043-5053, 2010.

FENG, N; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel. Journal of Hazardous Materials, v. 185, p. 49 – 54, 2011.

FERNANDES, R. Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, p. 78, 2005.

FOUST, A. S. *et al.* Princípio das operações unitárias. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1982.

FU F., WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of Environmental Management, v. 92, p. 407-418, 2011.

GARCIA, C.; HERNANDEZ, T. & COSTA, F., 1990, "The influence of composting and maturation process on the heavy-metal extractability from some organic wastes". Biological Wastes, v.31, n. 4, pp. 291 – 301.

GARCÍA-LESTÓN J.; MÉNDEZ J.; PÁSARO E.; LAFFON B. Genotoxic effects of Lead: An updated review. Environment International, v. 36, p. 623-636, 2010.

GOMES, C. F. Argilas: O Que São e Para que Servem, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.

GREGG AND SING. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York, 1982.

GRIM, R. E. Applied Clay mineralogy. New York, McGraw Hill Book Co., 1962.

GUERRA, D. J. L.; MELLO, I.; RESENDE R.; SILVA R. Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb²⁺ adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects. Water Resources and Industry v. 4 p. 32–50, 2013.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite Organofunctionalized with Thiol Groups for Adsorption of Heavy Metals Ions, Applied Clays Science, v.42, p.410 – 414, 2009.

HARRISON, N. Metals IN: Watson, D.A. Safety of Chemicals in Foods: Chemical Contaminants. New York: Ellis Horwood, Cap.7, p.109-139, 1993.

HELLER-KALLAI, L. Protonation–deprotonation of dioctahedral smectites. Applied

Clay Science, v. 20, p. 27 - 38, 2001.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. Mass Transfer: Fundamentals and Applications. New Jersey: Prentice-Hall PTR, p. 542, 1985.

HO, Y.S.; HUANG, C.T.; HUANG H.W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry* v. 37 p. 1421- 1430, 2002.

INGKEZAKIS, V. J.; STYLIANOU, M. A.; GKANTZOU, D.; LOIZIDOU, M. D.; Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination*, v. 210, p. 248-256, 2007.

JIANG, M.; JIN, X.; LU, X.; CHEN, Z. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, v. 252, p. 33 - 39, 2010.

KARAPINAR, N.; R. DONAT, R. Adsorption behaviour of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite. *Desalination*, v.249 (2009) 123–129, 2009.

KOKAOBA, S. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. *Desalination*, p. 24 – 30, 2009.

KUBILAY, S.; GÜRKAN, R.; SAVRAN, A.; SAHAN, T. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, v. 13, p. 41-51, 2007.

KUL, A. R.; KOYUNCUB, H.; Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179; p. 332–339; 2010.

KURNIAWAN, T.A.; CHAN G.Y.S.; WAI-HUNG LO; BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83-98, 2006.

LANTENOIS, S.; CHAMPALLIER, R.; BÉNY, J. M.; MULLER, F. Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series. *Applied Clay Science*, v. 38, p. 165 - 178, 2008.

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. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology - Ptech, Florianópolis, 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. 54^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu, p. 2296 – 2307, 2010.

LIRA FILHO, D. P. de. Perfil analítico da bentonita. Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), boletim n. 4, p. 33, 1973.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, zentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials* v. 252– 253 p. 428– 461, 2013.

MONTGOMERY, D. C.; *Design and Analysis of Experiments*. 4^a Ed. John Wiley e Sons, Inc. New York, 1996.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 2^a Ed.; LTC Editora; São Paulo, 2003.

MOORE D. M.; REYNOLDS Jr, R. C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of Clay minerals*. Oxford University Press, p. 332, 1989.

MOORE, J. W. AND RAMAMOORTHY, S. *Organic Chemicals in Natural Waters – Applied Monitoring and Impact Assessment*. New York – Berlin – Heidelberg – Tokyo, Springer Verlag, 1984.

MURRAY, H. H.; *Applied Clay Mineralogy. Developments in Clay Science*, 1^a Ed., 2006.

OHLWEILER, O. A. *Química inorgânica*, v. 1, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1973.

OPEOLU, B. O.; BAMGBOSE, O.; AROWOLO, T. A. AND ADETUNJI, M. T. Utilization of biomaterials as adsorbents for heavy metals' removal from aqueous matrices. *Scientific Research and Essays*, v. 5, pp. 1780–1787, 2010.

OUBAGARANADIN, J. U. K; MURTHY, Z. V. P.; MALLAPUR, V. P. Removal of Cu(II) and Zn(II) from industrial wastewater by acid-activated montmorillonite-illite type of Clay. *C. R. Chimie*, v. 13, p. 1359–1363, 2010.

OUHADI, V. R.; YONG, R. N., SEDIGHI, M. Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants. *Engineering Geology*, v. 85, p. 102-110, 2006.

OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management* v.92 (2011) p. 3082 e 3090 2011.

PABLO, L.; CHÁVEZ, M. L.; ABATAL, M. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chemical Engineering Journal* v. 171 p. 1276–1286, 2011.

PAPAGEORGIU S. K., KATSAROS F. K., KOUVELOU E. P., KANELLOPOULOS N. K. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu⁽²⁺⁾, Cd⁽²⁺⁾ and Pb⁽²⁺⁾ on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1347 – 1354, 2009.

PATRÍCIO, A. C. L. *Remoção de Metais Pesados (Zn, Pb, Zn/Pb) Utilizando Como Adsorvente a Argila Brasgel Organofilizada*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química da Universidade

Federal de Campina Grande, 2012.

PEREIRA, K. R. O. Estudo, em Escala de Laboratório, do Uso de Argilas do Tipo Bofe na Obtenção de Argilas Organofilicas, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2008.

REILLY, C. Metal contamination of food, London: Elsevier Applied Science. Cap. 6, p.131-151, 1991.

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

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. & SING, K., Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, San Diego 1999.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York, 1984.

SAFARZADEH, M.S.; MORADKHANI, D. AND ILKHCHI, M.O. Determination of the optimum conditions for the cementation of cadmium with zinc powder in sulfate medium, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 46, No.12, 2007.

SDIRI, A.; HIGASHI, T.; TAMAO HATTA, T.; JAMOSSI, F.; TASE, 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.

SDIRI, A; HIGASHI, T; HATTA, T; JAMOSSI, F; TASE, 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.

SHU-LI, D.; YU-ZHUANG, S.; CUI-NA, Y.; BO-HUI, X. Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it. *Mining Science and Technology*, v. 19, p. 0489-0492, 2009.

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

SOTO, M.L.; MOURE, A.; DOMINGUEZ, H.; PARAJO, J.C. RECOVERY, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review *Journal of Food Engineering*, v. 105, p. 1–27, 2011.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v. 1, 2a Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1989.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher, v. 2, p. 3, 1992.

SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas, aplicadas às argilas brasileiras. Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo v. 3, 1975.

SUSMITA SEN GUPTA, KRISHNA G. BHATTACHARYYA. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* v. 162, P. 39–58, 2011.

TOFIGHY, M. A.; MOHAMMADI, T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 140–147, 2011.

TSENG, R.; WUA, P.; WU, F.; JUANG, R. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. *Chemical Engineering Journal* v. 237 p. 153–161, 2014.

UCUN, H.; AKSAKALB, O.; YILDIZ, E. Copper (II) and zinc (II) bisorption on *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials*; v. 161, p. 1040 – 1045, 2009.

1. UÇURUM, M. A study of removal of Pb heavy metal ions from aqueous solution using lignite and a new cheap adsorbent (lignite washing plant tailings). *Fuel*, v. 88, p. 1460–1465, 2009.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. *Key Engineering Materials*, v. 189-191, p. 203 - 207, 2001.

Vasconcelos, P.N.M; Lima, W.S; Silva M.L.P; Brito, A.L.F; Laborde, H.M; Rodrigues . Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Gray Clay. *Am. J. Anal. Chem.*, 4 , P. 510-519, 2013.

VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 226-233, 2007.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 109–118, 2010.

VILAR, W. C. T; Estudo da Remoção de Metal Pesado (níquel) de Efluentes Contaminados Utilizando Argila Nacional. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2007.

VINODH, R.; PADMAVATHI, R.; SANGEETHA, D. Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process. *Desalination*, v. 267, p. 267–276, 2011.

VOLESKY, B. Detoxification of metal – bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

WANG, S.; PENG, Y.; Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Elsevier*, v. 156, p. 11–24, 2010.

WANG, X.S. Magnetic properties and heavy metal pollution of soils in the vicinity of a cement plant, Xuzhou (China). *Journal of Applied Geophysics* v. 98 p 73–78 2013.

WHO – World Health Organization. Inorganic lead. *Environmental Health Criteria* n. 165. New York: WHO, 1995.

WHO- World Health Organization Cadmium. *Environmental Health Criteria* p 135, 1992.

WHO. World Health Organization. International Programme on Chemical Safety. Lead: Environmental aspects. Geneva, p. 106, 1989.

WU, F.; TSENG, R.; HUANG, S.; JUANG, R. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review *Chemical Engineering Journal* v. 151 p. 1–9, 2009.

WU, P.; WEIMIN WU, W.; LI, S.; XING, N.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J.; YANG, C.; DANG, Z. Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* v. 169 p.824–830, 2009.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 25-34, 2005.

YILMAZER, P.; SARACOGLU, N. Bioaccumulation and biosorption of copper (II) and Chromium (III) from aqueous solutions by *Pichia stipitis* yeast. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*; v. 84, p. 604 – 610, 2009.

ZHANG, H.; TONG, Z.; WEI, T.; TANG, Y. Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite. *Desalination*, v. 276, p. 103–108, 2011.