



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

RAIMUNDO NONATO PEREIRA TEIXEIRA

**REMOÇÃO DE Cu(II), Ni(II), Cd(II) E Pb(II) DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS
DE GALVANOPLASTIA USANDO O SISTEMA HÍBRIDO ADSORÇÃO-
ELETRO-FLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO**

FORTALEZA-CE 2015

RAIMUNDO NONATO PEREIRA TEIXEIRA

REMOÇÃO DE Cu(II), Ni(II), Cd(II) E Pb(II) DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS
DE GALVANOPLASTIA USANDO O SISTEMA HÍBRIDO ADSORÇÃO-
ELETRO-FLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Hidráulica da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial à obtenção do grau de ***Doutor em Engenharia Civil***.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

T269r

Teixeira, Raimundo Nonato Pereira.

Remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) E Pb(II) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorção-eleto-flotação-coagulação / Raimundo Nonato Pereira Teixeira – 2015.

186 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2015.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientação: Prof. Dr. Marcos Antônio Araújo Silva.

1. Saneamento. 2. Adsorção. 3. Argila. 4. Metais. I. Título.

RAIMUNDO NONATO PEREIRA TEIXEIRA

**REMOÇÃO DE Cu(II), Ni(II), Cd(II) E Pb(II) DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS
DE GALVANOPLASTIA USANDO O SISTEMA HÍBRIDO ADSORÇÃO-
ELETRO-FLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título: Doutor em Engenharia Civil – Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Tese deferida e aprovada em 12/02/2015.

BANCA EXAMINADORA



Professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ



Professor Dr. Marcos Antônio Araújo Silva

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ



Professor Dr. André Bezerra dos Santos

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ



Professor Dr. Vicente de Oliveira Sousa Neto

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ



Professor Dr. Marçal José Rodrigues Pires

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA

DEDICATÓRIA

Aos meus pais

Raimundo Teixeira de Sousa
e Francisca Maria Pereira Teixeira

À minha esposa

Andréa Maria Feitosa Teixeira

E aos meus filhos

Victor Feitosa Teixeira,

Felipe Feitosa Teixeira

e Ana Lívia Feitosa Teixeira.

AGRADECIMENTO

A Deus, pelas oportunidades que me tem dados e pela minha existência.

A meus pais por terem me ensinado o valor de estudar.

À minha esposa Andréa pela paciência e apoio que nunca me faltou.

Aos meus filhos, Victor, Felipe e Ana Livia que são as minhas maiores inspirações para que eu procure crescer.

Ao estimado professor, orientador e amigo, Ronaldo Ferreira do Nascimento, por ter acreditado em mim e ter me dado a oportunidade realizar meus estudos junto a seus grupos de pesquisa.

Ao professor Marcos Antônio por ter me ajudado sempre que necessitei junto ao departamento de Física.

Ao meu grande amigo Vicente de Sousa Neto por ter sido aquele que sempre procurou me ajudar na compreensão deste trabalho.

Ao meu amigo Eliezer que foi fundamental no desenvolvimento de meu trabalho com suas ideias inovadoras.

Ao meu amigo Diego por ter sido sempre um parceiro nas discussões de meu trabalho.

Aos meus estimados alunos de iniciação científica, Juliene, Thales, Edmilson, Maxel e Lucas por terem contribuído muito na realização dos meus experimentos.

A todos os companheiros do LAT por terem me ajudado na realização deste trabalho. Carla, Ari, Claudio, Giselle, André Gadelha, Jeferson, Jéssica.

A universidade Regional do Cariri, por ter me liberado para a realização desse doutorado.

A FUNCAP, pelo apoio financeiro.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) por todo o apoio e pela agradável convivência durante todo curso.

“Enquanto o poço não seca, não sabemos dar valor à água.”

Thomas Fuller, *publicado por B. Barker em 1732.*

RESUMO

Problemas de contaminação dos corpos hídricos têm estimulado muitos pesquisadores em todo mundo na busca de alternativas que resolvam ou minimizem os efeitos causados pelos descartes de materiais tóxicos ao meio ambiente. O que se deseja, preferencialmente, é que tais soluções sejam economicamente viáveis e eficientes. Os metais tóxicos fazem parte da lista dos principais contaminantes dos corpos hídricos. Por se tratarem de substâncias químicas bastante perigosas, esta classe de material tem levado muitos grupos de pesquisa na busca de conseguir evitar a contaminação dos corpos hídricos por este tipo de material. Os efluentes gerados pelas indústrias de galvanoplastia possuem uma elevada concentração de íons metálicos, por isso devem ser tratados antes do descarte aos corpos receptores. Os processos que usam adsorção despontam como uma das linhas de pesquisas mais avaliadas por inúmeros pesquisadores no intuito de contribuir com esta problemática. Os processos eletroquímicos também têm sido testados na remediação de efluentes contaminado por diversos poluentes, inclusive metais tóxicos. As argilas naturais desempenham um papel importante neste tipo de estudo. Diversos trabalhos vêm apresentando resultados bastante promissores com o uso deste tipo de material na remoção de metais tóxicos. Este trabalho se propõe a realizar um estudo comparativo de eficiência de remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) a partir de seis argilas naturais de solo brasileiro. As argilas utilizadas foram: Argila sódica (AS), argila verde (AV), argila chocolate cálcica (ACCA), argila férrica (AF), atapulgita (AT) e caulim (CAU). Foram realizados estudos de equilíbrio através de isotermas de adsorção em sistemas de batelada. Para os estudos de equilíbrio utilizaram-se sistemas monoelementares e multielementares contendo os quatro íons metálicos. Realizou-se também o estudo cinético para avaliarmos os menores tempos de equilíbrio. Por fim foram realizados experimentos com sistemas híbridos que utilizam adsorção e eletroflotação-coagulação, com a finalidade de trabalharmos em sistemas contínuos. Os resultados obtidos mostram que todas as argilas apresentam boa capacidade de adsorção para os quatro íons. Os resultados de equilíbrio de adsorção foram confrontados com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. As capacidades máximas de adsorção obtidas a partir de soluções monoelementares foram: $50,76 \text{ mg.g}^{-1}$ [AS/Pb(II)], $50,76 \text{ mg.g}^{-1}$ [AV/Cu(II)], $57,14 \text{ mg.g}^{-1}$ [ACCA/ Cu(II)], $34,72 \text{ mg.g}^{-1}$ [AF/ Cu(II)], $169,4 \text{ mg.g}^{-1}$ [AT/Pb(II)] e $10,29 \text{ mg.g}^{-1}$ [CAU/Cu(II)]. O modelo cinético que melhor se adequou aos dados experimentais foi o de pseudo segunda ordem. Os modelos de difusão de Webber-Morri e Boyd demonstram que os processos de adsorção ocorrem em mais de uma etapa e que nos primeiros tempos predomina o processo de difusão intrafilme. Os experimentos de eletroflotação-coagulação associados à adsorção com argilas mostraram-se promissores porque promoveram um incremento nas capacidades de remoção e facilitam a separação dos argilominerais da fase aquosa. As capacidades de remoção do íon Cu(II) a partir do efluente industrial usando o sistema híbrido foram: 54% para [AL/AS], 45% para [AL/ACCA], 57% para [AL/AF] 33% para [AL/AT], 48% para [FE/AS], 47% para [FE/ACCA], 54% para [FE/AF] e 40% para [FE/AT].

Palavras-chave: adsorção, argilas, cobre, níquel, cádmio, chumbo, eletroflotação-coagulação.

ABSTRACT

Problems of contamination of water bodies have stimulated many researchers around the world in the search for alternatives to solve or minimize the effects caused by discharges of toxic materials to the environment. What is desired, preferably, is that such solutions are economically viable and efficient. Toxic metals on the list of the main contaminants of water bodies. Because these are very dangerous chemicals, this class of materials has led many research groups seeking to achieve avoid contamination of water bodies by this type of material. The wastewater generated by electroplating industries has a high concentration of metal ions, so it should be treated before discharge to receiving waters. The processes using adsorption emerge as one of the research lines most valued by many researchers in order to contribute to this issue. Electrochemical processes have also been tested in the remediation of wastewater contaminated with various pollutants, including toxic metals. Natural clays play an important role in this type of study. Several studies have shown very promising results with the use of such material in the removal of toxic metals. This paper aims to conduct a comparative study of removal efficiency of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Pb (II) from six natural clays Brazilian soil. The clays used were: sodium Clay (AS), green clay (AV), clay chocolate calcium (ACCA), ferric clay (AF), attapulgite (AT) and kaolin (CAU). Balance studies were performed through adsorption isotherms in batch systems. For the balance of studies used single component and multicomponent systems, containing the four metal ions. We have also performed the kinetic study to evaluate the lower equilibrium times. Finally experiments were conducted with hybrid systems which use electrocoagulation-adsorption and coagulation with the purpose of working in a continuous system. The results show that all clays have good adsorption capacity for the four ions. The adsorption equilibrium results were compared with the Langmuir, Freundlich and Temkin. The maximum adsorption capacity obtained from single component solutions were: 50.76 mg.g⁻¹ [AS / Pb (II)], 50.76 mg.g⁻¹ [AV / Cu (II)], 57.14 mg.g⁻¹ [ACCA / Cu (II)], 34.72 mg.g⁻¹ [AF / Cu (II)], 169.4 mg.g⁻¹ [AT / Pb (II)] and 10 29 mg.g⁻¹ [CAU / Cu (II)]. The kinetic model best suited to the experimental data was the pseudo second order. The Webber-Morri diffusion models and Boyd show that adsorption processes occur in more than one step and that in the first moments predominates intrafilm diffusion process. The electrocoagulation-clotting experiments associated with adsorption with clays are promising because it promoted an increase in the removal capacity and facilitate the separation of the clay from the aqueous phase. The ion removal capacities of Cu (II) from industrial wastewater using the hybrid system were: 54% to [AL / AS], 45% to [AI / ACCA], 57% to [AI / HF] 33% to [AL / AT], 48% to [FE / AS], 47% to [FE / ACCA], 54% to [FE / AF] and 40% to [FE / AT].

Keywords: adsorption, clay, copper, nickel, cadmium, lead, electroflotation-coagulation.

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

- a - Coeficiente angular da reta
- ACCA - Argila Chocolate cálcica
- AF- Argila férrica
- ARE - erro relativo médio
- AS - Argila sódica
- AT- Atapulgita
- AV - Argila verde
- b - Coeficiente linear da reta
- B - constante de Boyd
- BET - Brunauer, Emmett, Teller (teoria de adsorção multimolecular)
- C - Espessura do filme no modelo de Webber-Morri
- CAU - Caulim
- C_e - Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L)
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- C_i - Concentração inicial
- C_f - Concentração final
- C_o - Concentração inicial do adsorbato (mg/L)
- CTC - Capacidade de troca catiônica
- D - coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)
- d - diâmetro médio das partículas (cm)
- EABS - soma dos erros absolutos
- ERRSQ - soma dos quadrados dos erros
- ETE - Estação de tratamento de esgoto
- F - Constante relacionada ao modelo de Boyd
- FAD - Flotação por ar dissolvido
- g - gramas
- HYBRD - função erro fracionário híbrido
- K_2 - Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- K_{di} - Constante de difusão ($\text{g} / \text{mg min}^{1/2}$)
- K_F - Constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)

K_L - Constante de Langmuir (L/mg)

K_{ps} - Constante de solubilidade

K_T - Constante de Temkin (L/mg)

K_{Th} - Constante de Thomas

L - litro

M - massa

M - Molaridade

Meq - miliequivalente

mg - miligrama

MPSD - desvio padrão percentual de Marquardt

n - Coeficiente de afinidade

p - pressão medida no estado de equilíbrio.

P_o - pressão inicial do sistema.

Q - Capacidade de adsorção (mg.g^{-1})

q_{cal} - Capacidade de adsorção teórica (calculado) (mg.g^{-1})

$q_e(\text{exp})$ - Capacidade de adsorção experimental (mg.g^{-1})

q_{max} - Capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

Q_{mix} - Capacidade máxima de adsorção no sistema multielementar

R - Constante dos gases(J/K)

T- Temperatura absoluta(K);

v - volume total do gás adsorvido

V - volt

α - Taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

β - Constante de dessorção (mg.g^{-1});

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - ETE implantada em indústria de joias folheadas em Juazeiro do Norte.....	22
Figura 2 - Borra metálica gerada em função do tratamento da água residual das empresas fabricantes de joias folheadas de Juazeiro do Norte.....	23
Figura 3 - Fluxograma do processo de galvanização eletrodeposição.....	27
Figura 4 - Distribuição do Al(III) no sistema Al/CH ₃ COO ⁻ /H ⁺ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.....	44
Figura 5 - Distribuição do Fe(II) no sistema Al/CH ₃ COO ⁻ /H ⁺ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.....	45
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura (2:1) da esmectita.	47
Figura 7 –Classificação das isotermas pela IUPAC.....	52
Figura 8 - Esquema da difração de Bragg.....	54
Figura 9 – (a) Esquema representativo reator utilizado no processo híbrido adsorção eletroflotação-coagulação. (b) esquema representativo dos processos de adsorção, eletroflotação-coagulação.....	60
Figura 10 - Difratoograma de Raio-X da Argila sódica antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. C-caulinita (Al ₂ H ₄ O ₉ Si ₂), M- montmorilonita (Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .xH ₂ O), N-nontronita (Fe ₂ H ₁₀ Na _{0,30} O ₁₆ Si ₄), Q-quartzo (SiO ₂).....	69
Figura 11 - Difratoograma de Raio-X da Argila verde antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. MI- mica (AlFeH ₂ KMgO ₂ Si), N- nontronita (Fe ₂ H ₁₀ Na _{0,30} O ₁₆ Si ₄), M-montmorilonita, Q- quartzo (SiO ₂) e AT- atapulgita (AlH ₉ MgO ₁₅ Si ₄).....	70
Figura 12 - Difratoograma de Raio-X da Argila chocolate cálcica antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. (C-caulinita (Al ₂ H ₄ O ₉ Si ₂), M- montmorilonita (Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .xH ₂ O), N-nontronita (Fe ₂ H ₁₀ Na _{0,30} O ₁₆ Si ₄), S- sílica, Q-quartzo (SiO ₂).....	71
Figura 13 - Difratoograma de Raio-X da Argila férrica antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. (M- montmorilonita, N-nontronita, Q-quartzo (SiO ₂).....	72
Figura 14 - Difratoograma de Raio-X da atapulgita antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. C- calcita (CaCO ₃), M-montmorilonita (Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .xH ₂ O), N-nontronita(Fe ₂ H ₁₀ Na _{0,30} O ₁₆ Si ₄), Q-quartzo (SiO ₂), P – paligorsquita (AlH ₉ MgO ₁₅ Si ₄).....	73
Figura 15 - Difratoograma de Raio-X do caulim antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. I – ilita (Al ₃ H ₂ KO ₁₂ Si ₃),	

Q- quartzo (SiO ₂), MO- moscovita (Al _{2,97} Fe _{0,03} H ₂ K _{0,82} Na _{0,18} O ₁₂ Si ₃).....	74
Figura 15 - Tipos de argilominerais. Caulinitas (1:1), esmectitas, vermiculitas e illitas (2:1).....	75
Figura 16 - Isotermas de adsorção de N ₂ nas argilas: AS, AV, ACCA, AT e CAU.....	77
Figura 18 - Distribuição do diâmetro dos poros pelo método BJH dessorção.....	78
Figura 19 -PZC da argila chocolate cálcica.....	80
Figura 20 - Distribuição do íon Cu(II) em tampão CH ₃ COO ⁻ /H ⁺ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.....	81
Figura 21 - Distribuição do íon Ni(II) em tampão CH ₃ COO ⁻ /H ⁺ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.....	81
Figura 22 - Distribuição do íon Cd(II) em tampão CH ₃ COO ⁻ /H ⁺ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.....	82
Figura 23 - Distribuição do íon Pb(II) em tampão CH ₃ COO ⁻ /H ⁺ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.....	82
Figura 24 - Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e AT e curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin em pH 5,5, T= 28°C e velocidade de agitação de 150 rpm.....	88
Figura 25 - Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e AT e curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin em pH 5,5, T= 28°C e velocidade de agitação de 150 rpm.	93
Figura 26 - Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e AT e curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin em pH 5,5, T= 28°C e velocidade de agitação de 150 rpm.....	97
Figura 27 - Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e AT e curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin em pH 5,5, T= 28°C e velocidade de agitação de 150 rpm.....	101
Figura 28 - Curvas experimentais de adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções multielementares nas argilas AS, AV, ACCA, F, ATT e CAU.....	112
Figura 29 - Curvas experimentais e teóricos utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila sódica.(a) Cu(II), (b) Ni(II), (c) Cd(II) e (d) Pb(II).....	116
Figura 30 - Curvas experimentais e teóricos utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila verde.(a) Cu(II), (b) Ni(II), (c)Cd(II) e (d) Pb(II)	117
Figura 31 - Curvas experimentais e teóricos utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila chocolate cálcica.(a) Cu(II), (b) Ni(II), (c)Cd(II) e (d) Pb(II).....	118

Figura 32 - Curvas experimentais e teóricos utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila férrica .(a) Cu(II), (b) Ni(II), (c)Cd(II) e (d) Pb(II).....	119
Figura 33 - Curvas experimentais e teóricos utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na atapulgita .(a) Cu(II), (b) Ni(II), (c)Cd(II) e (d) Pb(II).....	120
Figura 34 - Curvas experimentais e teóricos utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) no caulim.(a) Cu(II), (b) Ni(II), (c)Cd(II) e (d) Pb(II).....	121
Figura 35 - Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV e ACCA.....	131
Figura 36 - Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AF, ATT e CAU.....	131
Figura 37 - Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AS, AV e ACCA.....	135
Figura 38 - Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AF, ATT e CAU.....	136
Figura 39 - Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AS, AV e ACCA.....	140
Figura 40 - Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AF, ATT e CAU.....	141
Figura 41 - Curvas experimental e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AS, AV e ACCA.....	145
Figura 42 - Curvas experimental e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AF, ATT e CAU.....	146
Figura 43 - Resultados gráficos dos testes de avaliação dos percentuais de remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) a partir das combinações (Argila/Eletrodo).....	152
Figura 44 – Gráficos do efeito do tempo de operação nos sistemas híbrido adsorção eletroflotação-coagulação para as argilas: AS, AF e AT, com os eletrodos de alumínio e ferro.....	154
Figura 45 - Porcentagem de remoção do íon Cu(II) , Ni(II), Cd(II) e Pb(II) utilizando o eletrodo de alumínio (AL) nos sistemas: AT/AL, AS/AL e AF/AL. pH 5,5 T 28°C.....	157
Figura 46 - Porcentagem de remoção do íon Cu(II) , Ni(II), Cd(II) e Pb(II) utilizando o eletrodo de Ferro nos sistemas: AT/FE, AS/FE e AF/FE .pH	

5,5 T 28°C.....	158
Figura 47 – Gráficos comparativos das curvas de eficiências de remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II), utilizando apenas o sistema de eletroflotação com o eletrodo de alumínio com as curvas dos sistemas híbridos adsorção eletroflotação-coagulação.....	161
Figura 48 – Gráficos comparativos das curvas de eficiências de remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II), utilizando apenas o sistema de eletroflotação com o eletrodo de ferro com as curvas dos sistemas híbridos adsorção eletroflotação-coagulação.....	162
Figura 49 - Porcentagem de remoção do íon Cu(II) de um efluente industrial a partir dos sistemas: Adsorção, Adsorção + Eletroflotação.....	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos teóricos de Ho e Elovich para estudo cinético de equilíbrio de adsorção.....	28
Tabela 2 - Composição química dos argilominerais determinadas por fluorescência de Raio- X.....	67
Tabela 3 - Dados da análise textural das argilas AS, AV, ACCA, AF, AT e CAU a partir da técnica de BET.....	78
Tabela 4 - Capacidade de Troca Catiônica CTC (mmol.g^{-1}).....	84
Tabela 5 - Parâmetros de adsorção a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do íon Cu(II) usando os métodos: linear e não linear. Unidades das constantes: $Q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$, $K_L(\text{L.mg}^{-1})$, $K_F(\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{L}^{-1/n}.\text{g}^{-1})$, $K_T(\text{L.mg}^{-1})$	89
Tabela 6 - Comparação dos parâmetros de Langmuir na adsorção dos íons Cu(II) nas argilas estudadas neste trabalho e de outros autores reportados na literatura.....	90
Tabela 7 - Parâmetros de adsorção a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do íon Ni(II) usando os métodos: linear e não linear. Unidades das constantes: $Q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$, $K_L(\text{L.mg}^{-1})$, $K_F(\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{L}^{-1/n}.\text{g}^{-1})$, $K_T(\text{L.mg}^{-1})$	94
Tabela 8 - Comparação dos parâmetros de Langmuir na adsorção dos íons Ni(II) nas argilas estudadas neste trabalho e de outros autores reportados na literatura.....	95
Tabela 9 - Parâmetros de adsorção a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do íon Cd(II) usando os métodos: linear e não linear. Unidades das constantes: $Q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$, $K_L(\text{L.mg}^{-1})$, $K_F(\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{L}^{-1/n}.\text{g}^{-1})$, $K_T(\text{L.mg}^{-1})$	98
Tabela 10 - Comparação dos parâmetros de Langmuir na adsorção dos íons Cd(II) nas argilas estudadas neste trabalho e de outros autores reportados na literatura.....	99
Tabela 11 - Parâmetros de adsorção a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do íon Pb(II) usando os métodos: linear e não linear. Unidades das constantes: $Q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$, $K_L(\text{L.mg}^{-1})$, $K_F(\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{L}^{-1/n}.\text{g}^{-1})$, $K_T(\text{L.mg}^{-1})$	102
Tabela 12 - Comparação dos parâmetros de Langmuir na adsorção dos íons Pb(II) nas argilas estudadas neste trabalho e de outros autores reportados na literatura.....	103
Tabela 13 - Parâmetros de adsorção a partir do modelo de Langmuir para adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Pb(II) nas argilas: AS, AV, ACCA, CAU, AF e ATT em Sistema multielementar, modelo linear.....	122
Tabela 14 - Parâmetros de adsorção a partir do modelo de Langmuir para adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Pb(II) nas argilas: AS, AV, ACCA, CAU, AF e ATT em Sistema multielementar, modelo não linear....	123

Tabela 15 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L ⁻¹	132
Tabela 16 - Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Webber-Morri em Boyd no processo de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L ⁻¹	133
Tabela 17 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L ⁻¹	137
Tabela 18 - Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Webber-Morri em Boyd no processo de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L ⁻¹	138
Tabela 19 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L ⁻¹	142
Tabela 20 - Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Webber-Morri em Boyd no processo de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L ⁻¹	143
Tabela 21 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L ⁻¹	147
Tabela 22 - Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Webber-Morri em Boyd no processo de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L ⁻¹	148
Tabela 23 – Resultados numéricos dos testes de avaliação dos percentuais de remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) a partir das combinações Argila x Eletrodo.....	150

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. ASPECTOS GERAIS.....	19
1.2. GALVANOPLASTIA	20
1.2.1. A INDÚSTRIA GALVANICA NO BRASIL	20
1.2.2. GALVANOPLASTIA EM JUAZEIRO DO NORTE	20
1.2.3. TRATAMENTO CONVENCIONAL NAS INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA DE JUAZEIRO DO NORTE.....	21
1.2.4. LEGISLAÇÕES.....	24
1.3. JUSTIFICATIVA	25
1.4. OBJETIVO GERAL	26
1.4.1. OBJETIVO ESPECÍFICO.....	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1. ETAPAS DE UM PROCESSO GALVÂNICO	27
2.2. ADSORÇÃO	31
2.2.1. DEFINIÇÕES SOBRE ADSORÇÃO	31
2.2.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	32
2.2.3. MODELO DE LANGMUIR	33
2.2.4. MODELOS DE FREUNDLICH	36
2.2.5. MODELOS DE TEMKIN	37
2.2.6. EQUILÍBRIO MULTIELEMENTAR	37
2.3. MODELOS CINÉTICOS	38
2.3.1. MODELOS DE DIFUSÃO	39
2.3.1.1. MODELO DE WEBBER – MORRIS	39
2.3.1.2. MODELO DE DIFUSÃO DE BOYD.....	40
2.4. PROCESSOS DE FLOTAÇÃO ECOAGULAÇÃO	41
2.4.1. FLOTAÇÃO	41
2.4.2. COAGULAÇÃO	41
2.4.3 ELETROFLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO	42
2.4.4. ELETROFLOTAÇÃO	42
2.4.5. ELETROCOAGULAÇÃO	43
2.4.5.1. TIPOS DE ELETRODOS	43
2.5. ADSORVENTES ESTUDADOS.....	46
2.5.1. ARGILAS.....	46
2.5.2. ARGILAS USADAS NO TRABALHO.....	49
2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	51
2.6.1. BET	51
2.6.2. FLUORESCÊNCIA	53
2.6.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	54
2.6.4. CTC	55
2.6.5. POTENCIAL DE CARGA ZERO (PZC).....	55
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	57

3.1. PREPARAÇÃO DA ARGILA ORIGINAL.....	57
3.2. ESTUDO EM BATELADA.....	57
3.2.1. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA.....	57
3.3. SISTEMA HÍBRIDO USANDO ADSORÇÃO ELETROFLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO.....	58
3.4. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS SINTÉTICAS.....	60
3.4.1. ANÁLISE DAS SOLUÇÕES DOS ÍONS Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II).....	61
3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	61
3.5.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (EDX)	61
3.5.2. CTC	61
3.5.3. BET	62
3.5.4. PZC	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	64
4.1.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	64
4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	68
4.1.3. BET	76
4.1.4. PZC	79
4.1.5. CTC	83
4.2. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	85
4.2.1. SISTEMAS MONOELEMENTARES	85
4.2.1.1. ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Cu(II).....	85
4.2.1.2. ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Ni(II).....	90
4.2.1.3. ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Cd(II).....	95
4.2.1.4. ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Pb(II).....	99
4.2.2. COMPARAÇÃO COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN.....	105
4.2.3. SISTEMAS MULTIELEMENTARES	108
4.2.3.1. APLICAÇÃO DO MODELO DE LANGMUIR EXPANDIDO.....	113
4.3. ESTUDO CINÉTICO	124
4.3.1. ESTUDO CINÉTICO PARA O ÍON Cu(II)	126
4.3.2. CINÉTICA PARA O Ni(II)	133
4.3.3. CINÉTICA PARA O Cd(II)	138
4.3.4. CINÉTICA PARA O Pb(II)	143
4.4. USO DO SISTEMA HÍBRIDO ADSORÇÃO ELETROFLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO	149
4.4.1. SISTEMAS MONOELEMENTARES	152
4.4.1.1. EFEITO DO TEMPO DE OPERAÇÃO NA REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS EM SISTEMAS MONOELEMENTARES.....	154
4.4.1.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS ÍONS METÁLICOS EM SISTEMAS MONOELEMENTARES.....	155
4.4.2. REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS EM SISTEMAS MULTIELEMENTARES	159

4.4.3. RESULTADOS DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO SISTEMA HÍBRIDO COM EFLUENTE INDUSTRIAL.....	163
4.2.4. VANTAGENS DO PROCESSO HÍBRIDO ADSORÇÃO ELETROFLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO.....	163
5. CONCLUSÃO	165
6. RECOMENDAÇÕES.....	168
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	169

1. INTRODUÇÃO

1.1. ASPECTOS GERAIS

As previsões climáticas e ambientais apontam que nosso planeta apresentará vários problemas com relação à oferta de água para as populações num futuro próximo (NASCIMENTO *et al.*, 2014). É fato que em alguns lugares do mundo muitas pessoas já sofrem pela falta de água e cada vez mais o número de pessoas que ficam doentes pelo uso de água contaminada aumenta. Diante deste fato os órgãos governamentais têm criado leis que regulamentam os limites de potabilidade das águas que são utilizadas pelas populações com a finalidade de preservar este bem tão precioso para todos. Nos países subdesenvolvidos ainda existem muito descasos no tocante a este tema. De uma forma geral nos países mais pobres faltam ainda sistemas de saneamento básico para as populações. Desta forma, os resíduos gerados bem como os dejetos, são colocados bem próximos das fontes de água e até mesmo lançados diretamente dentro de rios, lagos e mares sem nenhum tratamento prévio. Isto tem acarretado inúmeros problemas de contaminação das fontes de água tornando-as impróprias para o consumo humano. Em estudos realizados no Brasil, especificamente em São Paulo, percebe-se que apesar da fiscalização ter sido intensificada ao longo dos anos, o número de áreas contaminadas tem aumentado (CETESB, 2013).

É neste cenário que se observa o crescente número de publicações científicas que falam deste assunto, muitas das quais tratam dos problemas relacionados às altas concentrações de substâncias químicas contidas nas águas contaminadas (MOREIRA *et al.*, 2012, AMORIM e SANTOS, 2012, DINU, 2014, DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014). Outras têm como propósito apresentar soluções que viabilizem a descontaminação dos corpos hídricos ou previna vários tipos de contaminação (DOMINGOS, 2013, NETO, 2012, SINGH *et al.*, TEIXEIRA *et al.*, 2013, 2014, ROSA, 2014).

No presente trabalho, se focalizou o uso de técnicas de adsorção e adsorção associada à eletroflotação-coagulação para remoção dos íons metálicos Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) que surgem nos corpos hídricos principalmente pelos lançamentos industriais. Foram estudadas seis tipos de

argilas do território brasileiro, a citar: argila sódica (AS), argila verde (AV), argila chocolate cálcica (ACCA), argila férrica (AF), atapulgita (AT) e caulim (CAU).

1.2. GALVANOPLASTIA

1.2.1. A INDÚSTRIA GALVANICA NO BRASIL

O setor industrial é um dos grandes responsáveis pela emissão de substâncias tóxicas ao meio ambiente e mais especificamente aos corpos hídricos. Uma das atividades industriais que produzem uma quantidade muito grande de efluentes potencialmente contaminadores é o setor da galvanoplastia (MOREIRA, 2010; YANG *et al.*, 2013; HONG-KUI, 2013). No Brasil este setor é responsável pela geração de milhares de empregos diretos e indiretos. Existem três grandes polos de produção de joias folheadas no Brasil, um em Limeira, no Estado de São Paulo, outro em Guaporé, no Estado do Rio Grande do Sul, e outro em Juazeiro do Norte, Estado do Ceará (DI GIULIO, 2007). O polo de Limeira é reconhecido como o principal polo produtor, concentrando 60% da produção nacional do setor, correspondente a US\$132 milhões em 2006 (DI GIULIO, 2007). Segundo (SCHNEIDER *et al.*, 2000), no ano 2000 as indústrias da região sul do Brasil geravam em média 48,30 toneladas de lodo galvânico por mês e tinham estocado em diversos depósitos 2.781 toneladas deste material.

1.2.2. GALVANOPLASTIA EM JUAZEIRO DO NORTE

Na região nordeste a cidade que mais se destaca neste setor é a cidade de Juazeiro do Norte no estado do Ceará. Esta cidade está localizada no sul do estado, sendo a maior cidade da região do Cariri. Segundo COSTA *et al.*, (2008), o setor galvânico em Juazeiro do Norte data da década de 1960, mas foi na década de 1990 que este setor impulsionou-se de maneira considerável na região. Segundo dados da Secretaria do Desenvolvimento Regional e Local do Estado do Ceará sobre Arranjo Produtivo Local – APL em Juazeiro do Norte existem aproximadamente 100 indústrias de folheados e fabricantes de joias.

1.2.3. TRATAMENTO CONVENCIONAL DOS EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA DE JUAZEIRO DO NORTE

O processo de fabricação de joias folheadas é de natureza eletroquímica e envolve a utilização de várias substâncias químicas. Entretanto, ao término do processo de recobrimento das peças, ocorre o desgaste do banho, que é uma solução contendo as substâncias químicas, sendo necessária a sua substituição ou o enriquecimento (reposição) do meio reacional, que se dá pela adição de mais substâncias químicas. Paralelo ao processo de recobrimento ocorre o descarte da água residual originada pelo processo de eletrodeposição.

Estima-se que a quantidade de água residual gerada mensalmente por cada empresa de Juazeiro do Norte fique em torno de 10 m³. Isso resulta em um total de 400 m³ de água residual que deve ser tratada regularmente num período de 30 dias no município (SOUZA *et al.*, 2012).

Hoje o principal método de tratamento do efluente galvânico é a precipitação química que muitas vezes não é eficiente, sendo que ainda restam concentrações desses íons metálicos acima dos permitidos pela legislação (MOREIRA, 2010).

As indústrias de Juazeiro do Norte, como as demais indústrias de joias folheadas, usam o método de precipitação química com hidróxido de sódio para diminuir a quantidade de íons metálicos nos efluentes gerados. Devido a este procedimento, as indústrias também têm armazenados em suas instalações uma quantidade muito expressiva de lodo galvânico.

Na Figura 1 é apresentado um sistema implantado em uma das indústrias de joias em Juazeiro do Norte. O processo consiste basicamente de uma cisterna com aproximadamente 5000L de capacidade, onde fica armazenado o efluente gerado pelos processos eletroquímicos, duas bombas destinadas à agitação aeróbia e bombeamento do efluente, uma caixa reatora e um conjunto de torneiras dosadoras e filtros de lona.

Figura 1 - ETE implantada em indústria de joias folheadas em Juazeiro do Norte.



Fonte: SOUZA, *et al.*, 2012.

Este tratamento consegue eliminar o metal tóxico do efluente por precipitação. Todavia é formado, como já mencionado anteriormente, um resíduo sólido conhecido como borra.

Em todas as empresas de Juazeiro existe um acúmulo deste material que acaba ocupando uma área considerável.

A Figura 2 mostra um sistema de armazenamento da borra metálica gerada em uma das empresas de joias folheadas. Esta borra é constituída pelos precipitados metálicos na forma de hidróxido. O constituinte metálico majoritário da água residual e conseqüentemente da borra é o cobre.

Figura 2 - Borra metálica gerada em função do tratamento da água residual das empresas fabricantes de joias folheadas de Juazeiro do Norte.



Fonte: SOUZA *et al.*, 2012.

1.2.4. LEGISLAÇÕES

Os órgãos ambientais brasileiros dispõem de leis que regulamentam sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão e lançamento de efluentes em corpos de água receptores.

A resolução de Nº 430 de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que complementa e altera a resolução 357/2005 trata dentre outras coisas das condições e padrões de lançamento de efluentes.

A referida resolução no capítulo II, seção II, artigo 16 faz a seguinte afirmação: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstas neste artigo...”.

Dentre as condições previstas por esta resolução encontram-se aquelas que descrevem as concentrações máximas permitidas para o descarte de metais. Segundo a referida resolução os valores máximos de lançamento para os metais estudados neste trabalho são: (1,0 mg.L⁻¹) para o cobre, (0,5 mg.L⁻¹) para o chumbo, (2,0 mg.L⁻¹) para o níquel e (0,2 mg.L⁻¹) para o cádmio (CONAMA, 2011).

O ministério da Saúde através da portaria N^o 2914, de 12 de dezembro de 2011, no anexo VII dispõe dos padrões de potabilidade para substância químicas que representam riscos a saúde. No referido anexo os valores máximos permitidos (VMP) para os metais estudados neste trabalho são: (2,0 mg.L⁻¹) para o cobre, (0,01 mg.L⁻¹) para o chumbo, (0,07 mg.L⁻¹) para o Níquel e (0,005mg.L⁻¹) para o cádmio, MINISTÉRIO DA SAÚDE (2011).

1.3. JUSTIFICATIVA

Os processos industriais que envolvem a galvanoplastia geram um volume muito considerável de efluentes contaminado por metais pesados. As indústrias, por sua vez, têm utilizado principalmente os métodos de precipitação utilizando hidróxidos. Este tipo de tratamento acarreta no acúmulo e uma grande quantidade de material, lodo galvânico, que acaba ficando estocado nos pátios das empresas. Como alternativas para ajudar no tratamento destes efluentes tem sido propostas as técnicas de adsorção com vários tipos de materiais.

Neste cenário este trabalho vem propor um estudo de uma nova alternativa de tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias de galvanoplastia através dos processos associados de adsorção com argilas e eletroflotação, e que possam ser úteis no tratamento de grandes volumes de efluentes produzido por estas indústrias. Contribuindo desta forma, para a diminuição das grandes quantidades de lodo galvânico que se gera por processos de precipitação.

O trabalho apresenta um estudo comparativo das capacidades de adsorção de seis argilas, já citadas anteriormente, como adsorventes dos íons metálicos. O grande diferencial neste estudo é que se associou o uso da

adsorção com argilas às técnicas de eletroflotação-coagulação. Esta associação apresentou duas vantagens interessantes. Primeiro que o uso das técnicas associadas potencializa a capacidade de adsorção das argilas e segundo que após os processos de eletroflotação-coagulação, as argilas são mais facilmente separadas das soluções contaminadas.

Por se tratar de uma técnica de fácil operacionalidade, e de baixo custo, o sistema híbrido proposto neste trabalho pode ser adaptado a situações reais em tratamentos dos efluentes em indústrias de galvanoplastia.

1.4. OBJETIVO GERAL

Associar as técnicas de adsorção e eletroflotação-coagulação em um sistema híbrido utilizando argilas como adsorventes em conjunto com eletrodos de alumínio e ferro e aço inox para remoção de íons metálicos de efluentes da indústria de galvanoplastia.

1.4.1. OBJETIVO ESPECÍFICO

- Caracterizar as seis argilas empregadas por técnicas de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, BET, e determinar a capacidade de troca catiônica (CTC);
- Realizar estudos de equilíbrio de adsorção em sistemas de batelada com soluções monoelementares e multielementares;
- Modelar os resultados das isotermas de adsorção e traçar um estudo comparativo utilizando os métodos: linear e não linear.
- Realizar estudo cinético dos equilíbrios de adsorção;
- Realizar estudo de sistemas híbridos adsorção eletroflotação-coagulação com soluções dos íons metálicos em sistemas monoelementares e multielementares, variando os adsorventes e os tipos de eletrodos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ETAPAS DE UM PROCESSO GALVÂNICO

Como já foi mencionado, os processos galvânicos visam principalmente oferecer um recobrimento de uma superfície com a finalidade decorativa ou simplesmente protetora. Este recobrimento das peças é feito pela transferência de íons metálicos de uma solução para uma dada superfície seja ela metálica ou não (AMARAL, 2001).

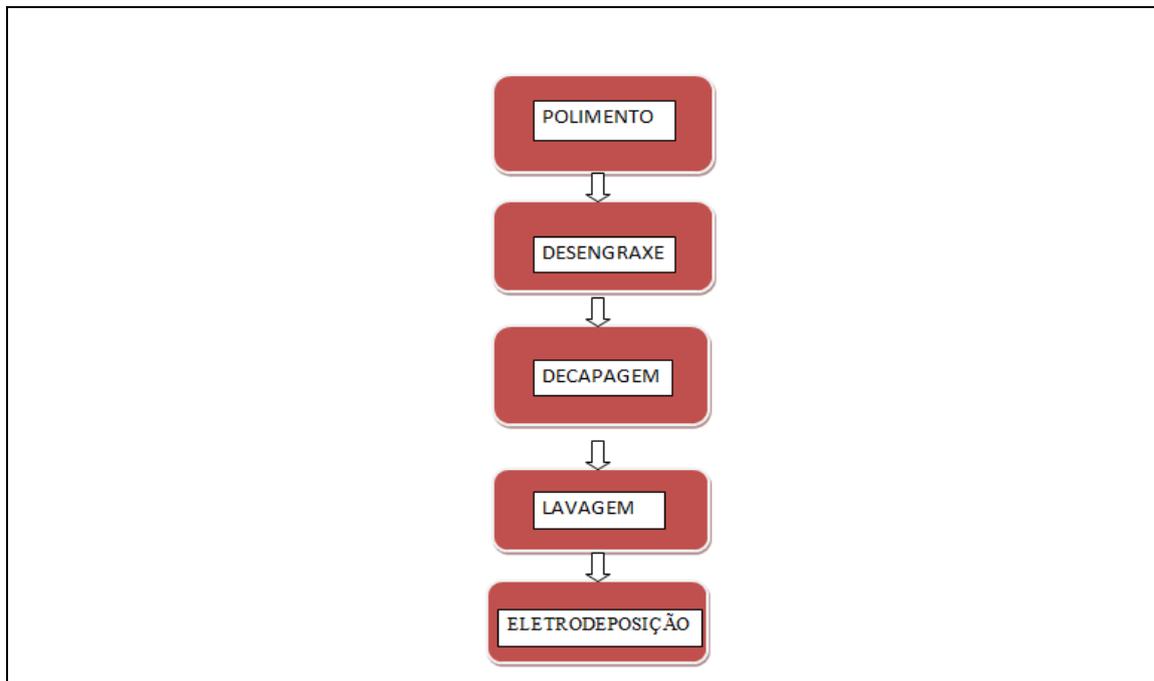
Para que se tenha uma boa qualidade na peça que se deseja obter o processo galvânico deve passar por pelo menos quatro etapas importantíssimas.

Primeiramente as peças devem sofrer um polimento, feito por politrizes ou através de jatos abrasivos. Este polimento tem a finalidade de promover a peça uma superfície mais lisa possível, sob o ponto de vista macroscópico. Quanto mais lisa estiver a peça menor será o número de fissuras, poros ou frisos, diminuindo desta forma a possibilidade de acumulação de íons que possa ficar retido e que provoquem oxidação das peças em alguns pontos. Também este polimento evitará o acúmulo de óleos ou graxas que prejudicam o perfeito contato elétrico da peça.

Uma segunda etapa é o desengraxe das peças com a finalidade de remover materiais gordurosos. Este desengraxamento pode ser feito utilizando: com solventes orgânicos, com soluções alcalinas, emulsionantes, e eletrólitos. Antes da deposição, a peça também passa por um processo de decapagem. A decapagem é uma operação que se destina a obter uma superfície metalicamente limpa, isto é, isenta de impurezas e óxidos, tendo desta forma, a finalidade de remover a casca de fundição ou laminação, camadas de óxido, ferrugem, através de soluções ácidas apropriadas. A remoção de camadas oxidantes em cobre e suas ligas, através de misturas ácidas concentradas, constituídas de ácidos nítrico e sulfúrico, dá-se o nome de queima. Em alguns processos as peças são mergulhadas em solução alcalina e depois em água novamente. Somente após todo este pré-tratamento é que a peça vai passar

pela deposição propriamente dita. A figura 3 apresenta um fluxograma simplificado das etapas de preparo e execução da eletrodeposição.

Figura 3 - Fluxograma do processo de galvanização eletrodeposição.



Fonte: Autor, 2015.

Uma vez preparada a superfície, a peça estará apta a receber a camada de revestimento, cujo metal a galvanizar irá depender das características necessárias a sua futura utilização.

Diversos tipos de banho têm sido utilizados pelas indústrias de revestimento galvânico. A seguir estão destacados os banhos mais utilizados pelas indústrias.

Banho de cromo

O processo de cromagem sempre foi muito utilizado com propósitos decorativos. Entretanto, com o desenvolvimento da eletrodeposição foram sendo descobertas as excelentes propriedades mecânicas do cromo, tais como dureza e resistência ao desgaste.

Como eletrólito para a cromeação galvânica, usa-se uma solução aquosa de trióxido de cromo (CrO_3 - anidrido de ácido crômico). A concentração do eletrólito deve ser de 300 a 400 g de CrO_3/L .

Banho de níquel

Niquelação tem por finalidade principal preparar a peça para posterior cromeação.

Os eletrólitos de níquel podem ser ácidos ou alcalinos e os mais importantes na galvanoplastia são:

- Sulfato de Níquel ($\text{NiSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$); trabalha-se com concentrações de ordem de 300 g/L de sulfato de níquel e, geralmente, contem também cloreto de níquel e ácido bórico.
- Cloreto de Níquel ($\text{NiCl}, 6\text{H}_2\text{O}$); apresenta concentrações entre 200 e 300 g/L de cloreto de níquel, além de conter ácido bórico e, eventualmente, sulfato de níquel.
- Sulfamato de Níquel ($\text{Ni}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$); usam-se concentrações entre 350 e 450 g/L de sulfamato de níquel, mais ácido bórico e cloreto de níquel.
- Eletrólitos a partir de soluções amoniacais; utilizam os mesmos sais anteriores, somente que as formulações usam sais de amônia e o banho eletrolítico é alcalino.

Banho de zinco

O zinco tem sido muito utilizado com a finalidade de proteção contra a corrosão. Peças de aparelhos eletrônicos sofrem um processo de zincagem para terem uma maior durabilidade. O zinco promove um filme protetor que se forma em contato com a atmosfera. Entretanto, ele pode ser utilizado como fins decorativos, sendo mais econômico do que as camadas de níquel-cromo.

Os eletrólitos de zinco podem ser ácidos ou alcalinos, e os principais são:

- Eletrólitos sulfúricos.

São usados de preferência para a zincagem lisa de peças pouco perfiladas, sobretudo para a zincagem de arames e fitas. Eles contêm sulfato de zinco como portador de teor metálico (com teores de 300 a 400 g/L de sulfato), sais condutores sob a forma de cloreto de zinco, sulfato alcalino ou de amônia ou cloreto alcalino e, como solução tampão, acetatos, ácido bórico e sais de alumínio.

- Eletrólitos de cloretos.

Os eletrólitos de cloretos necessitam de tensões mais baixas e, portanto, menores custos operacionais e de investimento. Na sua formulação encontram-se cloretos de zinco, sódio e alumínio em teores de 150 a 300 g/L no total.

- Eletrólitos Cianídricos

São conhecidos pela excelente capacidade dispersiva. Na sua formulação são utilizados óxidos ou cianeto de zinco como portadores do metal, cianeto de sódio como agente complexante, bem como hidróxido de sódio como sal condutor e complexante.

Banho de cádmio

As camadas de cádmio são depositadas principalmente para a resistência técnica à corrosão. Entretanto, o cádmio perdeu o lugar para a zincagem, devido ao seu alto preço no mercado. As camadas de cádmio se impuseram em certas aplicações que tinha vantagens sobre o zinco, como na indústria elétrica, devido a sua melhor soldagem e resistência ao contato, bem como em situações em que só se pode depositar camadas pouco espessas.

Os eletrólitos de cádmio mais importantes são cianídricos, e são obtidos através da dissolução de óxido ou cianeto de cádmio em cianeto de sódio, formando o complexo de cianeto de sódio - cádmio - $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$.

Banho de cobre

O cobre é um metal resistente à água, soluções salinas e ácidos, desde que estes não contenham oxigênio dissolvido. As camadas obtidas a partir de eletrólitos de cobre são depositadas para as mais diversas finalidades como, por exemplo, para a indústria automobilística, doméstica e de escritório. Elementos de construção da eletrotécnica, peças de adorno e outros são cobreados por motivos técnicos ou estéticos. A cobreação achou nos circuitos impressos um novo e amplo campo de aplicação.

Os eletrólitos de cobre são geralmente cianídricos e sulfúricos. Para a deposição sobre peças de chumbo, níquel ou do próprio cobre são utilizados eletrólitos ácido. Entretanto, para peças de ferro alumínio e zinco, há necessidade de se realizar uma pre-cobreação com um eletrólito cianídrico, após o qual poderão ser obtidas camadas espessas de cobre. Os mais importantes eletrólitos de cobre são:

- Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); trabalha-se com concentrações de 150 a 250 g/L de sulfato de cobre, e há necessidade de se adicionar aditivos como ácido sulfúrico, tiouréia e umectantes.
- Fluorborato de cobre [$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$]; as concentrações de trabalho variam desde 220 até 450 g/l e os aditivos são o ácido borofluorídrico e ácido bórico.
- Cianeto de cobre (CuCN); concentrações de 25 a 80 g/L são normais para este eletrólito que necessita ainda dos seguintes aditivos: cianeto de sódio, carbonato de sódica e tartarato de sódio e potássio.

2.2. ADSORÇÃO

2.2.1. DEFINIÇÕES SOBRE ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno de transferência de massa que ocorre quando moléculas que estão em um fluido aderem a uma superfície de um sólido. As partículas que ficam aderidas são chamadas de adsorbato enquanto que os sólidos onde as moléculas são aderidas são chamados de adsorventes. Esta transferência de massa ocorre porque as forças de atração do adsorvente pelo adsorbato são maiores que as forças de coesão existente entre as moléculas no estado líquido.

Por se tratar de um fenômeno de superfície, a adsorção sofre influência de alguns fatores como temperatura, tamanho da partícula do adsorvente, pressão, pH, força iônica, velocidade de agitação, entre outras (RUTHVEN, 1984).

Consideram-se dois tipos de adsorção como físico ou químico. A diferença entre estes dois tipos está na força de atração existente entre o adsorvente e o adsorbato.

A adsorção física é caracterizada por baixo calor de adsorção. As interações entre o adsorbato e o adsorvente são regidas por forças de Van der Waals. Isto torna o processo reversível visto que as moléculas adsorvidas podem ser desprendidas sem nenhuma alteração em suas estruturas quando desorvidas.

Os locais onde ocorre a adsorção no adsorvente são chamados de sítios de adsorção. Estes sítios podem ser carregados com carga positiva, com carga negativa ou sem carga, ou seja, sítios neutros. Quando são carregados com algum tipo de carga é porque existem elementos na estrutura do adsorvente que possuem valências livres. Quando o adsorbato chega à superfície do adsorvente ocorrer a formação de ligações químicas entre as valências livres do adsorvente e do adsorbato. Quando isto ocorrer o processo é denominado de quimiossorção. A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química

se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução.

2.2.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são curvas que descrevem quantitativamente a distribuição de equilíbrio de um soluto entre as duas fases envolvidas em várias concentrações a uma temperatura constante. Tal curva é de fundamental importância para descrever e modelar o processo de adsorção. Muitos modelos matemáticos têm sido usados para estudar o comportamento das isotermas de adsorção. O que se tem buscado é que estes modelos mostrem uma simplicidade associada a uma boa aplicabilidade (MALEK & FAROOQ, 1996).

Isotermas de adsorção nos mostram parâmetros que expressam as propriedades de superfície dos adsorventes bem como a afinidade dos mesmos pelo adsorbato. Para validar e entender os dados experimentais são utilizados modelos matemáticos com o objetivo de descrever quantitativamente o grau de extensão da adsorção pelo adsorvente.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin têm sido muito utilizados em processos de adsorção de metais (DADA *et al.*, 2012; ANASTOPOULOS *et al.*, 2013, ANWAR *et al.*, 2010)

2.2.3. MODELO DE LANGMUIR

O modelo mais simples foi desenvolvido por LANGMUIR (1918) e é o mais utilizado para descrever fenômenos de adsorção. Tal modelo parte de pressupostos de idealidade do sistema. Este considera as seguintes hipóteses:

- Adsorção ocorre em monocamada;
- Todos os sítios são equivalentes e a adsorção é uniforme;

- A adsorção de uma espécie num sitio desocupado independe dos sítios vizinhos ocupados;

O modelo de Langmuir considera que toda a superfície do adsorvente apresenta-se de forma bastante homogênea e que não há interações entre as espécies adsorvidas além de que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo soluto (BĂLEANU 2012). A equação 01 representa o modelo de Langmuir:

$$Q = \frac{q_{\text{máx}}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 01$$

Onde Q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg.g^{-1}), C_e a concentração da espécie no equilíbrio, $q_{\text{máx}}$ e K_L são constantes. K_L (L.mg^{-1}) é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto; $q_{\text{máx}}$ é a constante que representa capacidade máxima de adsorção do adsorvente.

A partir dos dados experimentais é possível calcular os parâmetros K_L e $q_{\text{máx}}$ empregando tanto métodos de regressão linear como o não linear.

Para que se possa usar o método de regressão linear é necessário que os modelos possam ser apresentados a partir de equações lineares. O modelo de Langmuir pode ser linearizado de algumas formas diferentes (NETO, 2012).

A forma linear utilizada neste trabalho está mostrada na equação 02

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}} C_e + \frac{1}{q_{\text{max}} K_L} \quad 02$$

A partir da reta gerada, são obtidos os valores do coeficiente angular (a) e do coeficiente linear (b).

O valor de q_{max} é obtido pelo cálculo de $(1/a)$ e o valor de K_L a partir do cálculo de (a/b) .

HO e MCKAY (1998) demonstraram que os modelos não lineares estão sujeitos a erros menores que os modelos lineares. Para que se possam utilizar

as equações em modelos não lineares é necessário que atribua uma função erro para avaliar o ajuste da isoterma aos dados experimentais. Ho e McKay apresentam cinco funções erros que podem ser usadas na otimização dos valores de parâmetros a partir de equações não lineares. As funções erros apresentadas por Ho e McKay foram: soma dos quadrados dos erros (ERRSQ), função erro fracionário híbrido (HYBRD), desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD), erro relativo médio (ARE) e soma dos erros absolutos (EABS).

As equações para cada função erro apresentada por Ho e McKay são:

$$\text{ERRSQ} = \sum_{i=1}^p (q_e - q_{cal})^2 \quad 03$$

$$\text{HYBRD} = \sum_{i=1}^p \frac{(q_e - q_{cal})^2}{q_e} \quad 04$$

$$\text{MPSD} = \sum_{i=1}^p \left(\frac{q_e - q_{cal}}{q_e} \right)^2 \quad 05$$

$$\text{ARE} = \sum_{i=1}^p \left| \frac{q_e - q_{cal}}{q_e} \right| \quad 06$$

$$\text{EABS} = \sum_{i=1}^p |q_e - q_{cal}| \quad 07$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção experimental no equilíbrio e q_{cal} é a capacidade de adsorção calculada pelo modelo.

Para usar o modelo de Langmuir a partir de regressões não lineares precisamos usar ferramentas matemáticas que possam realizar o cálculo a partir das equações modelo sem a necessidade de linearização.

Para resolução de equações não lineares utilizam-se “softwares” que possam realizar estes cálculos a partir de condições preestabelecidas.

O programa Excel realiza cálculos a partir de equações não lineares utilizando a ferramenta (SOLVER).

O SOLVER trabalha com teste de hipóteses. Este recurso nos permite encontrar um valor ideal (máximo ou mínimo) para uma fórmula em uma célula, chamada célula de objetivo, correlacionada a outras células chamadas de células de restrições. A estes dois conjuntos de células, objetivo e restrições, são feitas correlações intrínsecas com outro grupo de células, chamadas variáveis de decisão. O SOLVER ajusta os valores nas células variáveis de

decisão para satisfazer aos limites sobre células de restrição e produzir o resultado que se deseja para a célula objetiva.

Muitos trabalhos demonstram que o modelo de Langmuir representa de forma satisfatória os dados teóricos quando comparado aos experimentais. Quando isto ocorre postula-se que a adsorção ocorreu com formação de uma monocamada e que a superfície do material adsorvente é homogênea de modo a satisfazer a condição de que as energias de adsorção são idênticas para todo e qualquer sítio de adsorção. Por outro lado quando o modelo não se ajusta de forma satisfatória aos dados experimentais considera-se que deva existir uma heterogeneidade da superfície do adsorvente.

Os parâmetros $K_L(\text{L.mg}^{-1})$ e $q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$ dependem do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho do adsorvente. O parâmetro q_{max} (limite de saturação) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L (constante de Langmuir) com as forças de interação entre adsorbato e adsorvente. Quanto maior o valor de K_L melhor o desempenho do material adsorvente.

2.2.4. MODELOS DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica, aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade na sua superfície. Segundo SUZUKI (1990), não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação. A equação não linear é dada pela equação 08.

$$q = K_f \cdot (C_e)^{1/n} \quad 08$$

A sua forma linearizada assume a seguinte forma (equação 09):

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad 09$$

Os parâmetros K_f e n são a constante de Freundlich e o coeficiente de afinidade, respectivamente. Na forma linear podem ser determinado através dos coeficientes linear e angular respectivamente. As derivações dos parâmetros (K_F e n) de Freundlich foram estudadas por SPOSITO (1980), que

observou uma relação qualitativa entre o parâmetro n e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides dos solos. De acordo com o autor, quando $n=1$, todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Entretanto, quando $n > 1$, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção. Quanto maior o valor de n , maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

A constante K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e n indica se o processo é ou não favorável, valores de n no intervalo de 1 a 10 são indicativos de condições favoráveis do processo de adsorção. Quando n assume valor negativo indica que o solvente tem mais afinidade pelo adsorvente que o adsorbato. Valores de n entre 0 e 1 indicam que a adsorção não é favorável.

2.2.5. MODELOS DE TEMKIN

A isoterma de Temkin baseia-se no fato do calor de adsorção ou termo de afinidade do íon pela superfície adsorvente decrescer, linearmente, com o aumento do recobrimento da superfície adsorvente (PURSELL *et al.*, 2012). Deste modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente (MASEL 1996). Assim sendo:

$$q = B \ln(K_T C_e) \quad 10$$

Onde K_T (L/mg) é a constante de isoterma de Temkin, B pode ser descrito com sendo $\frac{RT}{b}$, onde R (J/K) é a constante dos gases, T (K) a temperatura absoluta e b a constante relacionada com o calor de adsorção dada em KJ/mol.

A forma linearizada da equação 10 é representado pela equação 11:

$$q = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad 11$$

2.2.6. EQUILÍBRIO MULTIELEMENTAR

Em sistemas com mais de um componente, deve-se levar em consideração os efeitos competitivos entre as espécies envolvidas. Muitos modelos podem ser usados com a finalidade de explicar os processos de adsorção em sistemas multicomponentes.

Um dos modelos que estuda os processos de adsorção em sistemas multicomponentes é o modelo de Langmuir estendido. A equação de Langmuir estendida assume a forma apresentada na equação 12.

$$q_{e,i} = \frac{Q_{max}K_iC_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_jC_j} \quad 12$$

Onde $q_{e,i}$ é a capacidade de adsorção no equilíbrio de um determinado adsorbato (i) em (mg.g^{-1}) nos sistemas multielementares. Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção nos sistemas monoelementares (mg.g^{-1}), K_i é a constante de Langmuir para o adsorbato (i) nos sistemas monoelementares, C_i é a concentração de equilíbrio do adsorbato no sistema multielementar. K_j é o valor da constante de Langmuir das demais espécies em sistemas monoelementares e C_j é a concentração de equilíbrio das demais espécies presentes na solução nos sistemas multielementares. (SOUSA, 2007).

2.3. MODELOS CINÉTICOS

O estudo cinético é de fundamental importância para a construção de projetos de sistemas de adsorção. Tais estudos propõem elucidar os mecanismos envolvidos nos processos adsorptivos. Parâmetros como tempo de equilíbrio, taxa de adsorção inicial, taxas de dessorção, são importantes quando se pretende definir as melhores condições de operação dos reatores. Além disso, tais parâmetros permitem otimizar o tempo de operação e por consequência minimizar os custos operacionais.

Os modelos cinéticos utilizados neste trabalho foram as equações de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1998), equação 13, e a equação de Elovich, equação 14, proposta por ROGINSKY e ZELDOVICH (1934). As equações lineares destes dois modelos estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Modelos teóricos de Ho e Elovich para estudo cinético de equilíbrio de adsorção.

MODELO TEÓRICO	EQUAÇÕES	REFERÊNCIAS
Modelo de pseudo-segunda ordem de Ho	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (13) \text{ Forma não linear}$ $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14) \text{ Forma linear}$	HO e McKAY, (1999)
Equação de Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (15) \text{ Forma não linear}$ $q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha/\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (16) \text{ Forma linear}$	ROGINSKY E ZELDOVICH, (1934)

Fonte: Neto, 2012.

Onde

para a equação de Ho

K_2 - constante de velocidade;

q_e - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de adsorvente (mg/g) no tempo de equilíbrio;

q_t - a quantidade de metal sorvido por quantidade de adsorvente utilizada no tempo t;

t = tempo.

E para equação de Elovich

α - é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

β - constante de dessorção (mg.g^{-1});

t = tempo.

2.3.1. MODELOS DE DIFUSÃO

2.3.1.1. MODELO DE WEBBER – MORRIS

A equação WEBER E MORRIS (1963), equação 17, pretende mostrar se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade. Para isso faz-se um estudo do comportamento da quantidade de adsorbato removido em função da raiz quadrada do tempo. A equação de Weber-Morri apresenta a constante de difusão intrapartícula (k_{di}) e o coeficiente linear C que representa a espessura do filme. (SENGIL *et al.*, 2009).

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C \quad 17$$

onde q_t é a quantidade de do adsorbato adsorvida (mg g^{-1}), t (min) é o tempo de agitação.

De acordo com a equação de Weber-Morris, os valores de k_{di} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) e C podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$, respectivamente. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (NETO, 2012).

Uma vez determinado a constante de difusão k_{id} é possível determinar o coeficiente de difusão D ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$) através da equação 18.

$$k_{id} = \left(\frac{3q_e}{d}\right) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad 18$$

onde:

k_{id} - constante de difusão;

q_e - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de adsorvente (mg.g^{-1}) no tempo de equilíbrio;

D – coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)

d = diâmetro médio das partículas (cm)

2.3.1.2. MODELO DE DIFUSÃO DE BOYD

Outro modelo de difusão utilizado neste trabalho foi o modelo de Boyd. Este modelo corrobora com o modelo de WEBER-MORRI (1947), na elucidação dos mecanismos difusivos predominantes nos processo de adsorção. Se a difusão no interior dos poros é a etapa limitante do processo de adsorção então o resultado pode ser expresso como:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-\pi^2 Bt) \quad 19$$

Onde B é uma constante, e F é a obtido pela equação 20

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad 20$$

O valor de Bt é determinado a partir da combinação das duas equações abaixo desenvolvidas por REICHENBERG (1953):

$$\text{Para } F > 0,85 \quad Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad 21$$

$$F < 0,85 \quad Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\left(\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3} \right) \right)} \right)^2 \quad 22$$

O termo B_t é calculado para cada valor de F , e, em seguida, os valores resultantes de B_t são traçados contra t (gráfico de Boyd). Se o gráfico gerar uma reta que atravessa a origem é possível concluir que o processo de difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção para a faixa de tempo especificada. A inclinação é igual a constante de B (constante de Boyd). O coeficiente de difusão D ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) está relacionado a constante de Boyd através da equação 23.

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2} \quad 23$$

Onde

D – coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)

d = diâmetro médio das partículas (cm)

B = constante de Boyd

2.4. PROCESSOS DE FLOTAÇÃO E COAGULAÇÃO

2.4.1. FLOTAÇÃO

Um dos métodos de separação de misturas mais simples é o de flotação. Além de simples este método é muito versátil e eficiente na separação de substância de interesse, pois permite o tratamento de grandes volumes de líquidos produzindo uma quantidade de um concentrado do material que se deseja separar.

A separação por flotação é realizada com a adição de bolhas finas de ar à fase líquida que provocam a ascensão de partículas para a superfície e o método mais usado para este fim, é o por ar dissolvido (FAD).

2.4.2. COAGULAÇÃO

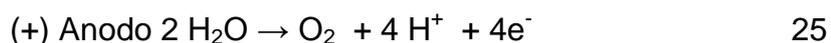
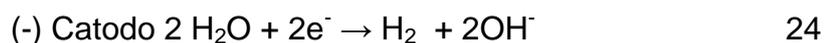
No processo de coagulação, utilizam-se a adição de substâncias químicas com a finalidade de neutralizar as partículas menores e aglutiná-las em partículas coloidais de maiores dimensões (maior volume e maior peso). Estes agentes químicos adicionados eliminam a carga eletrostática negativa da superfície das partículas diminuindo a repulsão entre elas. Estas partículas, ao serem agitadas rapidamente por meio mecânico, acabam se aglutinando formando partículas maiores de fácil separação. Os coagulantes mais comuns são os sais de ferro e de alumínio que permitem a formação de flocos através da precipitação conjunta do hidróxido metálico com as impurezas por ele neutralizadas.

2.4.3 ELETROFLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO

2.4.4. ELETROFLOTAÇÃO

No processo de eletroflotação a agregação e suspensão das partículas (coloides) ocorrem através do contato com as bolhas de oxigênio e hidrogênio formados pela quebra da molécula da água. A maior vantagem desta técnica é a formação das bolhas de gás *in situ*. O tamanho destas bolhas formadas é bem inferior àquelas utilizadas por processo FAD. As bolhas de gás formadas por este processo apresentam tamanhos menores que 0,01mm, (VENKATACHALAM *et al.*, 1992). Estas bolhas quando se desprendem dos eletrodos tendem a subir para superfície do líquido. Em contato com as partículas em suspensão acabam levando-as até a superfície promovendo desta forma a separação dos poluentes do meio líquido, provocando, já nesta fase, uma clarificação do líquido tratado.

As reações eletroquímicas que se passam nos eletrodos são:



Os dois gases formados nas superfícies dos eletrodos podem ter um papel maior do que simples carreadores de material em suspensão. O oxigênio gerado no anodo por ser um agente oxidante pode atuar na degradação de

eventuais moléculas orgânicas resistentes. Já o hidrogênio formado no catodo pode ser utilizado como redutor sobre moléculas orgânicas.

Quando se faz a variação da densidade de corrente permiti-se que ocorra uma produção maior ou menor da quantidade de microbolhas. Tais microbolhas atuam sobre as partículas hidrofóbicas de forma a proporcionar um aumento significativo no número de colisões entre elas facilitando a aglutinação das mesmas para formação do coloide.

O tipo de material que constitui os eletrodos permite a adaptação do sistema a muitos processos de separação. Quando se usa, por exemplo, eletrodos solúveis, como os de ferro e alumínio formam-se agentes coagulantes *in situ*, promovendo o processo simultâneo de eletrocoagulação.

Uma das maiores vantagens dos processos eletroquímicos consiste no fato do mesmo dispensar a adição de algum produto químico. Além disso, é possível controlar o processo apenas com a variação da densidade de corrente aplicada. As manutenções são bastante simples, pois suas partes são móveis e o processo pode ser facilmente automatizado.

2.4.5. ELETROCOAGULAÇÃO

A eletrocoagulação consiste na dissolução de eletrodos de sacrifício como os de alumínio ou de ferro. Os cátions gerados e adicionados ao meio aquoso promovem uma redução da estabilidade das partículas eletricamente carregadas, assim como contribuem na formação de íons hidróxido e complexos de hidróxido de alumínio/ferro os quais são conhecidos por serem eficientes coagulantes.

2.4.5.1. TIPOS DE ELETRODOS

Dependendo do tipo de eletrodo que se utilize pode-se ter os processos de eletroflotação e eletrocoagulação trabalhando ou não de forma simultânea. Se os eletrodos utilizados são inertes como o de platina, titânio ou grafite os processo de eletrocoagulação praticamente não existem

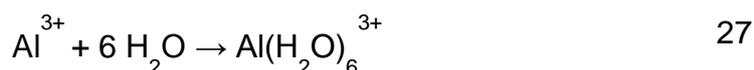
predominando desta forma a eletroflotação pela formação das bolhas de gás. Por outro lado quando utilizou-se eletrodos de alumínio ou de ferro teremos sim a formação de agentes coagulantes *in situ* que provocaram a coagulação de espécies dissolvidas no meio aquoso.

A utilização de eletrodos de alumínio pode produzir mais de uma espécie catiônica monomérica como Al^{3+} e $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ que dependendo do pH podem se transformar em inicialmente em $\text{Al}(\text{OH})_3$ e finalmente polimerizadas para as formas representadas por $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que possui caráter anfótero, ou seja, pode assumir caráter ácido ou básico sob determinadas condições (ECKENFELDER, 1989). De acordo com as seguintes reações químicas:

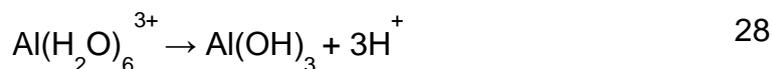
Oxidação do alumínio sólido (reação anódica):



Solvatação do cátion formado:



Formação do agente coagulante:



Reações secundárias:

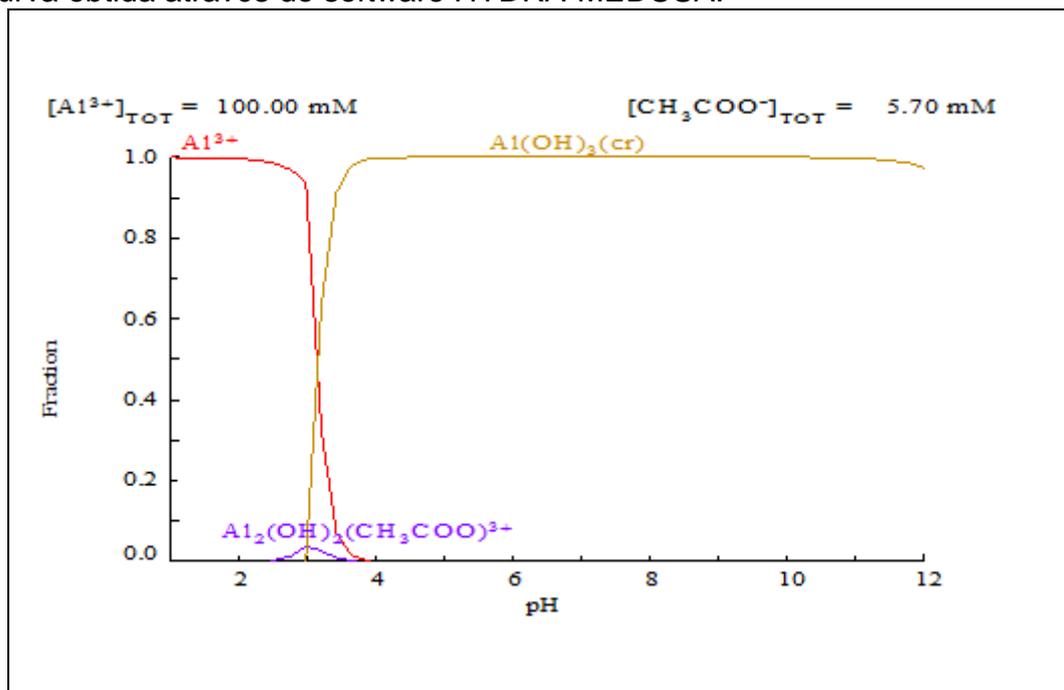


Pode-se observar através das reações acima citadas que vários complexos de alumínio podem ser formados. A presença desses complexos em solução aquosa confere uma característica gelatinosa ao meio. Estes complexos gerados atuam na remoção dos contaminantes, devido à capacidade que os mesmos têm de adsorverem partículas.

Para visualizarmos as possibilidades das formações de complexos com o alumínio pode-se fazer uso do diagrama de especiação do íon Al^{3+} em função do pH.

A figura 4 mostra o diagrama de distribuição de espécies em sistemas para o alumínio com tampão ácido acético/acetato.

Figura 4 - Distribuição do Al^{3+} no sistema $\text{Al}/\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{H}^+$ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.



Fonte: Autor, 2015.

Quando utilizou-se eletrodos de ferro ocorrem as seguintes reações:

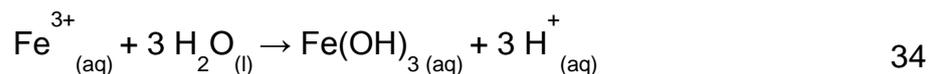
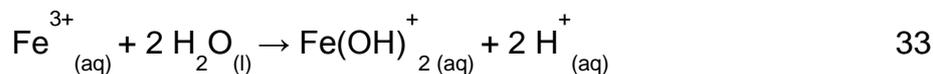
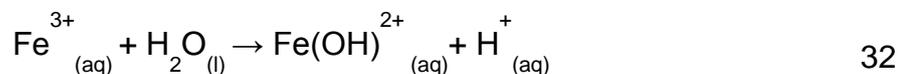
Inicialmente ocorre geração de Fe^{2+} no anodo:



Em seguida, ocorre a hidrólise desses íons em meio alcalino:



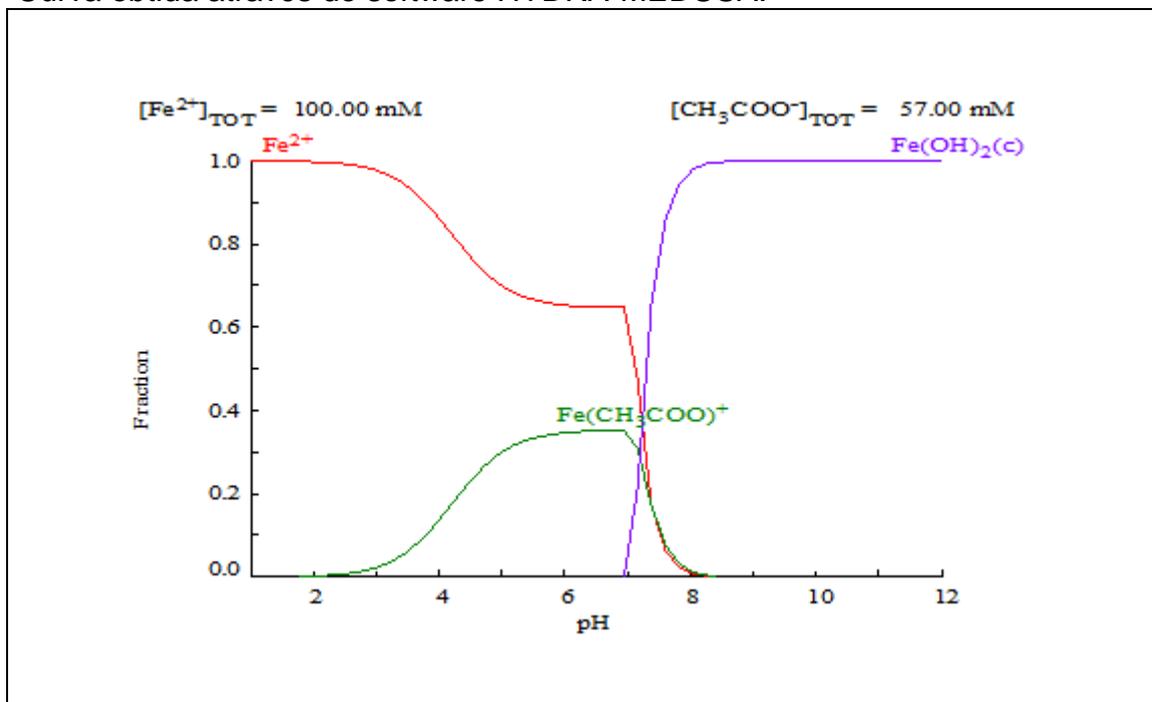
Entretanto os íons Fe^{3+} podem ser formados em meio ácido e na presença de oxigênio. Dependendo do pH da solução, as espécies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ podem estar presentes na solução.



Sob circunstâncias alcalinas, o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e o $\text{Fe}(\text{OH})^{2-}$ estão presentes na solução em maior quantidade. Conseqüentemente, as espécies aniônicas e catiônicas podem ser formadas usando o ferro como eletrodo de sacrifício.

A figura 5 mostra o diagrama de distribuição de espécies para o íon Fe^{2+} em tampão ácido acético-acetato.

Figura 5 - Distribuição do Fe^{2+} no sistema $\text{Al}/\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{H}^+$ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.



Fonte: Autor, 2015.

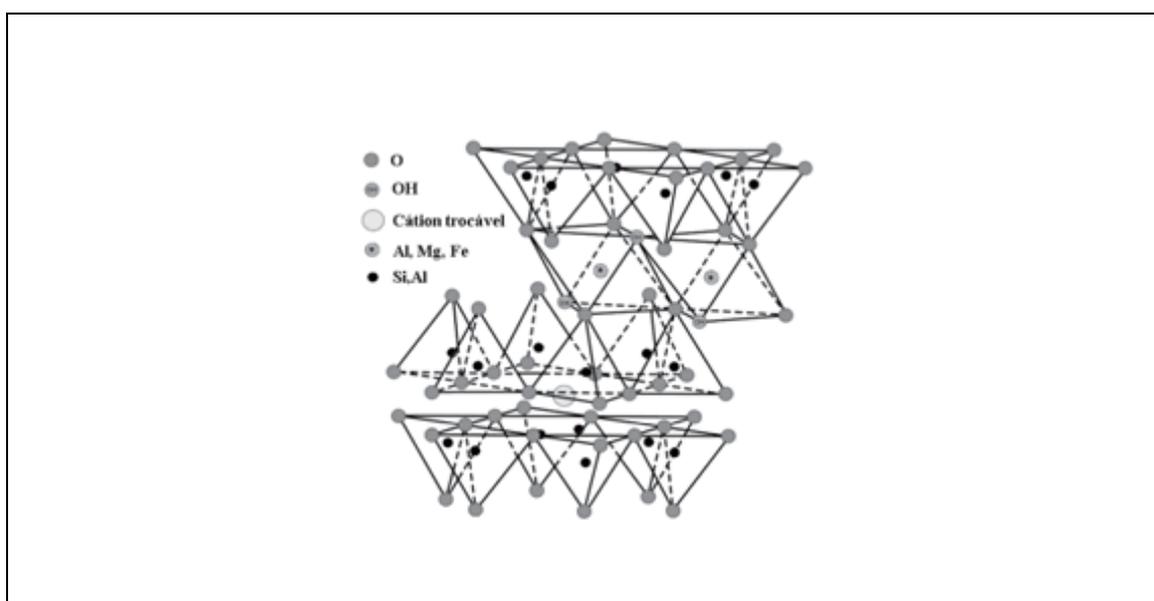
2.5. ADSORVENTES ESTUDADOS

2.5.1. ARGILAS

As argilas são materiais inorgânicos formados principalmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Estes argilominerais são formados por microcristais de silicatos com estruturas em camadas, também denominados filossilicatos (GOMES 1988). A composição química elementar dos argilominerais é constituída dos elementos: oxigênio, silício, alumínio, ferro e potássio. A composição química dos argilominerais influencia diretamente em suas propriedades físicas e mecânicas. Desta forma os argilominerais são agrupados de acordo com semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. Os grupos são: clorita, illita, paligorskita-sepiolita, caulinita e esmectita (COLELHO, 2007).

As esmectitas é o grupo mais comum de argilominerais segundo a AIPEA (*Association Internationale pour L'Étude des Argiles*) são estes: montmorilonita sódica, montmorilonita cálcica, saponita, beidelita, hectorita e sauconita. A estrutura das esmectitas consiste de uma folha octaédrica e duas tetraédricas, sendo denominada do tipo 2:1, (Figura 6). A folha tetraédrica possui um átomo de silício no centro equidistante de quatro oxigênios ou, possivelmente, hidroxilas arranjadas em forma de tetraedro.

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura (2:1) da esmectita.



Fonte: COELHO e SANTOS (2007).

Estes tetraedros são arranjados em uma rede hexagonal repetida horizontalmente para formar a chamada folha tetraédrica de silício. A folha octaédrica é formada de oxigênios e hidroxilas empacotadas ao máximo na qual átomos de alumínio, ferro e magnésio são arranjados em coordenação octaédrica. A ligação entre duas folhas tetraédricas de silício com uma folha octaédrica é dada pelo compartilhamento de oxigênios ou, possivelmente, hidroxilas para formar as lamelas que, empilhadas, fazem a rede cristalina (GRIM 1953). As lamelas são mantidas por forças de van der Waals e a distância entre o plano de uma lamela e o da seguinte é denominado espaçamento interlamelar basal. As moléculas de água e cátions ocupam o espaço entre as lamelas.

Na folha octaédrica dos argilominerais pode existir substituição de Fe^{3+} , Fe^{+2} e Mg^{+2} por Al^{3+} . Pode haver, também, substituição na folha tetraédrica de silício por alumínio. Essas substituições, chamadas isomórficas, geram uma deficiência de cargas positivas balanceada por cátions trocáveis adsorvidos entre as camadas e nas bordas. As cargas negativas geradas pelas substituições isomórficas são cargas permanentes e não são influenciadas pelo pH do meio.

Os argilominerais do grupo das esmectitas possuem a propriedade química importante de poderem fixar cátions presentes em solução de forma reversível. Esta propriedade chama-se capacidade de troca catiônica (CTC) que é definida pela quantidade de cátions retidos por todas as cargas negativas (cargas permanentes) em 100 g de argila em pH 7,0 (MEUNIER, 2005). A CTC é expressa normalmente em miliequimols (mmol) por 100g e no sistema internacional de unidades expressa em centimols por kg (cmol/kg).

A montmorilonita tem a sua deficiência de cargas positivas balanceada pela presença do cátion cálcio ou sódio juntamente com moléculas de água presentes na posição interlamelar. As superfícies das camadas desse argilomineral estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions devido a uma fraca interação entre as diferentes folhas tetraédricas.

As propriedades físicas e químicas dos argilominerais do grupo das esmectitas são controladas basicamente por tamanho de partícula, formato de partícula, substituições na rede cristalina e área superficial. Em relação à sua aplicação, as montmorilonitas possuem propriedades importantes como, por

exemplo, a viscosidade, a tixotropia e a dispersabilidade. Algumas de suas utilizações são: catalisadores na indústria de cimento, agentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de petróleo, aglomerantes na pelletização de minério de ferro e na indústria de tintas e cosméticos (COELHO *et al.*, 2007).

Uma das principais propriedades das argilas é a sua plasticidade. Plasticidade é a propriedade que um sistema rígido possui de deformar-se, sem romper-se, pela aplicação de uma força (tensão) e de reter essa deformação quando a força aplicada é retirada. Se a combinação argila-água não se tornasse adequadamente plástica, não seria possível confeccionar produtos modelados como como tijolos, telhas, vasos, etc. (SANTOS, 1980).

A plasticidade das argilas úmidas é essencialmente resultante das forças de atração entre as partículas lamelares de argilominerais carregadas eletricamente e a ação lubrificante da água que existe entre partículas lamelares.

Outra propriedade é o tamanho dos poros existente nas partículas que formam o argilomineral. A porosidade das partículas que constituem as argilas influencia o tamanho da área superficial específica das argilas. Microporos possuem elevada área superficial (interna) e, quando em elevada quantidade, contribuem expressivamente para aumento da área superficial específica do sólido (GREEG & SING, 1982). A área superficial interna é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento, e com abertura para o exterior. Já a área superficial externa é constituída pela superfície dos meso e macroporos, e aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade (HOWARD & MIDGLEY, 1981).

2.5.2. ARGILAS USADAS NO TRABALHO

As argilas utilizadas neste trabalho, pertencem as três tipos de argila: argilas do grupo das esmectitas ou montmorilonita, argilas do grupo dos caulinitos e argilas do tipo fibrosas.

As argilas do grupo das esmectitas ou montmorilonita caracterizam-se principalmente por apresentarem uma estrutura do tipo T-O-T ou 2:1, duas camadas tetraédricas de Si e uma camada octaédrica de Al, Fe ou Mg unidas entre si por átomos de oxigênio comum a ambas as folhas. Possui 80 % dos cátions trocáveis nas galerias e 20 % nas superfícies laterais. O espaçamento entre as camadas estruturais adjacentes pode variar de 10 Å a 17,5 Å, sendo 12,5 Å quando o cátion intercalado é o Na^+ e 15,5 Å quando o cátion é o Ca^{2+} .

Das argilas usadas neste trabalho pertence a este grupo as argilas: AS, AV, ACCA e AF.

O grupo da caulinita compreende os argilominerais caulinita, haloisita, diquita e nacrita. A estrutura de suas lamelas é do tipo 1:1, apresentam a mesma unidade estrutural. A mistura das espécies polimórficas da caulinita é chamada de caulim, estes argilominerais são formados a partir da decomposição de feldspatos por processos geológicos ou são derivados dos argilominerais do grupo 2:1. A caulinita é um argilomineral dioctaedral, que apresenta alta inércia química (BELVER et al., 2002). Das seis argilas estudadas neste trabalho utilizou-se o caulim como adsorvente.

Dos argilominerais classificados como fibrosos encontra a paligorsquita ou atapulgita.

A paligorsquita é um argilomineral lamelar hidratado de características fibrosas, é um filossilicato 2:1 que apresenta uma estrutura cristalina porosa, na qual é constituída por camada em forma de fitas com duas camadas tetraédricas ligadas por uma camada octaédrica central por meio de oxigênios comuns formando uma estrutura fibrosa (POST e CRAWFORD, 2007). Das cinco posições octaédricas que existe na estrutura da paligorsquita apenas quatro das posições está disponível, conseqüentemente a paligorsquita aparece como sendo um argilomineral intermediário entre dioctaédrico e trioctaédrico. Das seis argilas utilizadas neste trabalho utilizou-se a atapulgita como adsorvente.

2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

2.6.1. BET

Uma das principais características de materiais sólidos com pequena granulometria, como as argilas, é a área superficial das partículas, também conhecida como área superficial específica, definida como a superfície interna presente no material por unidade de massa, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Esta área é expressa em termos do somatório das áreas das superfícies intersticiais de espaços vazios (ou poros). O interesse em aferir os valores das áreas superficiais advém da busca de explicar fenômenos como catálise, transferência de massa e calor. (SVAROVSKY, 1987).

A técnica de BET consiste em avaliar a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 através de superfícies sólidas. A aplicação desta técnica tem sido utilizada para uma ampla faixa de materiais.

A partir da equação desta isoterma o número necessário de moléculas para formar uma monocamada, pode ser avaliado e, como a área ocupada pela molécula é conhecida (ou estimada) pode-se então calcular a área específica do material. Este método também permite uma avaliação da porosidade do material.

A equação que rege a técnica de BET (equação 33) foi formulada levando-se em consideração as seguintes hipóteses:

1. A energia de adsorção é intrínseca a cada espécie gasosa adsorvida, ou seja, para cada molécula de gás adsorvida na superfície do adsorvente, existe uma única e bem definida energia de adsorção.
2. Considera-se que cada molécula adsorvidas pode atuar como sítio único de adsorção para outra molécula de uma nova camada.
3. A camada mais externa de adsorção está em equilíbrio com a fase gasosa apresenta taxas de adsorção e dessorção similares.

$$v = \frac{v_m c p}{(p - p_0)[1 + (c - 1)(p/p_0)]} \quad 35$$

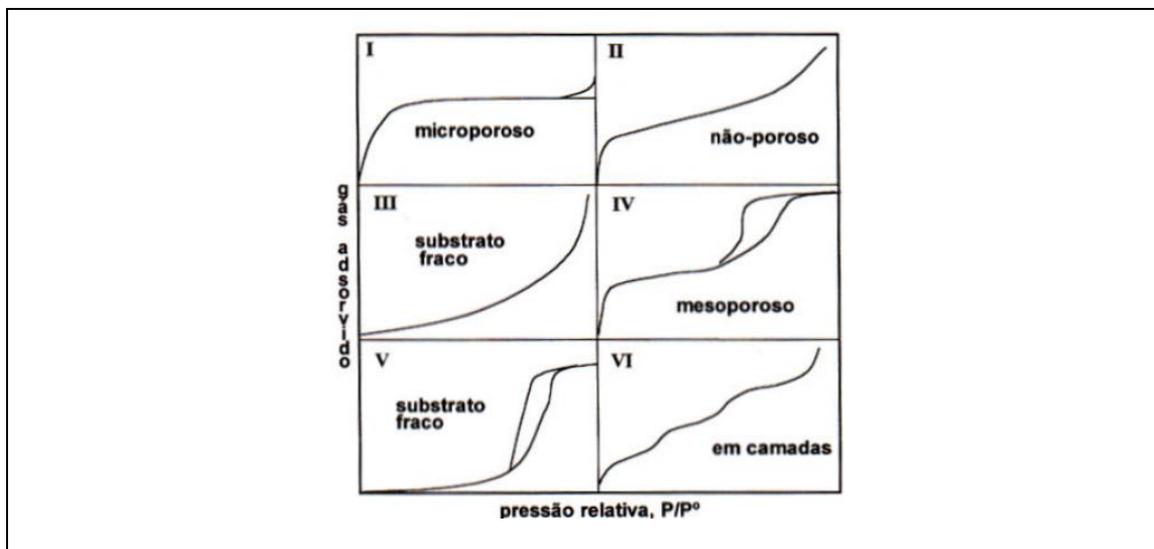
onde:

- v é o volume total de gás adsorvido.
- v_m é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada.
- c é a constante de BET.
- p é a pressão medida no estado de equilíbrio.
- p_0 é a pressão inicial do sistema.

Segundo a IUPAC existem seis tipos de isotermas de adsorção características para BET (figura 7). Para pressões maiores, conforme p se aproxima de p_0 , a isoterma será convexa ao eixo p/p_0 . Para a região de baixa pressão v se torna menor e a curva se torna côncava ao eixo p/p_0 , e para $p \ll p_0$.

As classificações utilizadas para diâmetro de poro definem os materiais como: microporosos, para aqueles que apresentam poros menores que 20 Å; mesoporosos, para aqueles que apresentam tamanho de poros compreendidos entre 20 a 500 Å; e os chamados macroporos incluem materiais com poros maiores que 500 Å. (JUSZCZAK et al., 2002).

Figura 7 – Classificação das isotermas pela IUPAC



Fonte: SCHEER, 2002.

A isoterma do tipo I representa materiais microporosos cuja adsorção ocorre em monocamada. A do tipo II mostra como seria a adsorção sobre um material não poroso. Quando as moléculas do meio têm uma força coesiva

muito forte, isothermas do tipo III e V são esperadas para materiais não porosos e porosos, respectivamente. A isoterma do tipo IV representa uma isoterma com histerese. Já a isoterma do tipo VI, mostra uma adsorção com formação de multicamada (SCHEER, 2002).

2.6.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios-X (XRF) é baseada na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada (JENKINS, 1981).

A análise por fluorescência de raios-X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios-X detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (BOUMANS, 1970, DORTMUND, 1989).

Os raios-X emitidos por tubos de raios-X, ou raios-X ou gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos que constituem, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios-X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X.

Um átomo ao receber uma descarga de raios-X possibilita a entrada de fótons de raios-X que atingem um elétron, este elétron é retirado da camada atômica de menor energia, deixando um vazio. Este vazio é preenchido por um

elétron de maior energia. No processo há liberação de energia (fluorescência) desprendida na forma de um fóton de raios-X.

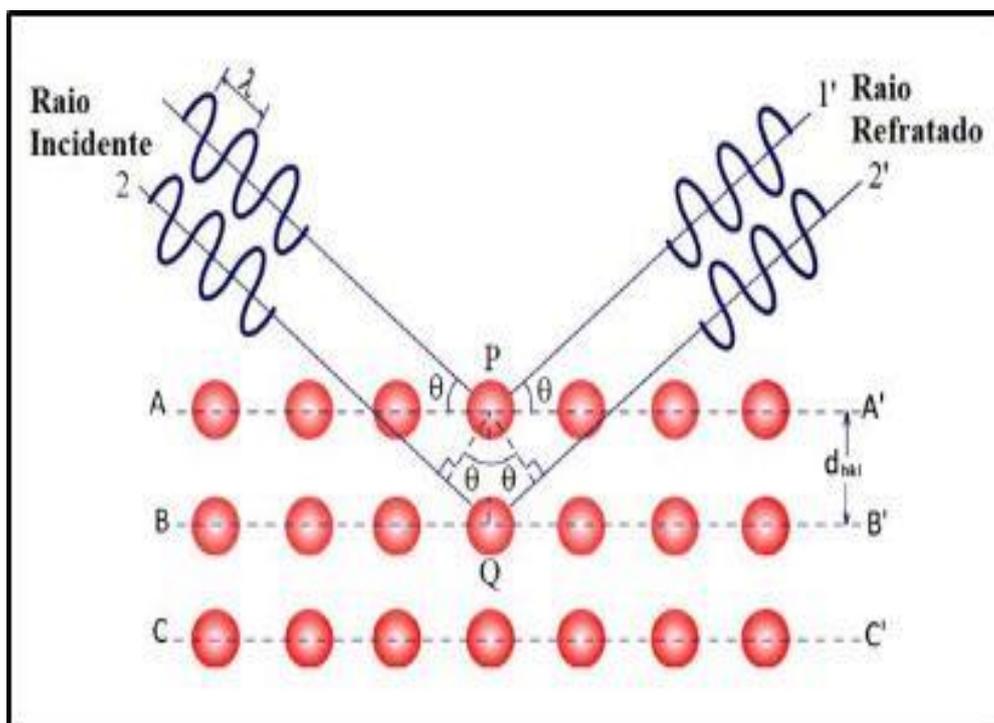
A radiação emitida pela amostra demonstra as características de comprimento de onda dos elementos presentes na amostra. O feixe refletido é guiado em um sistema chamado dispersivo, produzindo espectros de linhas que estão diretamente relacionados com os elementos presentes na amostra.

2.6.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Uma das técnicas de análise estrutural e microestrutural mais empregada para identificar os diferentes materiais é a difração de raios-X.

Os princípios básicos da determinação das estruturas cristalinas são baseados na lei de Bragg que considera o ângulo formado pela direção de incidência dos raios-X e o ângulo do raio difratado como sendo igual a 2θ , sendo a metade deste ângulo o ângulo de Bragg (PREVÉY, 1986)

Figura 8 - Esquema da difração de Bragg



Fonte: Adaptado de PREVÉY (1986).

A lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que as interferências construtivas aconteçam é dada por:

$$n\lambda = d \sin \theta$$

36

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ λ é comprimento de onda do raios-X em Angstrom (\AA), d é distância interplanar, θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente.

Esta equação dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados, em termos do comprimento de onda λ do feixe de raios-X incidente e da distância interplanar dos planos cristalográficos.

Dado que os comprimentos de onda dos raios-X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios-X se choca com um sólido cristalino, podem produzir-se picos de radiação, de diversas intensidades. A análise das intensidades e da posição destes picos permite saber quais são os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como a densidade de átomos ao longo de cada plano cristalino. Como estes parâmetros são características intrínsecas de cada tipo de material, é possível identificar quais os materiais estão presentes nas amostras analisadas.

2.6.4. CTC

Os argilominerais apresentam cátions adsorvidos nas estruturas lamelares que podem substituídos por outros cátions quimicamente semelhantes. Estes cátions são chamados de cátions trocáveis. Um dos cátions que apresenta esta característica é o íon Ca^{2+} que pode ser trocado pelo cátion K^+ e pelo H^+ e vice versa. A capacidade de Troca de Cátions (CTC) vem a ser o número total de cátions que as argilas podem reter e depende diretamente da quantidade de cargas negativas presentes. Quanto maior o número de cargas negativas numa argila maior será a sua capacidade de troca de cátions ou de reter cátions.

2.6.5. POTENCIAL DE CARGA ZERO (PZC)

As cargas das argilas podem ser do tipo permanente, quando originadas de substituição isomórfica ou dependentes do pH do meio (TAN, 1993).

Uma das formas de avaliar as cargas superficiais das argilas é por meio do potencial zeta (ζ), definido como a carga elétrica líquida que se desenvolve no plano que divide a camada de Stern e a camada difusa a um determinado pH (TAN, 1993).

O ponto de carga zero descreve a condição de quando a densidade de carga elétrica sobre uma superfície é zero. Ele é geralmente determinada em função do pH de um eletrólito, ou seja, PZC é o valor de pH no o valor da carga superficial de um sólido é igual a zero.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. PREPARAÇÃO DA ARGILA ORIGINAL

Utilizou-se as seguintes argilominerais: argila verde (AV), argila férrica (AF), atapulgita (AT), argila chocolate cálcica (ACCA), argila sódica (AS) e caulim (CAU).

As seis argilas foram obtidas de indústrias diferentes. As argilas sódica, chocolate cálcica e férrica, foram cedidas pela empresa BENTONISA, localizada no município de Boa Vista no estado da Paraíba. Já as argilas: verde, atapulgita e caulim foram cedidas pela indústria BRASILMINAS, localizada em Guarulhos no estado de São Paulo.

As argilas foram peneiradas e o material foi separado em uma faixa de 140-200 mesh. O tamanho médio das partículas das argilas foi de aproximadamente $8,8 \times 10^{-3}$ cm.

Todas as argilas estudadas foram utilizadas em suas formas brutas.

3.2. ESTUDO EM BATELADA

3.2.1. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA

Para o estudo de equilíbrio utilizou-se uma mesa agitadora orbital com velocidade mantida a 150 rpm. A massa do adsorvente foi de aproximadamente 50 mg em um volume de 25 mL de soluções monoelementares e multielementares dos íons de interesse com concentrações variando de 40 a 300 (mg.g^{-1}). O pH ótimo utilizado, foi 5,5 em tampão acético e tempo de equilíbrio 1h a 28°C. Após o período de agitação o sobrenadante foi filtrado e concentração residual do metal foi determinada por espectroscopia de absorção atômica.

A quantidade de metal adsorvido (mg.g^{-1}) foi determinado a partir das concentrações antes e após o tempo de equilíbrio através da equação 37.

$$q = \frac{(C_{eq} - C_o) \times V}{m} \quad 37$$

Onde C_o e C_e são as respectivas concentrações inicial e final do metal presente na alíquota de solução empregada. Na mesma equação $V(L)$ e $m(g)$ correspondem a alíquota da solução do metal e a massa do adsorvente, respectivamente.

O estudo cinético foi realizado mediante a retirada das amostras do banho de equilíbrio em intervalos de tempo pré-determinado. As soluções utilizadas foram todas monoelementares. A massa do adsorvente foi de aproximadamente 50 mg. O residual dos íons metálicos e a concentração de equilíbrio foi analisada como no estudo de adsorção. A capacidade de adsorção q_t ($mg.g^{-1}$) para um determinado tempo $t(\text{min})$ foi igualmente calculado empregando a equação 38.

$$q_t = \frac{(C_{eq} - C_t) \times V}{m} \quad 38$$

Onde C_t ($mg.L^{-1}$) é a concentração do metal no sobrenadante num determinado tempo $t(\text{min})$.

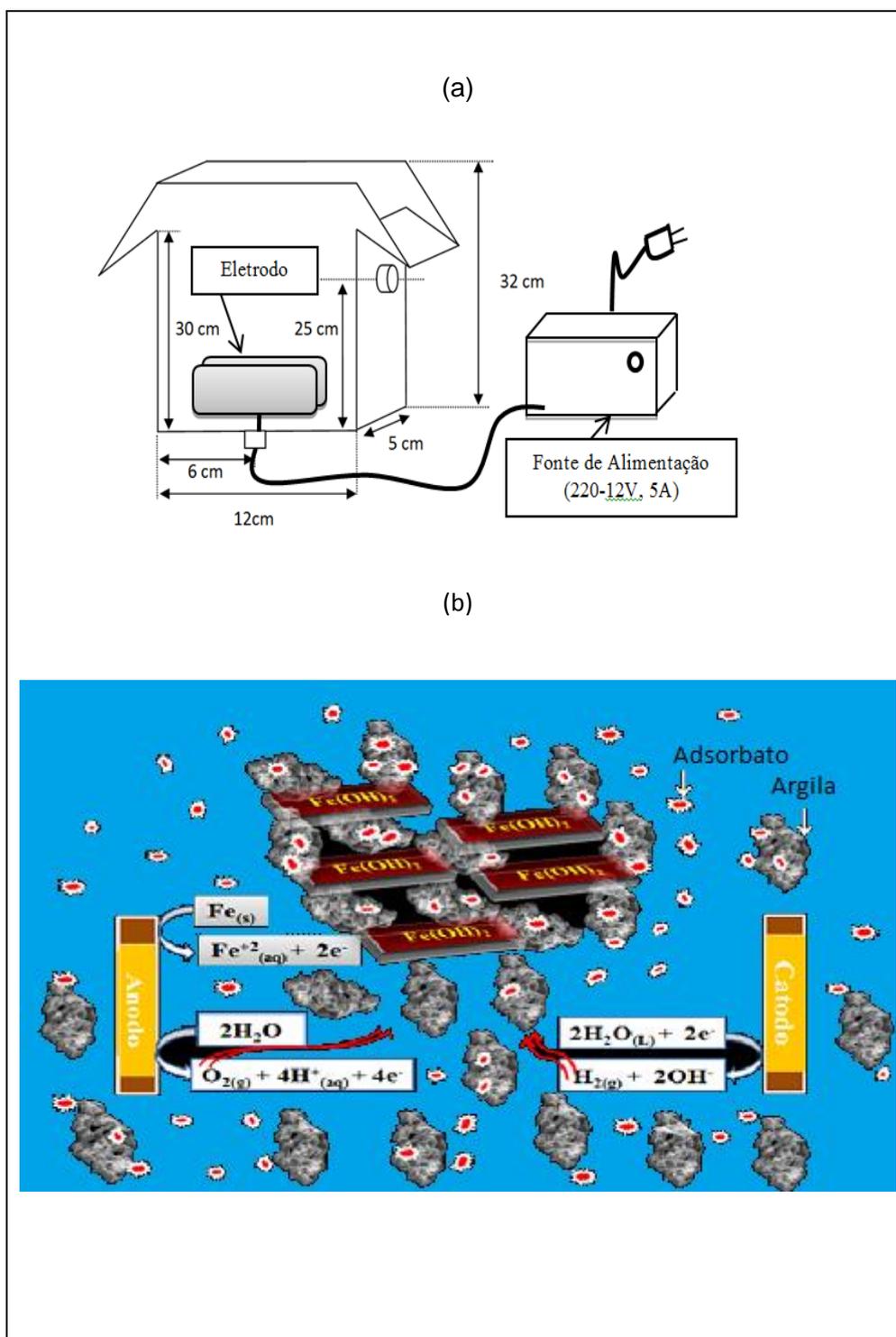
3.3. SISTEMA HÍBRIDO USANDO ADSORÇÃO ELETROFLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO

Para a realização dos experimentos utilizou-se um reator em escala laboratorial construído em acrílico, conforme medidas apresentadas na figura 9(a). O mesmo foi operado em batelada na utilização do sistema híbrido adsorção eletroflotação-coagulação. Os eletrodos utilizados foram os de alumínio, aço carbono (eletrodo de ferro) e aço inoxidável. Todos com as mesmas dimensões: 2 pares com área total de cada um de 50 cm^2 ($10 \times 5 \text{ cm}$). Os mesmos separados por uma distância de 1,5 mm um do outro por braçadeiras inertes para minimizar a perda ôhmica e promover a eletrólise por campo elétrico uniformemente variado. Utilizou-se corrente alternada com densidades de correntes variando conforme os tipos de experimentos, pois as mesmas dependeram diretamente do tipo de eletrodo utilizado e das concentrações dos íons metálicos presentes nas soluções. A fonte retificadora

de corrente elétrica utilizada foi da marca HAYAMA, modelo HY-125™ com voltagem variando de 220-12V/5A.

Para os testes para avaliação das melhores combinações eletrodo/argila utilizou-se uma massa de aproximadamente 3,0 g de cada argila para cada experimento, com um volume de solução de 0,5 L. Para a avaliação do tempo nos sistemas híbridos usando soluções monoelementares os experimentos foram feitos a partir de soluções com concentrações de aproximadamente 300 mg.L⁻¹ nos tempos de 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. Para se avaliar o efeito da concentração inicial nos sistemas híbridos usando soluções monoelementares de cada metal, foram preparadas três concentrações diferentes com valores próximos a 100, 250 e 500 mg.L⁻¹. Para se avaliar os efeitos de competição dos íons metálicos nos processos híbridos adsorção eletroflotação-coagulação foram realizados experimentos com soluções multielementares. As concentrações dos íons metálicos variaram de 40 a 500 mg.L⁻¹. O efluente industrial empregado, neste trabalho, apresentou as seguintes características: 30000 mg.L⁻¹ de Cu(II), 29600 de SO₄⁻² e 234 mg.L⁻¹ de Cl⁻. Não foi detectado a presença dos íons Cd(II), Ni(II) e Pb(II). Este efluente é originário de uma solução deplacante a partir de limpeza das gancheiras utilizadas no processo galvânico. Os testes com o sistema híbrido foram feitos a partir de uma solução diluída com água deionizada a uma concentração de 200 mg.L⁻¹ Cu(II). O pH da solução foi corrigido com a adição de uma solução de NaOH 0,01M até atingir um valor de aproximadamente 3,5.

Figura 9 – (a) Esquema representativo reator utilizado no processo híbrido adsorção eletroflotação-coagulação. (b) esquema representativo dos processos de adsorção, eletroflotação-coagulação.



3.4. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras sintéticas foram preparadas utilizando-se sais dos íons metálicos em solução tampão em pH 5,5. Utilizou-se ácido acético e acetato de sódio para o preparo da solução tampão.

As soluções foram preparadas a partir dos sais de nitrato. Os sais utilizados foram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (VETEC P.A), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC P.A), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VETEC P.A) e PbNO_3 (DINÂMICA P.A).

A amostra industrial foi coletada de uma empresa localizada em Juazeiro do Norte. O material é proveniente do descarte dos banhos após a lavagem das gancheiras por dissolução ácida com ácido sulfúrico. O efluente bruto apresentou uma concentração de $\text{Cu}(\text{II})$ em cerca de 30000 mg.L^{-1} , com as presenças dos ânions SO_4^{-2} (29600 mg.L^{-1}) e Cl^- (234 mg.L^{-1}).

3.4.1. ANÁLISE DAS SOLUÇÕES DOS ÍONS $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Pb}(\text{II})$

As análises das amostras contendo os íons metálico $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Pb}(\text{II})$ foram efetuadas de acordo com os procedimentos recomendados pelo manual do fabricante do equipamento de absorção atômica modelo 933Plus da marca GBC, Austrália.

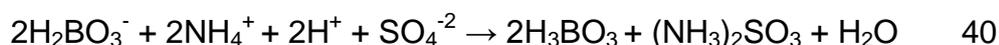
3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

3.5.1. FLUORESCÊNCIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A fluorescência de raios-X (EDX) e a difração de raio-X foram realizadas no laboratório de raio-X do departamento de física da UFC-CE usando os equipamentos: Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (modelo ZMS Mini II, Rigaku) e o difratômetro de pó de raios-X para amostras policristalinas modelo DMAXB fabricado pela Rigaku constituído de um gerador de raios-X com potência máxima de 2kW.

3.5.2. CTC

Para a determinação da CTC das argilas tomou-se uma massa de 0,1g de argila e adicionou-se 0,072 g de cloreto de amônio completando o volume para 15 mL com água destilada. A solução foi mantida em agitação por 20 minutos. Após a agitação a suspensão foi deixada em repouso por 24 horas sendo em seguida centrifugada por 15 minutos a 3000 rpm. Separou-se a fase sólida do sobrenadante lavando-se a mesma três vezes com água destilada para remoção do excesso de acetato de amônio. Fez-se uma suspensão da argila em água destilada e a quantificação do nitrogênio total retido na argila mediante o processo de troca iônica foi realizada através do método de Kjeldahl. Este consiste na volatilização da amônia presente em uma amostra de argila que será capturada em ácido bórico 2% (equação 34) e subsequente titulação com solução de ácido sulfúrico 0,02M com verde de bromocresol como indicador (equação 35). A determinação do nitrogênio total foi realizada em triplicata.



Os valores de NH_4^+ quantificados na solução representam os teores dos íons retidos na estrutura da argila. Os teores expressos na unidade miligrama por litro (mg. L^{-1}) foram convertidos em miliequivalente por grama (meq. g^{-1}) para expressarem o valor da capacidade de troca catiônica. A concentração de amônio encontrada foi usada para o cálculo de capacidade de troca catiônica total da argila (CTC total). O valor do volume titulado foi usado na Equação 36 para o cálculo da CTC.

$$\text{CTC} = \frac{2 \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m} \quad 41$$

Onde:

$M_{\text{ácido}}$ é a molaridade do ácido clorídrico (mmol. L^{-1});

$V_{\text{ácido}}$ é o volume de ácido clorídrico titulado (L);

m é a massa da argila (g).

3.5.3. BET

A análise de área superficial foi determinada por isotermas de adsorção/dessorção em N₂ (isotermas Brunauer, Emmett e Teller - BET) e realizada em porosímetro (marca: QuantaChrome, modelo: NOVA 1200) sendo os dados exportados utilizando o software Autosorb. A preparação das amostras foi realizada por 12 horas sob vácuo à temperatura de 110 °C.

3.5.4. PZC

A análise de PZC foi realizada no laboratório de polímeros do departamento de química da UFC, usando o equipamento ZetaSizer Nano ZS da Malvern, com comprimento de onda do laser de 633 nm e ângulo de detecção de 17° (para potencial) e 173° (para tamanho de partícula).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

4.1.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

O estudo de fluorescência foi realizado para verificarmos quais são os principais constituintes minerais das argilas em estudo. Além disto, foi feito o mesmo estudo com as argilas após os processos de adsorção dos íons metálicos em sistemas multielementares. Os resultados das análises estão apresentados na tabela 2. Podem-se verificar para as seis argilas estudadas antes do processo de adsorção há predominância dos elementos Si e Al na forma de óxidos: SiO_2 e Al_2O_3 . A argila sódica apresenta maior teor de Al_2O_3 que todas as outras enquanto que a atapulgita é que apresenta a menor quantidade de SiO_2 . Observa-se também que na atapulgita existe uma quantidade considerável de cálcio 53,54%. Em um teste feito com ácido clorídrico concentrado verificou-se a presença de carbonato pelo desprendimento de gás carbônico. É provável que a quantidade excessiva de cálcio esteja na forma de carbonato.

A quantidade de SiO_2 é devido a silicatos como as micas e os feldspatos. De acordo com os teores de Al_2O_3 determinados, as argilas são chamadas de sílica-aluminosa segundo as normas da ABNT. Óxidos de titânio e manganês ocorrem em quase todas as argilas, porém, em quantidades baixas, em torno e de 1%.

A ocorrência de cálcio nas argilas sódica, chocolate cálcica, férrica e verde pode ser na forma de cátions trocáveis, visto que os difratogramas destas argilas não evidenciam a presença de calcita, dolomita e a gipsita.

Os teores de MgO são um indício da presença de argilomineral montmorilonítico. A presença de K nas argilas é quase que totalmente devido a feldspato ou cátions trocáveis que são fundamentais para a remoção de íons metálicos, governada pela troca iônica.

Nota-se que a argila chocolate cálcica e a verde apresentam alto teor de Fe_2O_3 , 23,56 % e 20,85%, respectivamente. A quantidade de ferro presente nas argilas determina a sua coloração. Quanto mais ferro estiver presente mais avermelhada tende a ser a argila.

A argila chocolate cálcica apresenta coloração amarronzada. A argila verde também apresenta um alto teor de ferro, que contribui para sua coloração esverdeada.

Apesar de uma quantidade considerável de potássio na argila verde e no caulim este dois argilominerais não apresentaram uma capacidade de troca catiônica tão elevada quando comparada aos demais. Isto sugere que este potássio não está na forma de cátions trocável e sim na composição química do feldspato.

Em geral, a composição química das argilas costuma variar devido a dois fatores principais: as diversas substituições isomórficas nas esmectitas e a presença de impurezas associadas (minerais acessórios).

Os resultados das argilas após o processo de adsorção vêm confirmar a incorporação dos quatro íons metálicos nas seis argilas. Observa-se na argila verde um incremento bastante significativo da quantidade do Pb(II), cerca de 9,59% em declínio da quantidade de silício em cerca de 9,83%. As quantidades dos íons Cd(II), Ni(II), e Cu(II) nesta argila após a adsorção não foram tão acentuadas como a quantidade do íon Pb(II). Deve-se observar que para que as análises sejam feitas, os argilominerais, com as espécies já adsorvidas, foram lavados exaustivamente com água destilada para remover os excessos dos íons em solução. Mesmo com este processo verificou-se a presença dos quatro íons no argilomineral. Os valores demonstram que não há uma correspondência diretamente proporcional com os valores das capacidades de adsorção, obtidos pelos estudos das isotermas de adsorção. Pelo fato dos processos de adsorção poderem ser de natureza física ou química, pode-se supor que o íon Pb(II) apresenta-se mais fortemente ligado ao argilomineral que os demais íons. Isso favorece a sua permanência junto ao argilomineral mesmo após os processos de lavagem com água destilada. Este comportamento do íon Pb(II) em relação aos demais íons se repetiu para quase todas as argilas, exceto na análise da argila férrica que apresentou uma maior quantidade de Cu(II) retida do que os demais íons. O argilomineral caulim não mostrou quantidades significativas dos íons metálicos em sua composição após os processos de adsorção. Os resultados mostram apenas um incremento de 0,122% de Ni(II) e 2,54% de Pb(II), não apresentando resultados para os íons Cu(II) e Cd(II). Pode-se perceber por estes resultados

que as interações entre os íons estudados e o argilomineral caulim não são muito consideráveis. Isto está de acordo com a natureza deste argilomineral que não possui em sua composição química a montmorilonita, responsável por boa parte dos sítios de adsorção. É importante destacar, que de todos os seis argilominerais estudados, a argila sódica foi a que apresentou a maior quantidade dos quatro íons retidos, tanto em termos percentuais, como no somatório das quantidades retidas. A argila sódica apresentou a maior quantidade de Pb(II) retida, 23,72%. Isto se deve ao fato de que esta argila apresenta em sua composição química o mineral montmorilonita que possui muito mais sítios de adsorção negativos que os outros argilominerais encontrados.

Tabela 2 - Composição química dos argilominerais determinadas por fluorescência de Raio- X. (ADS) argilas após a adsorção dos metais em sistema multicomponentes.

Argilomineral	% Si	% Al	% Ca	% Fe	Mg	% K	% Zn	%Cu	%Ni	%Cd	%Pb	% Mn	% Ti
AV	41,73	14,68	6,743	20,85	2,60	10,52	-	-	-	-	-	0,445	1,853
AV/ADS	31,90	12,76	4,728	26,79	-	9,175	-	0,470	0,658	0,558	9,592	0,504	2,332
AT	30,50	4,362	53,54	7,672	-	2,712	-	-	-	-	-	0,322	0,692
AT/ADS	23,58	3,307	46,39	9,548	-	2,528	-	0,326	0,254	-	12,43	0,466	1,061
ACCA	60,54	7,321	3,142	23,56	2,17	0,781	-	-	-	-	-	-	1,412
ACCA/ADS	42,17	6,783	1,770	29,42	2,245	0,783	-	0,549	1,234	0,674	12,72	-	1,657
AS	56,64	20,96	9,805	6,332	-	5,971	0,287	-	-	-	-	-	-
AS/ADS	41,35	14,66	4,876	5,076	-	4,072	0,174	0,824	2,051	1,869	23,72	0,440	0,776
AF	59,16	6,377	5,931	25,27	-	0,740	-	-	-	-	-	0,184	1,819
AF/ADS	38,09	10,06	2,125	21,63	-	0,732	-	10,99	6,512	1,323	6,764	-	1,527
CAU	50,93	18,81	1,487	1,879	-	25,18	-	-	-	0,246	-	-	1,170
CAU/ADS	47,55	17,78	-	2,645	-	26,93	-	-	0,122	-	2,542	-	2,019

Fonte: Autor, 2015.

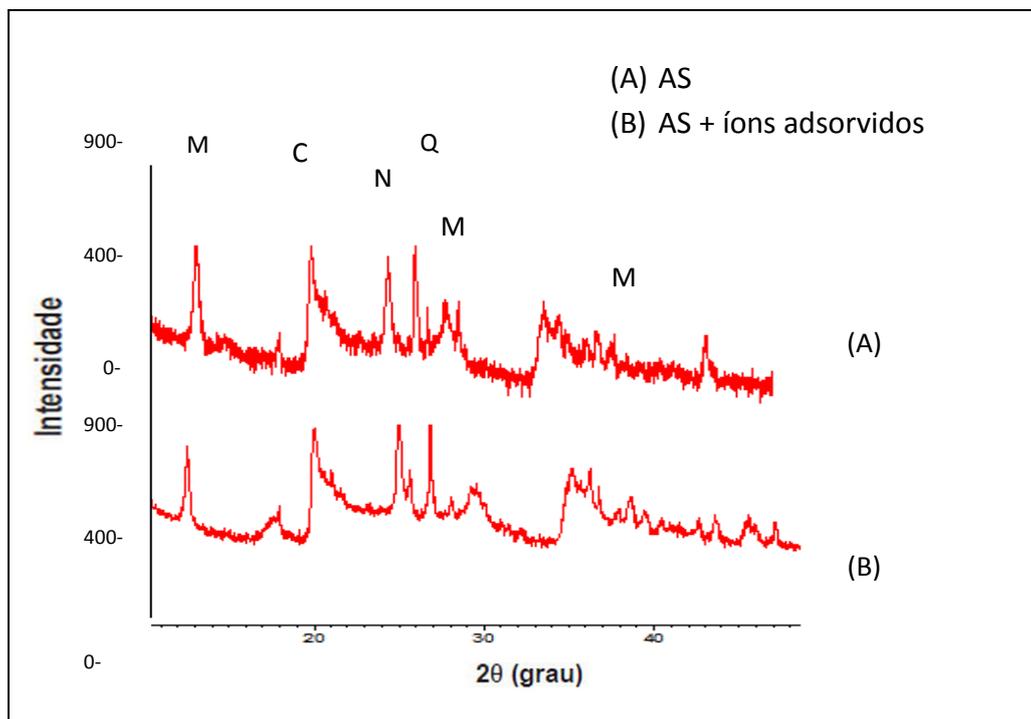
4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas foram obtidos para cada argila a partir de suas formas brutas e comparados com os difratogramas obtidos para as argilas depois da adsorção dos quatro íons em mistura multielementar. Diversos picos são apresentados em todos os difratogramas, todavia com o auxílio de uma análise matemática a partir da ferramenta do software (X'Pert HighScore Plus), observa-se os picos mais relevantes em ordem de escores. Os picos assinalados em cada difratograma são os que mostram maiores escores.

Os difratogramas de raios-X da argila sódica antes e depois da adsorção dos quatro íons metálicos (Figura 10(A)), apresentam características de um material amorfo com picos largos. Isto decorre do fato do argilomineral não ter sofrido nenhum tratamento prévio e a análise ter sido feita com a amostra no estado bruto. Apesar disso, podem-se verificar alguns padrões típicos de bentonita, com a presença de argilominerais do grupo das montmorilonitas com distância interplanar (d_{001}) em 14,053 Å (BRINDLEY 1959); Além da presença de quartzo com distância interplanar (d_{101}) em 3,34 Å (LAGER 1982) e caulinita (d_{002}) 3,59 Å (HANAWALT 1938).

O figura 10(B) mostra o difratograma da argila sódica após a adsorção dos quatro íons. Observa-se pelo difratograma que não houve mudanças na estrutura do argilomineral após a adsorção dos quatro íons. Isto já é esperado visto que as espécies químicas presentes no argilomineral, como quartzo, caulinita, e montmorilonita não sofrem nenhum tipo de transformação com a presença destes novos quatro íons. As estruturas dos argilominerais são geralmente afetadas por processos como calcinação, ataque ácido ou alcalino, pilarização, etc. (TEIXEIRA-NETO, 2009; COELHO, 2007).

Figura 10 - Difratograma de raios-X da argila sódica antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. C-caulinita ($\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$), M-montmorilonita $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, N-nontronita ($\text{Fe}_2\text{H}_{10}\text{Na}_{0,30}\text{O}_{16}\text{Si}_4$), Q-quartzo (SiO_2).

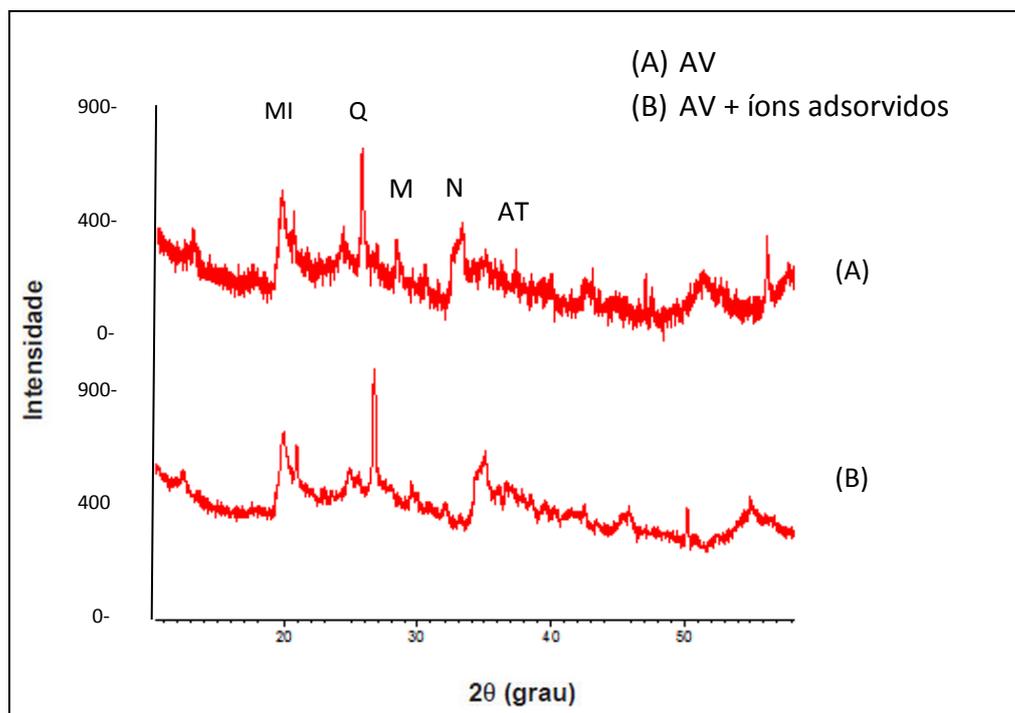


Fonte: Autor, 2015.

O difratograma de raios-X da argila verde antes e depois da adsorção dos quatro íons estão mostrados na Figura 11. Como na argila sódica não houve também nenhum tratamento prévio para esta argila e o difratograma apresenta características de material amorfo. Mesmo assim pode-se observar a presença de montmorilonita (d001) em 21,50 Å (BRINDLEY, 1989), nontronita (d001) em 15,20 Å (BRINDLEY, 1989), quartzo d(011) em 3,34 Å (d100) 4,24 Å (LAGER *et al.*, 1982).

A curva (B) mostra o difratograma da argila verde após a adsorção dos quatro íons. Percebe-se que semelhantemente ao que aconteceu com a argila sódica que as estruturas cristalinas dos minerais presentes na argila verde não sofrem nenhuma alteração significativa após a adsorção dos quatro íons.

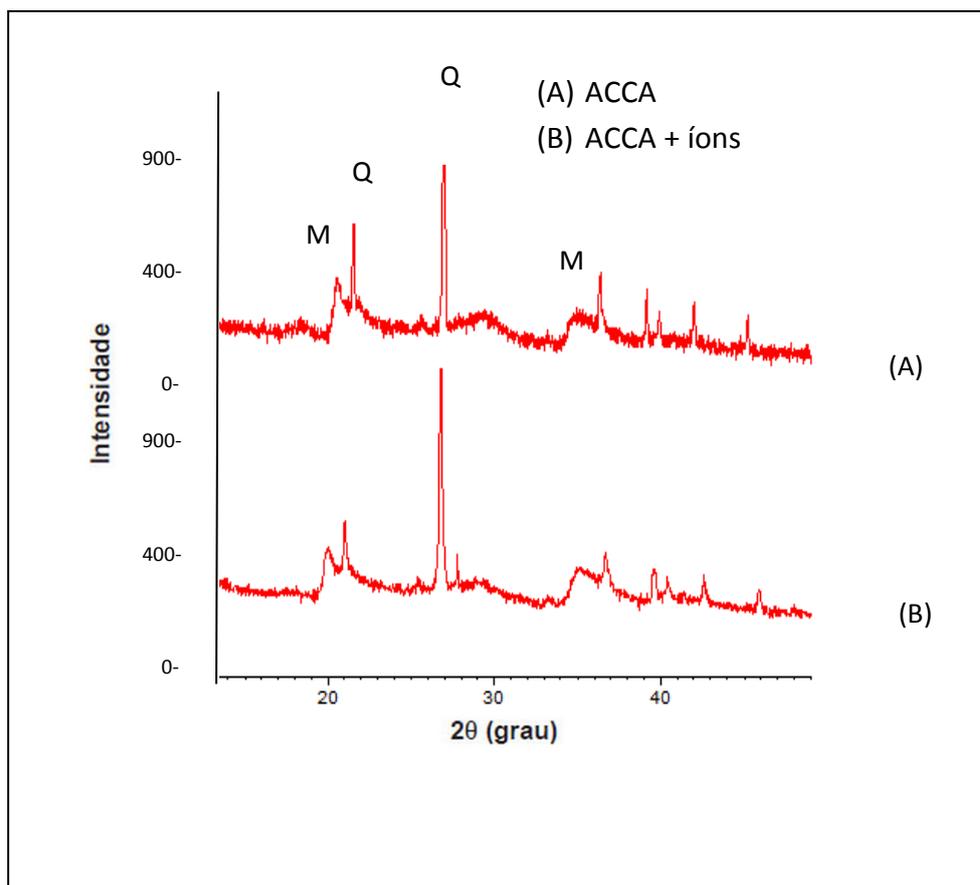
Figura 11 - Difratoograma de raios-X da argila verde antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. MI- mica ($\text{AlFeH}_2\text{KMgO}_2\text{Si}$), N- nontironitra ($\text{Fe}_2\text{H}_{10}\text{Na}_{0,30}\text{O}_{16}\text{Si}_4$), M- montmorilonita, Q- quartzo(SiO_2) e AT- atapulgita ($\text{AlH}_9\text{MgO}_{15}\text{Si}_4$).



Fonte: Autor, 2015

Os difratogramas de raios-X da argila chocolate cálcica antes e depois da adsorção dos quatro íons estão apresentados na figura 12. Estes apresentam picos mais definidos que as argilas sódica e verde, demonstrando desta forma uma maior cristalinidade deste material. Percebe-se a presença de montmorilonita com uma distância basal (d_{001}) em 21,5 Å (BRINDLEY *et al.*, 1989) e quartzo (d_{110}) em 4,25 Å (WILL *et al.*, 1988).

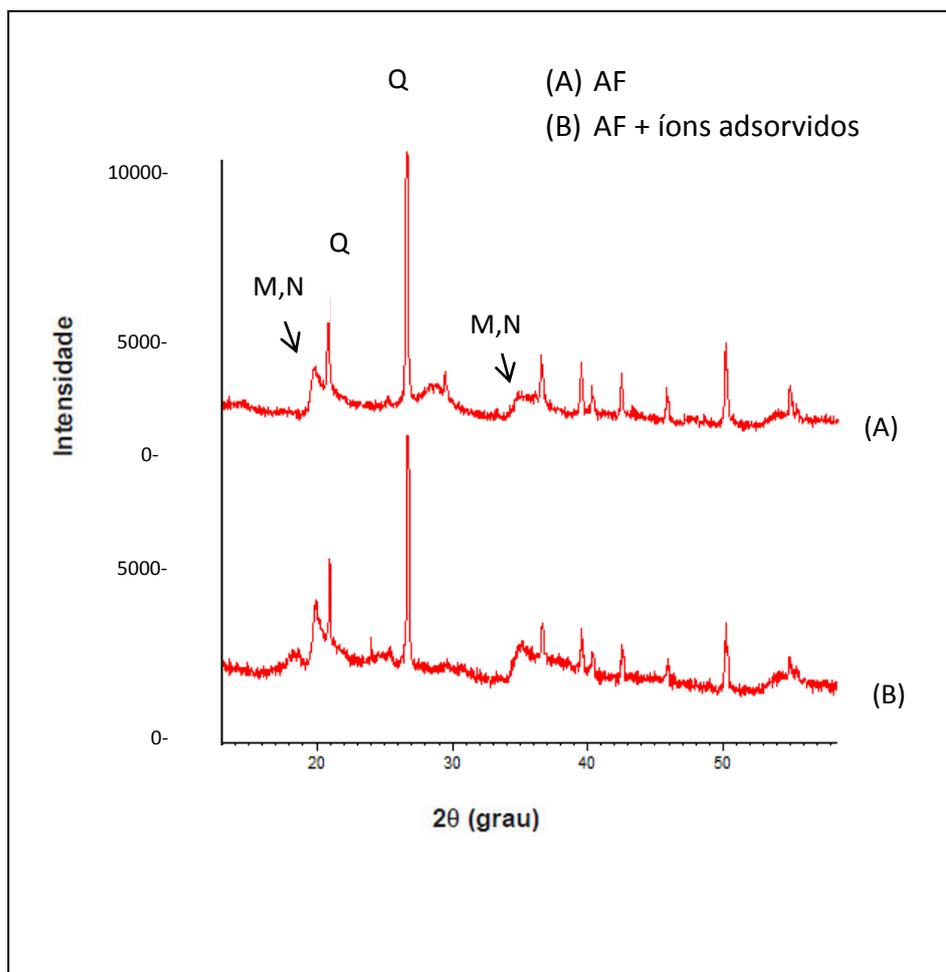
Figura 12 - Difratograma de raios-X da argila chocolate cálcica antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. (C-caulinita, M-montmorilonita, N-nontronita, S- sílica, Q-quartzo).



Fonte: Autor, 2015

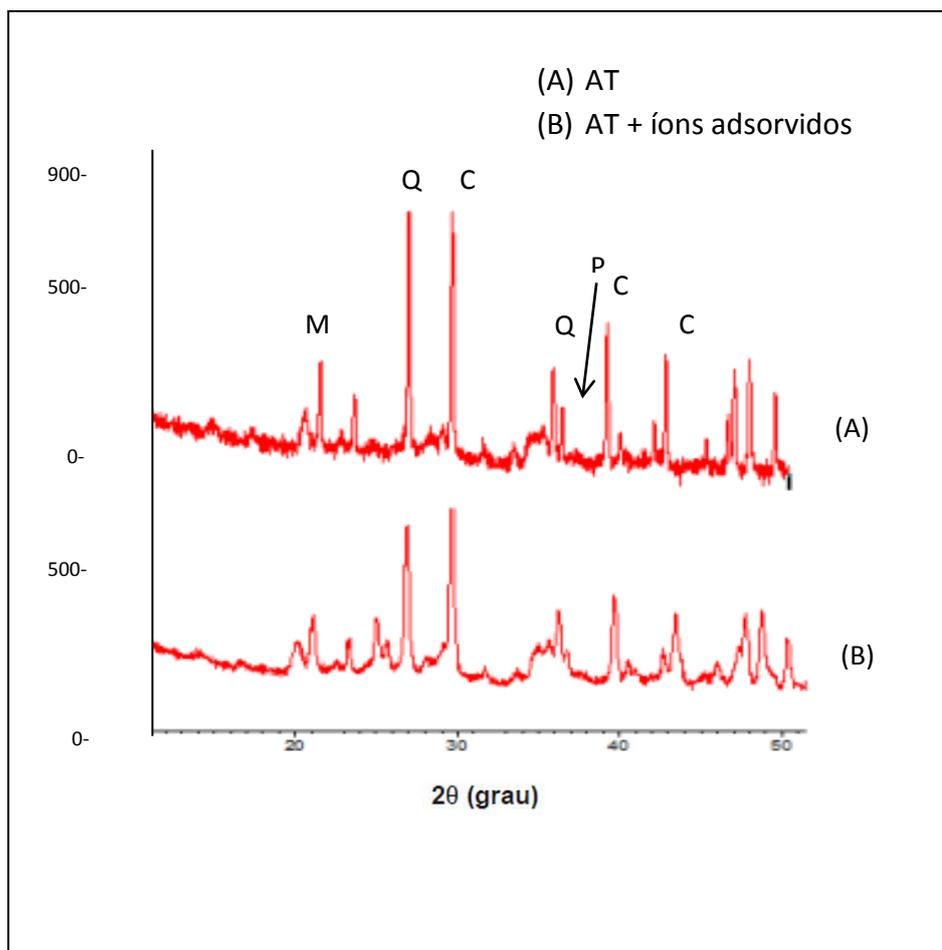
Os difratogramas de raios-X da argila férrica antes e depois da adsorção dos quatro íons (figura 13) apresentam picos característicos de da presença de quartzo (d100) com distanciamento basal de 4,26 Å (SWANSON E FUYAT, 1953), montmorilonita em 13,60 Å (BRINDLEY, 1989), nontronita em 13,30 Å (MOLLOY, 1961). Também não houve mudanças nas estruturas dos desta argila após a adsorção dos quatro íons metálicos como mostrados na curva B.

Figura 13 - Difratograma de raios-X da Argila férrica antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. (M- montmorilonita, N-nontronita, Q-quartzo).



O difratograma de raios-X da atapulgita (figura 14) apresenta uma boa cristalinidade. Seus picos são finos e longos mostrando uma boa definição das fases presentes. Pode-se observar picos referentes à Paligorsquita em (d110) em 10,5 Å (CHRIST *et al.*, 1969), quartzo d(100) em 4,26 Å (SWANSON E FUYAT, 1953), e calcita (d012) em 3,85 Å (BERNSTEIN, 1994). A presença de calcita confirma a grande quantidade de cálcio apresentada pela fluorescência, 53,54%. Após a adsorção dos quatro íons não verificou-se alterações nas estruturas cristalinas presentes.

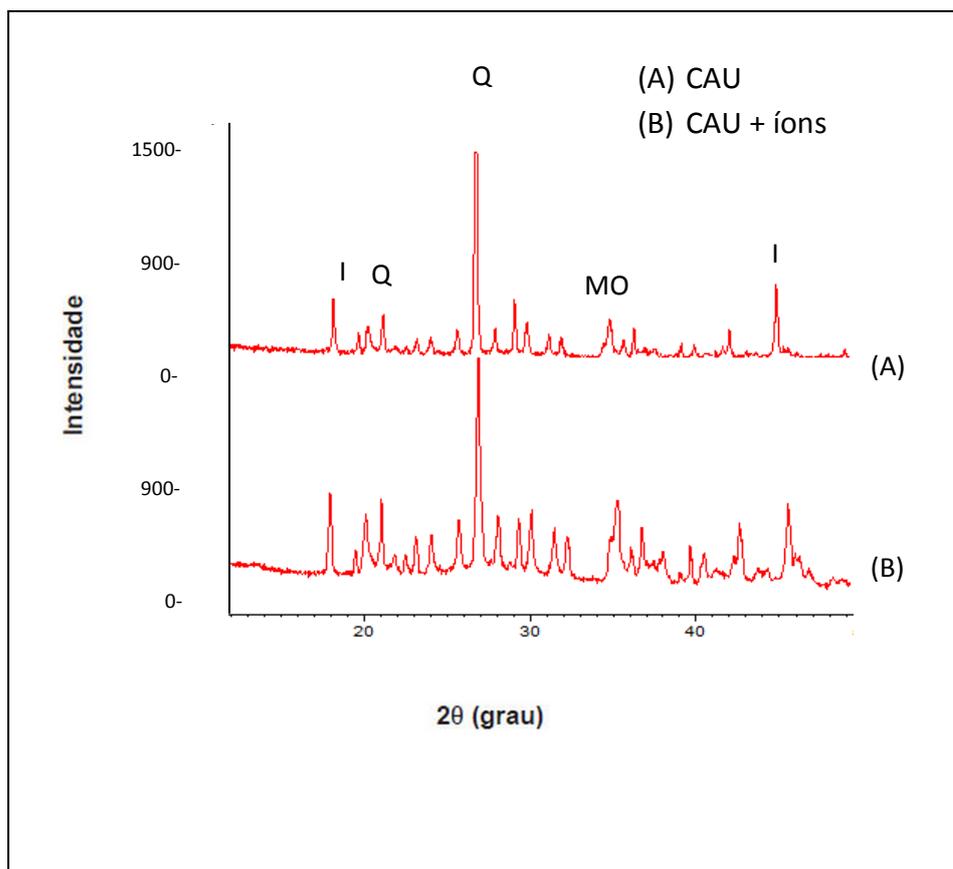
Figura 14 - Difratograma de raios-X da atapulgita antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. C- calcita (CaCO_3), M- montmorilonita, N-nontronita, Q-quartzo (SiO_2), P – paligorsquita ($\text{AlH}_9\text{MgO}_{15}\text{Si}_4$).



Fonte: Autor, 2015.

O difratograma de raios-X do caulim (figura 15) apresenta uma boa cristalinidade por apresentar picos finos e longos. Pode-se observar picos característicos de moscovita em (d002) em $9,98\text{\AA}$ (LIANG e HAWTHORNE, 1996), illita (d002) em 10\AA (SEKINO *et al.*, 1973) e quartzo d(100) em $4,24\text{\AA}$ (SMITH e ALEXANDER, 1963). Esta é confirmada pelo pico em $10,30\text{\AA}$. Após a adsorção dos íons, não foram observado mudanças significativas na estrutura deste argilomineral.

Figura 15 - Difratograma de raios-X do caulim antes e depois do processo de adsorção dos quatro íons metálicos. I – ilita ($\text{Al}_3\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_3$), Q- quartzo (SiO_2), MO- moscovita ($\text{Al}_{2,97}\text{Fe}_{0,03}\text{H}_2\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,18}\text{O}_{12}\text{Si}_3$).

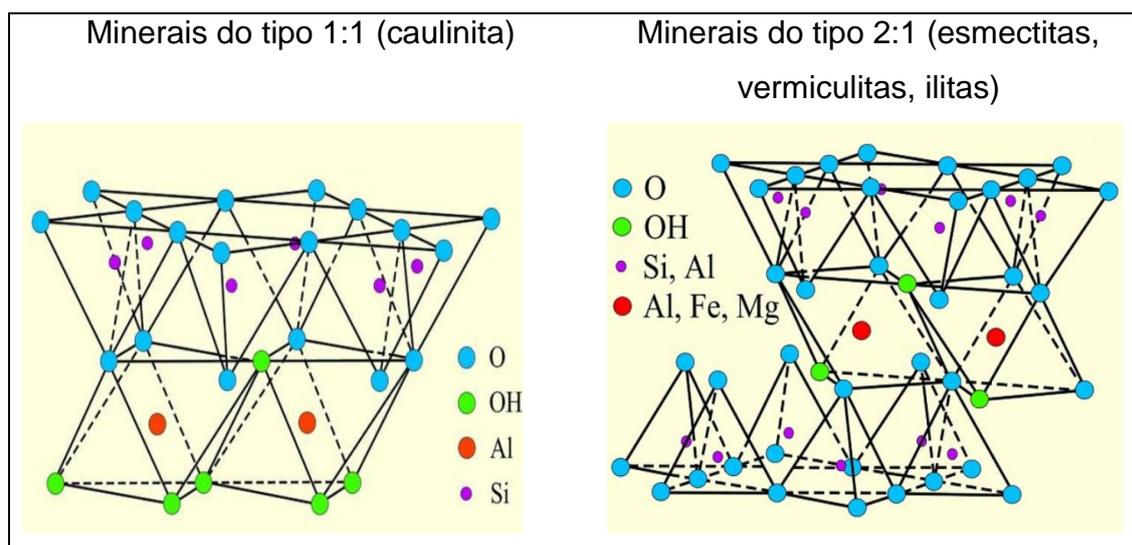


Fonte: Autor, 2015.

Com os dados obtidos por DRX e por FRX, é possível realizar as seguintes correlações: O quartzo é o mineral mais abundante em cinco das argilas estudadas, sendo evidenciado pela presença de SiO_2 . Porém na atapulgita, a presença de carbonato de cálcio (calcita) se sobressai do quartzo como mostra a fluorescência. As amostras das argilas sódica, férrica, chocolate cálcica e verde apresentaram características de materiais amorfos, demonstrando desta forma um alto grau de impurezas presentes nas amostras. Já a atapulgita e o caulim aparecem com picos mais definidos, apresentando suas fases mais bem definidas.

A figura 16 mostra as estruturas primárias dos minerais do tipo 1:1 como a caulinita, e do tipo 2:1 como as esmectitas, vermiculitas e ilitas, que foram os principais argilominerais encontrados nas seis argilas.

Figura 16 - Tipos de argilominerais. Caulinitas (1:1), esmectitas, vermiculitas e ilitas (2:1).



Fonte: Adaptado de (TORRADO, 2009).

A presença ou ausência dos argilominerais esmectitas (2;1) (montmorilonita e nontmorilonita) influenciam diretamente nas capacidades de adsorção dos íons metálicos. Estes dois argilominerais possuem características bem comuns. São arrumadas no formato de placas ou lâminas. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals. Entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente. Estes tem a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Outra propriedade é a elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Possui também uma elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA *et al.*, 2008).

As argilas do tipo 1:1 (tetraédrica: octaédrica) como a caulinita são classificadas como tendo atividade baixa, ou seja, possuem uma baixa carga elétrica, próxima de zero, enquanto que os minerais do tipo 2:1 (tetraédrica:octaédrica:tetraédrica) como as ilitas, vermiculitas e esmectitas

possuem uma carga elétrica um pouco inferior a 1,0 e são consideradas de alta atividade (GOMES, 2002).

O mineral paligorsquita, presente na atapulgita, apesar de não possuir carga, possui uma alta capacidade adsorvente por possuírem extensos microcanais em sua estrutura (GOMES, 2002).

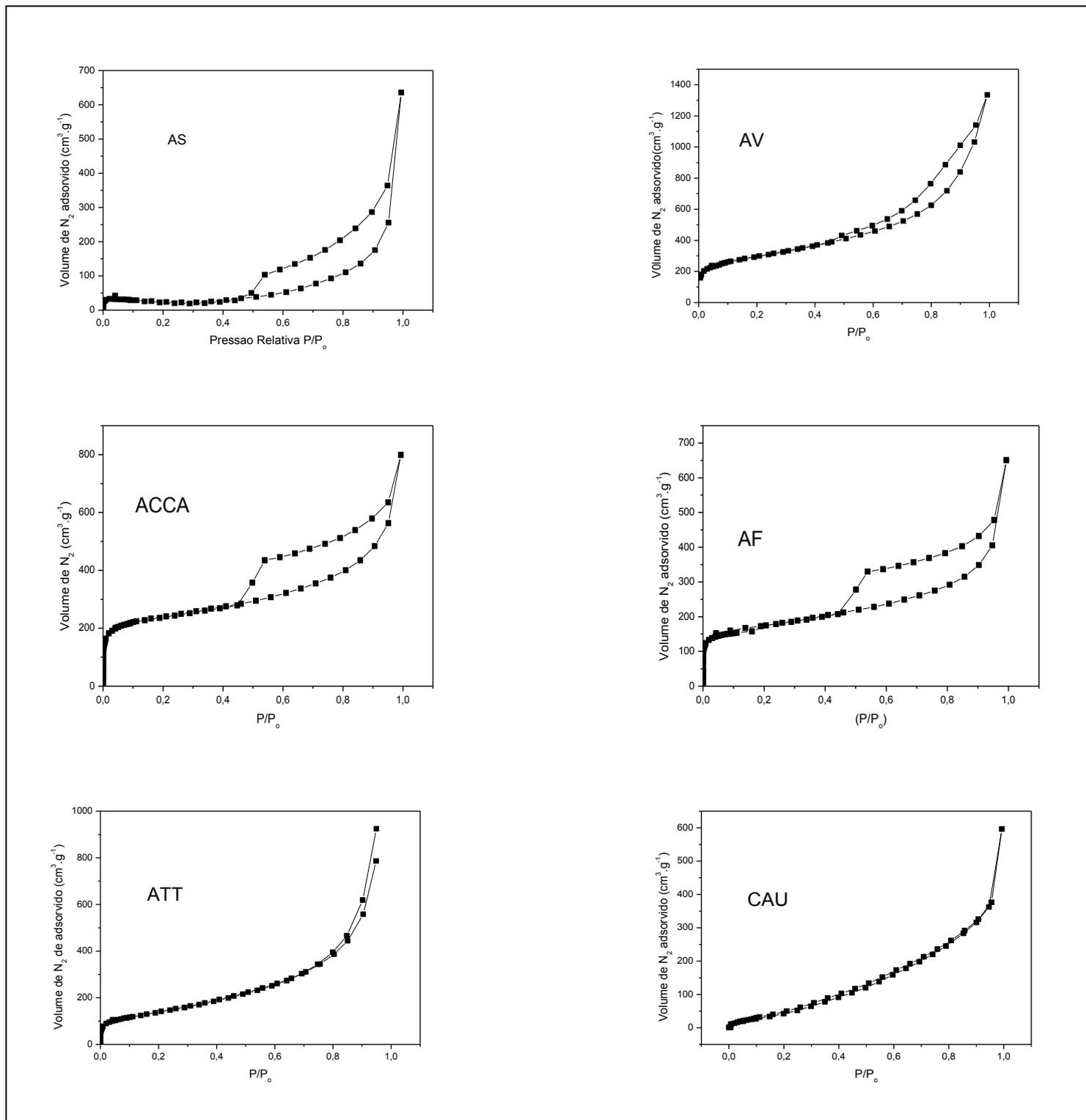
4.1.3. BET

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 estão apresentadas na figura 17. Os valores dos parâmetros que determinam as características texturais estão apresentados na tabela 3 e a distribuição do diâmetro de poros é mostrada na figura 18.

Observa-se que as curvas apresentadas para todas as argilas são semelhantes às isotermas do tipo IV caracterizando a presença de mesoporos, com poros de diâmetros intermediários entre 20 e 500 Å (SING et al., 1985) em que a formação de multicamadas de adsorção é possível, porém limitada a dimensão das porosidades do material. A confirmação das características das porosidades das argilas pode ser vistas a partir do tamanho dos poros quando se pode classificá-los como: microporos $D < 20$ Å, mesoporos, $20 \text{Å} < D < 500$ Å e macroporos $D > 500$ Å. Para se avaliar o tamanho do poro das partículas das argilas, consider-se que a classe predominante de poros em um sólido é aquela onde se despendeu maior quantidade de N_2 para se preencher volume de poros com determinado diâmetro. Foi observado para as todas as argilas a predominância de mesoporos com diâmetros médios de 42,32Å para AS, 37,71Å para AV, 42,45Å para ACCA, 48,25Å para AF, 37,42Å para ATT e 42,83Å para CAU.

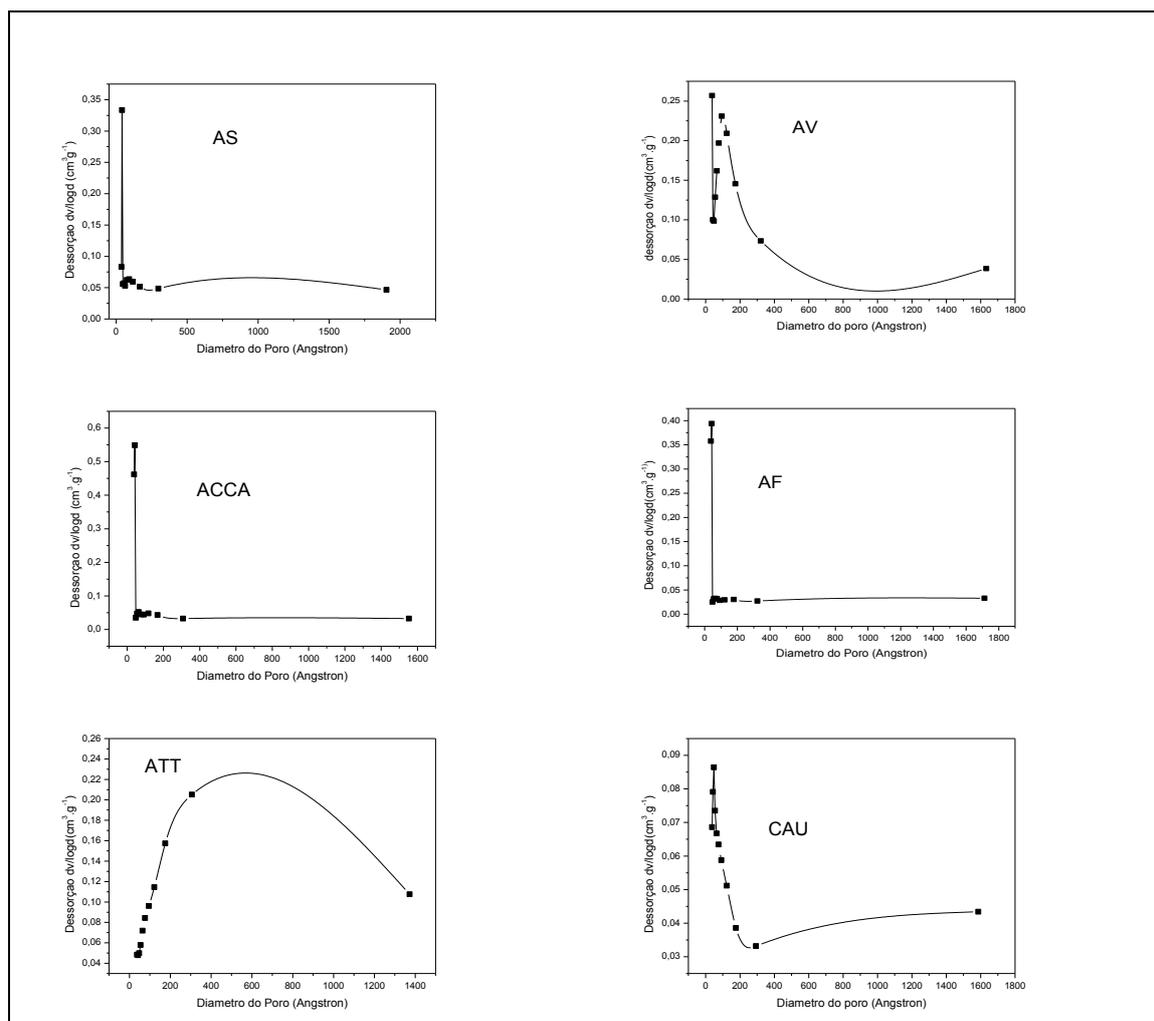
Observa-se que curvas de adsorção para as argilas AS, AV, ACCA e AF apresentaram histerese enquanto que para as argilas AT e CAU não houve histerese. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (WEBB, 1997).

Figura 17 - Isotermas de adsorção de N₂ nas argilas: AS, AV, ACCA, AT e CAU.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 18 - Distribuição do diâmetro dos poros pelo método BJH dessorção.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 3 - Dados da análise textural das argilas AS, AV, ACCA, AF, AT e CAU a partir da técnica de BET.

Argilas	AS	AV	ACCA	AF	AT	CAU
Área específica BET (m².g⁻¹)	8,478	102,7	83,16	59,2	48,28	16,08
Volume do poro (cm³.g⁻¹)	9,858x10⁻²	2,070x10⁻¹	1,238x10⁻¹	1,009x10⁻¹	2,224x10⁻¹	9,249 x10⁻²
Diâmetro médio do poro (Angstrom)	42,32	37,71	42,45	48,25	37,42	42,83

Fonte: Autor, 2015.

Os resultados obtidos das características texturais das seis argilas foram semelhantes aos encontrados por outros autores. SANTOS (2014) analisando as características texturais de cinco tipos de argilominerais encontrou áreas

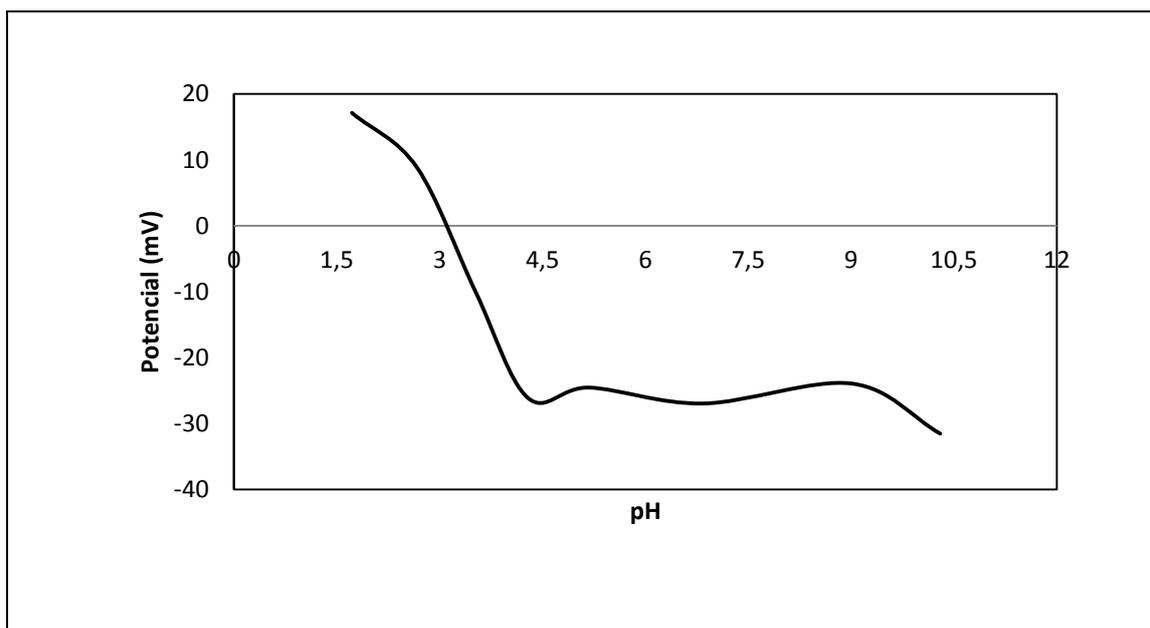
específicas de $33,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para bentonita sódica, $69,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para atapulgita. PINHEIRO (2013), analisando as características texturais do caulim, obteve valores de área específica na ordem de $14,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. XAVIER *et al.*, (2012), analisando as características da atapulgita mostrou valores para área específica variando de $51,3$ a $138 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. SILVA (2011) analisando as características texturais para cinco argilas do estado da Paraíba, obteve valores de $66,93 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para argila chocolate, $63,12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para verde lodo e $88,20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a bofe.

4.1.4. PZC

Das seis argilas escolhe-se a argila chocolate cálcica para se realizar um estudo do potencial de carga zero (PZC).

A figura 19 mostra a curva do potencial de carga zero (PZC) da argila chocolate cálcica. Observa-se pela curva que este argilomineral apresenta um caráter negativo em sua superfície em pH maior que 3,0. Este resultado deve-se ao fato de a argila ter sido analisada em sua forma bruta. A PZC depende da composição da argila. Se a argila, por exemplo, possuir predominantemente em sua composição a caulinita observa-se uma PZC em torno de 3,5 (ROCHA *et al.*, 2000). O pH estudado neste trabalho (5,5) favorece a formação de uma superfície negativa no argilomineral ajudando desta forma a adsorção dos íons metálicos. O valor de PZC igual a 3,0, obtido para a argila chocolate cálcica, está de acordo com outros autores que estudaram a PZC de outros argilominerais. GUEDES *et al.*, (2004), estudando argilominerais que continham caulinita obtiveram PZC de 4,0, CESSA *et al.*, (2009), estudando um latossolo vermelho do estado do Mato Grosso do Sul obteve PZC de 4,1. ARAÚJO *et al.*, (2013) analisando a bentonita do tipo bofe calcinada proveniente do estado da Paraíba obteve uma PZC de 5,3.

Figura 19 - PZC da argila chocolate cálcica.



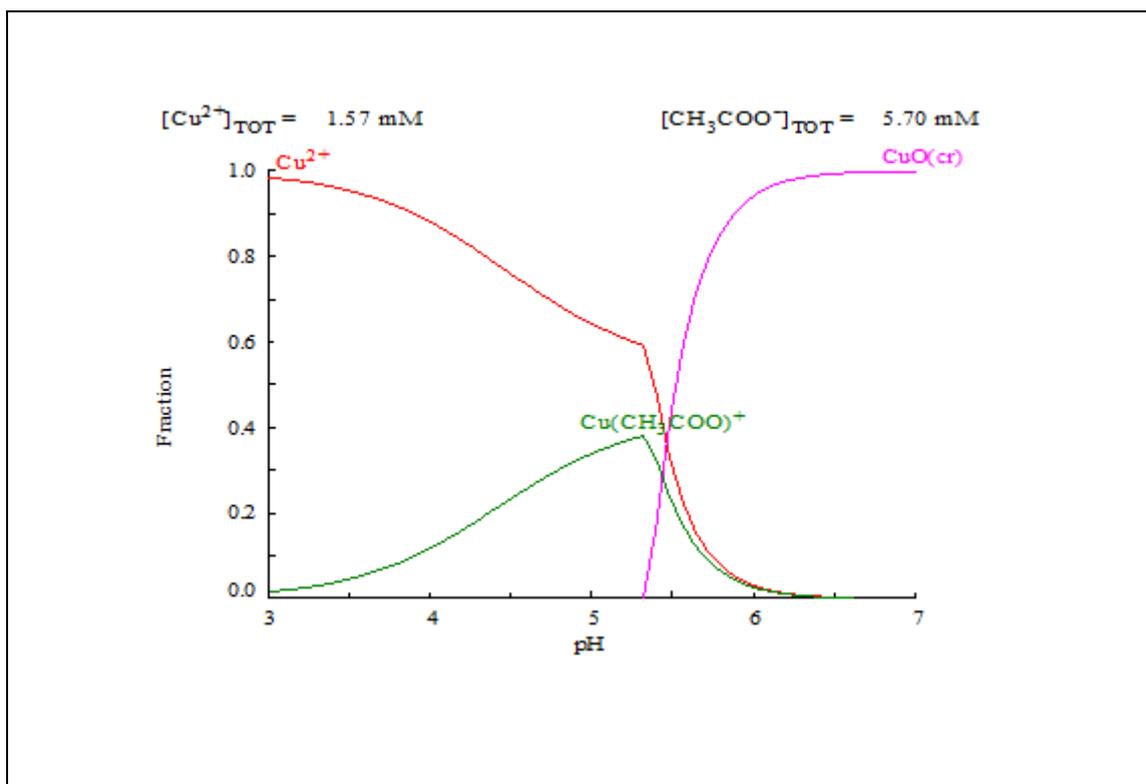
Fonte: Autor, 2015.

A análise dos valores da PZC possibilita obtermos uma dimensão dos efeitos causados na superfície do adsorvente pela variação do pH e isto possibilita uma avaliação das capacidades de adsorção dos argilominerais. Para valores de pH abaixo da PZC caracteriza uma superfície carregada positivamente enquanto que para valores acima do pH da PZC as superfícies serão carregada negativamente.

Para corroborar com este estudo deve-se ter conhecimento das espécies que se formam em determinados valores de pH. Para isso, dispõe-se dos diagramas de especiação que demonstram quais espécies químicas surgem de forma majoritária em determinados pHs.

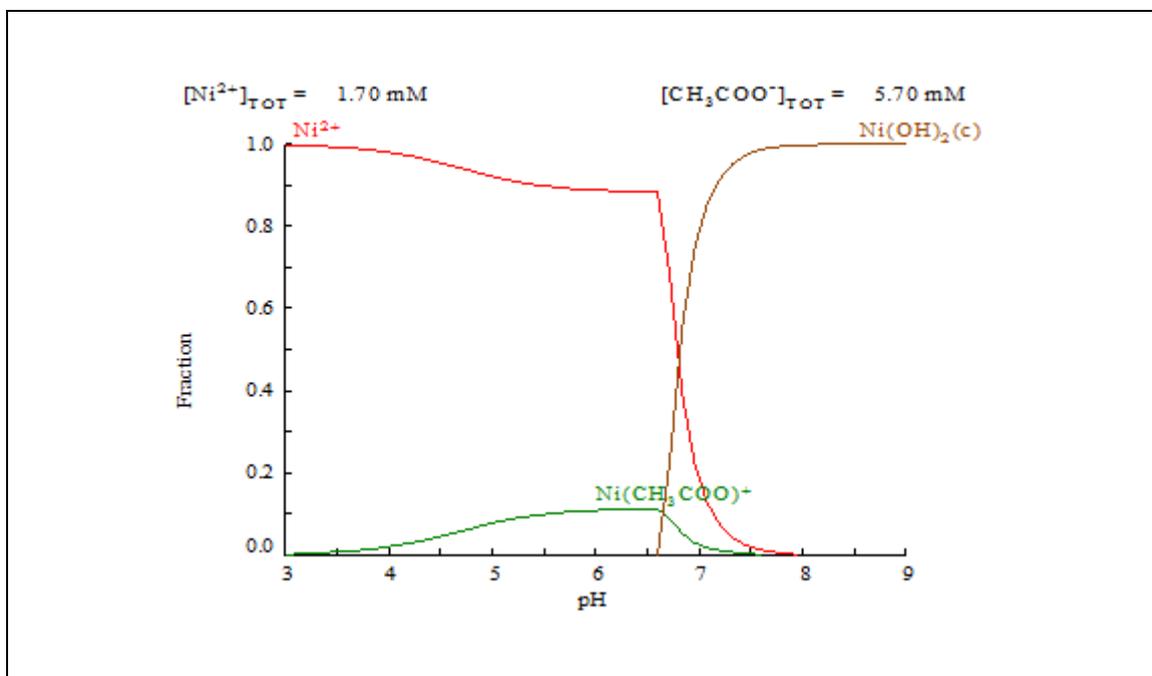
As figuras 20, 21, 22 e 23 mostram as curvas de especiação dos quatro íons estudados em função do pH. Percebe-se, portanto que no pH que foram feitos os experimentos de adsorção (5,5), temos predominantemente cátions, sejam complexos formados pelos acetato ou íons metálicos livres.

Figura 20 - Distribuição do íon Cu(II) em tampão $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{H}^+$ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.



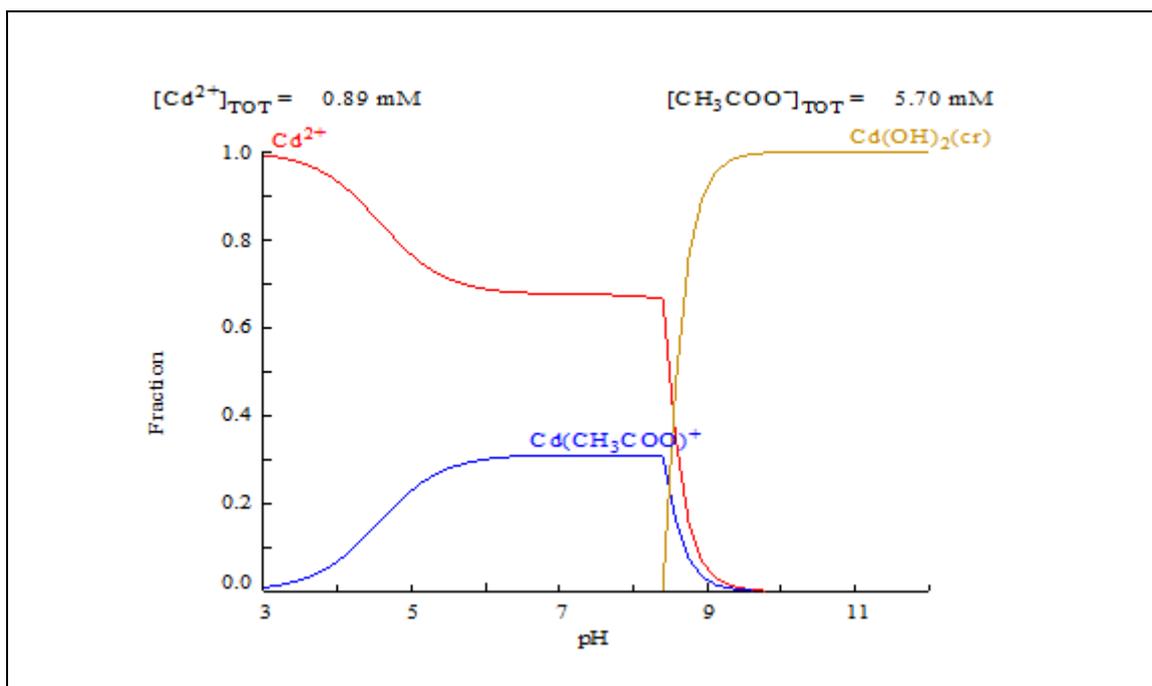
Fonte: Autor, 2015.

Figura 21- Distribuição do íon Ni(II) em tampão $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{H}^+$ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.



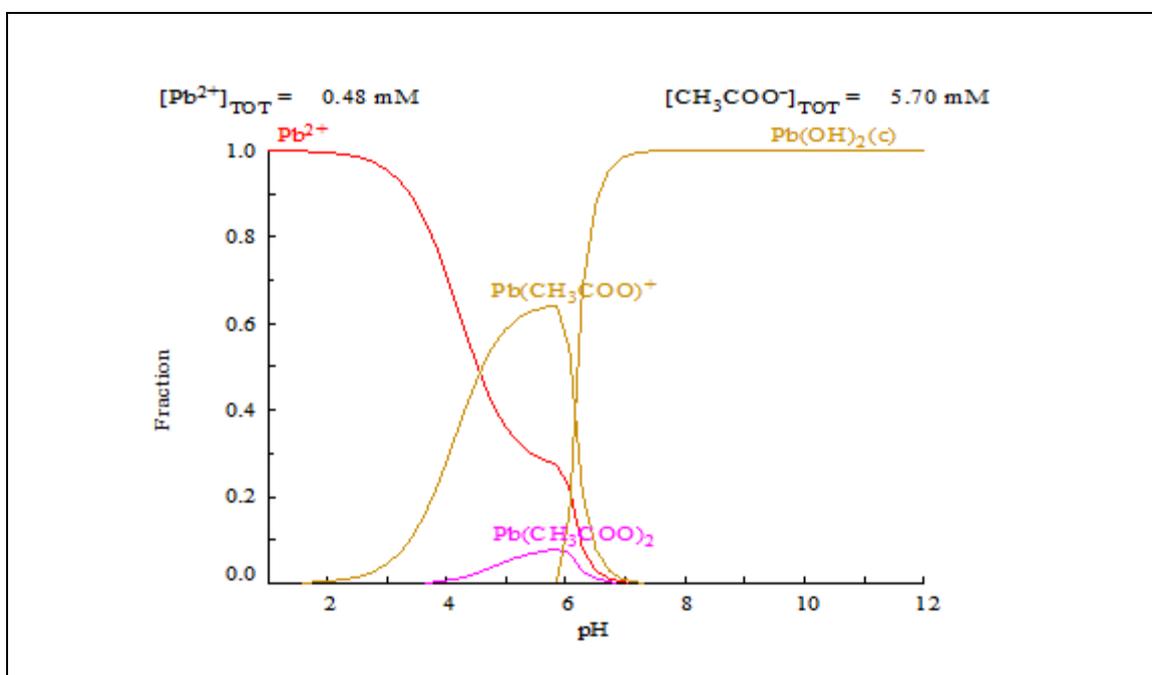
Fonte: Autor, 2015.

Figura 22 - Distribuição do íon Cd(II) em tampão $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{H}^+$ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.



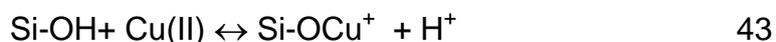
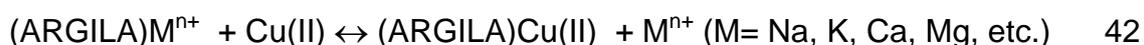
Fonte: Autor, 2015.

Figura 23 - Distribuição do íon Pb(II) em tampão $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{H}^+$ em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.



Fonte: Autor, 2015.

CHEN *et al.*, (2007), propôs um mecanismo de adsorção para o íon Cu(II) em paligorsquita com ativação ácida e mostrou uma dependência dos mecanismos de adsorção com valores de pH segundo as reações:



Percebe-se pelas equações propostas que em pH muito ácidos ocorreria um deslocamento para o lado esquerdo das reações em todos os mecanismos propostos e por consequência uma diminuição da capacidade de adsorção. Todavia em pH mais elevados ocorreria efeito contrário, ou seja, um deslocamento para o lado direito das reações favorecendo os processos de adsorção.

4.1.5. CTC

A capacidade de troca catiônica CTC é um bom indicativo da capacidade de adsorção de metais pelos argilominerais. Os vários tipos de minerais apresentam diferentes CTC devido ao fato dos mesmos sofrerem de formas diferentes ações de intemperismos que promovem o surgimento de cargas negativas em suas superfícies. É conhecido que argilas do tipo montmorilonita apresentam uma boa capacidade de troca catiônica quando comparado a outros minerais como caulim, talco, etc. Foram realizados experimentos que comprovassem a CTC dos seis argilominerais estudadas. Sendo os resultados apresentados na tabela 4.

Verificou-se que das seis argilas estudadas a que apresentou a maior capacidade de troca catiônica foi da argila chocolate cálcica (16,1 meq/100 g de argila) seguida das argilas sódica (13,9 meq/100 g de argila) e férrica (11,9 meq/100 g de argila). Este resultado é esperado visto que estas argilas apresentam em sua estrutura a montmorilonita. Neste tipo de argilomineral os sítios de troca estão presentes tanto na superfície interna como na externa, em

virtude da carga negativa presente nos átomos de alumínio hexacoordenados, enquanto que na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa (OLIVEIRA 2011). BOHN *et al.*, (2002), determinaram que a CTC das argilas silicatas podem variar de 0,4 meq/100g para a caulinita e mais de 100 meq/100g para montmorilonita e vermiculita. Observa-se que estes resultados corroboram com a capacidade de adsorção dos íons metálicos estudados.

Levando-se em consideração que todas as argilas foram examinadas em suas formas brutas, percebe-se que os resultados apresentados ficaram abaixo dos valores apresentados por alguns trabalhos realizados por outros autores. BERGAYA e VAYER (1997) obtiveram as seguintes capacidades de troca catiônica pelo método Kjeldhal: Caulinita 8,6 meq/100g em pH 6,2; para montmorilonita sódica 113 meq/100g em pH 9,9. CARDOSO *et al.*, (1998) estudando várias amostras de caulim encontraram CTC variando de 6,0 a 12,7 meq/100g. SILVA (2011) obteve um valor de 20,0 meq/100g de paligorsquita.

Tabela 4 - Capacidade de Troca Catiônica CTC (meq/100g de argila)

Argila	CTC
Argila sódica	13,6
Argila verde	2,2
Argila chocolate cálcica	16,1
Argila férrica	11,9
Caulim	1,1
Atapulgita	1,0

Fonte: Autor, 2015.

4.2. EQUILIBRIO DE ADSORÇÃO

4.2.1. SISTEMAS MONOELEMENTARES

As curvas experimentais e teóricas dos equilíbrios de adsorção dos quatro íons nas seis argilas bem como os valores dos parâmetros obtidos a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin estão apresentadas separadamente a partir de cada íon estudado.

4.2.1.1. ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Cu(II)

As curvas apresentados na figura 24 mostram o comportamento do íon Cu(II) frente às seis argilas estudadas em sistemas monoelementares. Os parâmetros obtidos a partir dos modelos Langmuir, Freundlich e Temkin estão apresentados na tabela 5.

As análises feitas a partir dos métodos não lineares foram realizadas com base nas cinco funções erro (ERRSQ, HYBRD, MPSD, ARE e EABS). Os valores de q_{exp} e q_{cal} foram confrontados usando estas cinco funções citadas e a partir desta análise escolhemos aquela que apresentou o menor erro. Para esta análise utilizou-se a ferramenta *solver* do programa Excel. De todas as funções erro testadas a que apresentou os menores valores de erro foi a função ERRSQ para os modelo de Langmuir e Freundlich e Temkin. Baseado nos valores obtidos por esta função é que estão apresentados os valores dos parâmetros dos três modelos utilizados.

Observa-se pelas curvas experimentais que das seis argilas estudadas a que tem maior afinidade pelo íon Cu(II) é a argila chocolate cálcica (cerca de 59,89 mg.g⁻¹) e a que tem menor afinidade é o caulim (cerca de 10,99 mg.g⁻¹). Observa-se que as capacidades de adsorção do íon Cu(II) seguem a seguinte ordem: ACCA>AV>AS>AF>AT>CAU.

Fazendo uma análise comparativa para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, observa-se uma similaridade das capacidades máximas, pela equação de Langmuir, quando se utilizou os métodos lineares e não lineares. Todos os demais parâmetros das equações de Freundlich e Temkin

são semelhantes quando também se compara os modelos lineares e não lineares. O modelo de Freundlich sugere que há uma boa afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, pois de acordo com FEBRIANTO (2008), isso ocorre para valores de $0 < n < 10$. Os valores determinados de n usando os métodos lineares e não lineares foram respectivamente: AS(6,26 e 3,46), AV(2,33 e 2,61), ACCA(2,21 e 2,22), CAU(6,97 e 8,40), AF(3,09 e 3,20) e ATT(4,21 e 3,93). Tais valores demonstram que a adsorção do íon Cu(II) ocorreu de forma favorável nas seis argilas. Tanto pelo método, linear como não linear percebe-se que os valores dos coeficientes de correlação R^2 para o modelo de Temkin não foram tão significativos como foram para os modelos de Langmuir e Freundlich. Isto demonstra que tal modelo não representou de forma satisfatória os dados do equilíbrio de adsorção nos sistemas estudados.

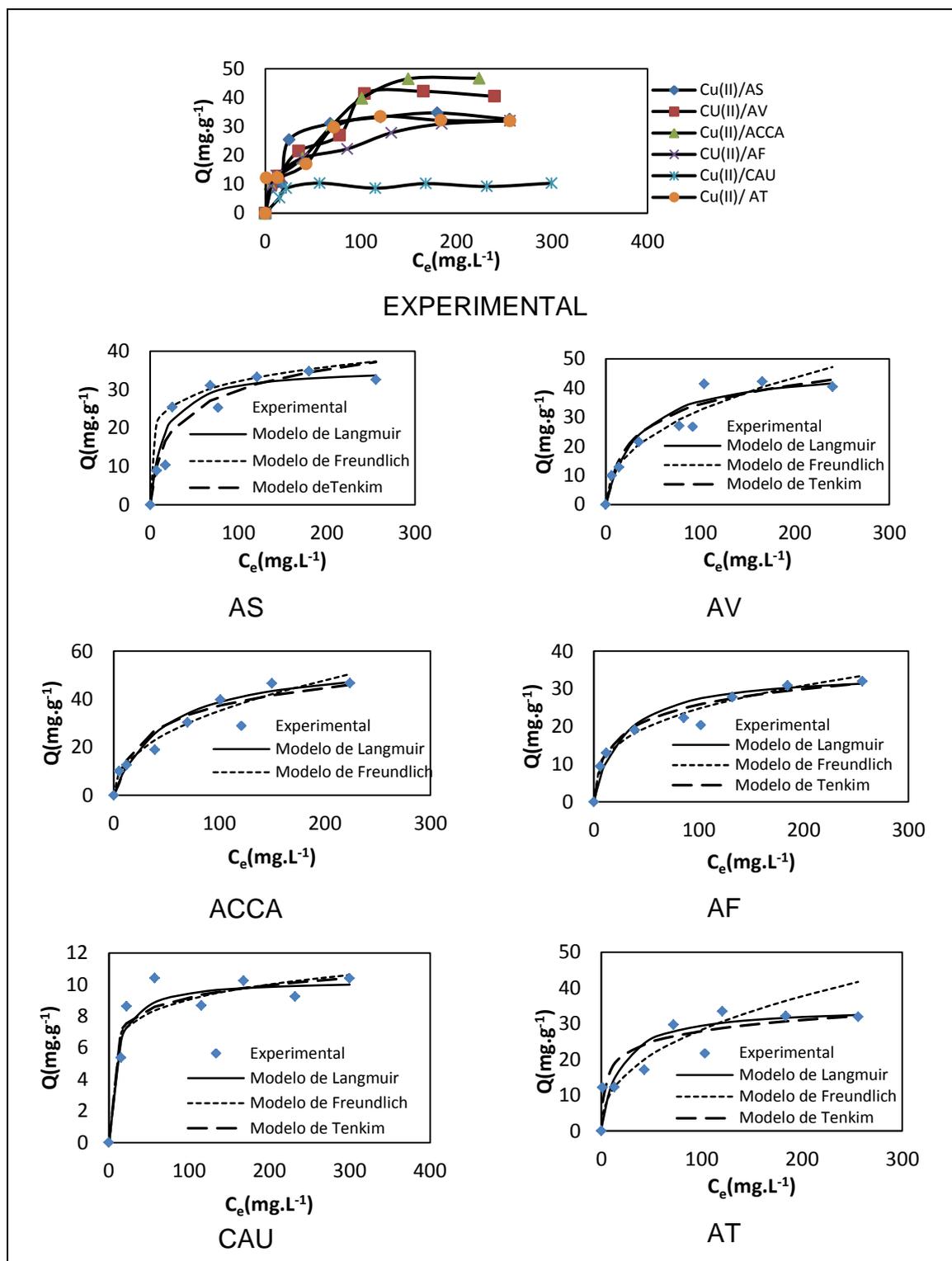
É notável que a equação de Temkin apresente melhores resultado quando aplicada a equilíbrios em fase gasosa. De modo inverso, em processos de adsorção em fase aquosa, especialmente na adsorção de íons metálicos, não se adequam bem ao modelo de Temkin. A adsorção em fase líquida apresenta uma complexidade superior aos processos de adsorção em fase gasosa (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Das seis argilas estudadas na adsorção do Cu(II), o caulim e a atapulgita não apresentam a montmorilonita em sua composição mineralógica. Segundo BHATTACHARYYA e GUPTA (2008), a montmorilonita apresenta substituições isomórficas do Si^{4+} pelo Al^{3+} na estrutura tetraédrica e do Al^{3+} pelo Mg^{2+} na estrutura octaédrica. Tais substituições promovem ao argilomineral uma carga/célula unitária de (-0,8). O argilomineral caulinita predominante no caulim não apresenta substituições isomórficas do Si^{4+} pelo Al^{3+} na estrutura tetraédrica e nem substituição do Al^{3+} pelo Mg^{2+} na estrutura octaédrica. Desta forma a relação carga/célula unitária é nula. Percebe-se desta forma que as argilas com cargas negativas são mais favoráveis à adsorção de íons metálicos do que aquelas que não possuem carga.

Os resultados para adsorção de Cu(II) nos seis argilominerais são semelhantes a outros encontrados por vários pesquisadores em condições semelhantes. GUPTA e BHATTACHARYYA (2011), utilizando caulinita natura e

montmorilonita natural obteve capacidade de adsorção para o Cu(II) de 9,2 e 36,2 mg.g⁻¹ respectivamente 25° C em pH entorno de 5,7. OUBAGARANADIN *et al.*, (2010), utilizando uma argila contendo montmorilonita obteve capacidade de adsorção de 30,9 mg. g⁻¹ em pH 2,5. JIANG (2010), utilizando uma caulinita chinesa obteve capacidade de adsorção de 1,22 mg.g⁻¹. HIZAL e APAK (2006), utilizando uma caulinita da Turquia obtiveram uma capacidade de adsorção de 2,79 mg.g⁻¹ com pH variando de 2 a 7. YAVUZ *et al.*, (2003), utilizando uma caulinita da Turquia obteve capacidade de adsorção de 10,78 mg.g⁻¹. FUTALAN *et al.*, (2011), utilizando bentonita produzida pela MERCK imobilizada com quitosana obteve uma capacidade de adsorção de 21,55 mg.g⁻¹. VENGRIS *et al.*, (2001), utilizando uma argila da Lituânia contendo montmorilonita obteve capacidade de adsorção em torno de 83,3 mg.g⁻¹. OUBAGARANADIN E MURTHY (2010), utilizando uma argila da Índia contendo montmorilonita obteve uma capacidade de adsorção de 31 mg.g⁻¹ em pH 2,5. BERTAGNOLLI *et al.*, (2011), utilizando uma bentonita calcinada proveniente do estado Pernambuco-Brasil, em sistema dinâmico obteve capacidade de adsorção de 11,89 mg.g⁻¹. POTGIETER *et al.*, (2006), utilizando paligorsquita da África do Sul obteve uma capacidade de adsorção de 30,67 mg.g⁻¹. A tabela 6 mostra alguns dados comparativos obtidos de alguns dos trabalhos citados anteriormente para remoção do íon Cu(II) com relação ao presente estudo. Observa-se pelos resultados obtidos pelos trabalhos citados, que os argilominerais cuja composição química tem predominância de caulinita têm uma baixa capacidade de adsorção quando comparados aos que apresenta a montmorilonita. Tais resultados reforçam os resultados observados neste trabalho.

Figura 24 - Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e AT e curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim em pH 5,5, T= 28°C e velocidade de agitação de 150 rpm.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 5- Parâmetros de adsorção a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do íon Cu(II) usando os métodos: linear e não linear. Unidades das constantes: Q_{\max} (mg.g⁻¹), K_L (L.mg⁻¹), K_F (mg^{1-(1/n)}.L^{-1/n}.g⁻¹), K_T (L.mg⁻¹).

Método Linear												
Langmuir				Freundlich				Temkin				
ARGILA	Q_{\max}	K_L	R^2	N	K_F	R^2		B	K_T	R^2		
AS	35,71	0,065	0,994	6,261	15,39	0,979		7,613	0,515	0,842		
AV	47,62	0,029	0,969	2,339	4,539	0,955		9,733	0,342	0,907		
ACCA	57,14	0,020	0,950	2,218	4,397	0,965		10,79	0,316	0,907		
CAU	10,29	0,109	0,988	6,974	4,680	0,518		1,096	44,32	0,520		
AF	34,72	0,036	0,986	3,098	5,583	0,988		6,076	0,690	0,977		
ATT	34,72	0,056	0,977	2,426	4,241	0,898		4,484	5,070	0,746		

Método não Linear												
Langmuir				Freundlich				Temkin				
ARGILA	Q_{\max}	K_L	R^2	HYBRD	N	K_F	R^2	HYBRD	B	K_T	R^2	HYBRD
AS	40,80	0,044	0,999	$2,22 \times 10^{-14}$	3,487	9,241	0,697	$6,51 \times 10^{-30}$	6,661	1,664	0,797	$3,08 \times 10^{-27}$
AV	42,22	0,026	0,905	$4,20 \times 10^{-30}$	2,774	5,619	0,900	$3,63 \times 10^{-15}$	5,345	1,586	0,977	$6,92 \times 10^{-15}$
ACCA	59,89	0,015	0,865	$2,73 \times 10^{-27}$	2,226	4,480	0,967	$3,08 \times 10^{-8}$	6,381	1,655	0,968	$6,66 \times 10^{-30}$
CAU	10,99	0,109	0,852	$3,64 \times 10^{-31}$	8,402	5,279	0,893	$2,33 \times 10^{-29}$	1,697	1,420	0,997	$9,10 \times 10^{-30}$
AF	32,66	0,045	0,942	$5,10 \times 10^{-30}$	3,204	5,859	0,993	$2,52 \times 10^{-18}$	4,542	1,560	0,996	$5,67 \times 10^{-31}$
ATT	29,31	0,032	0,884	$4,49 \times 10^{-25}$	3,933	8,558	0,903	$4,25 \times 10^{-29}$	6,216	1,645	0,514	$3,82 \times 10^{-30}$

Fonte: Autor, 2015.

Tabela 6 - Comparação dos parâmetros de Langmuir na adsorção dos íons Cu(II) nas argilas estudadas neste trabalho e de outros autores reportados na literatura.

Adsorvente	q_{\max} (mg/g)	K_L (L.mg ⁻¹)	Referência
Caulinita natural	9,2	36,2	(GUPTA, 2011)
Montmorilonita natural	31,8	192,8	(GUPTA, 2011)
Argilas contendo montmorilonita	30,9	0,0147	(OUBAGARANADIN 2010)
Caulinita natural	1,22	0,073	(JIANG <i>et al.</i> , 2010)
Spend activated clay	11,5	1.86	(WENG, 2007)
Argila sódica	35,71	0,065	Presente Estudo
Argila verde	47,62	0,029	Presente Estudo
Argila chocolate cálcica	57,14	0,020	Presente Estudo
Caulim	10,29	0,109	Presente Estudo
Argila férrica	34,72	0,036	Presente Estudo
Atapulgita	34,72	0,056	Presente Estudo

Fonte: Autor, 2015.

4.2.1.2. ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Ni(II)

A figura 25 apresenta os resultados experimentais de adsorção do íon Ni(II) nas seis argilas estudadas. A tabela 7 mostra os valores das capacidades de adsorção e os parâmetros obtidos pelos modelos utilizados. Observa-se que a argila que apresenta a melhor capacidade de adsorção para este íon nas condições estudadas foi a argila sódica (27,52 mg.g⁻¹) e a argila que teve a menor capacidade foi o caulim (7,24 mg.g⁻¹). Quando se compara a capacidade de adsorção do Ni(II) com o Cu(II) nas seis argilas observa-se que o íon Cu(II) tem maior afinidade que o íon Ni(II). BAKER (2009), GU e EVANS (2007), YAVUS *et al.*, (2003), obtiveram resultados semelhantes no que diz respeito a preferência dos argilominerais pelo íon Cu(II) frente ao íon Ni(II). Por outro lado, POTGIETER (2006), utilizando paligorsquita da África do Sul obteve uma maior capacidade de adsorção para o íon Ni(II) frente ao íon Cu(II). Um estudo realizado por OLIVEIRA (2011), utilizando paligorsquita proveniente do estado da Paraíba também mostrou que o Ni(II) tem maior afinidade que o íon Cu(II).

A capacidade de adsorção do íon Ni(II) nos seis argilominerais segue a seguinte ordem: AS>ACCA>AF>AV>CAU>AT.

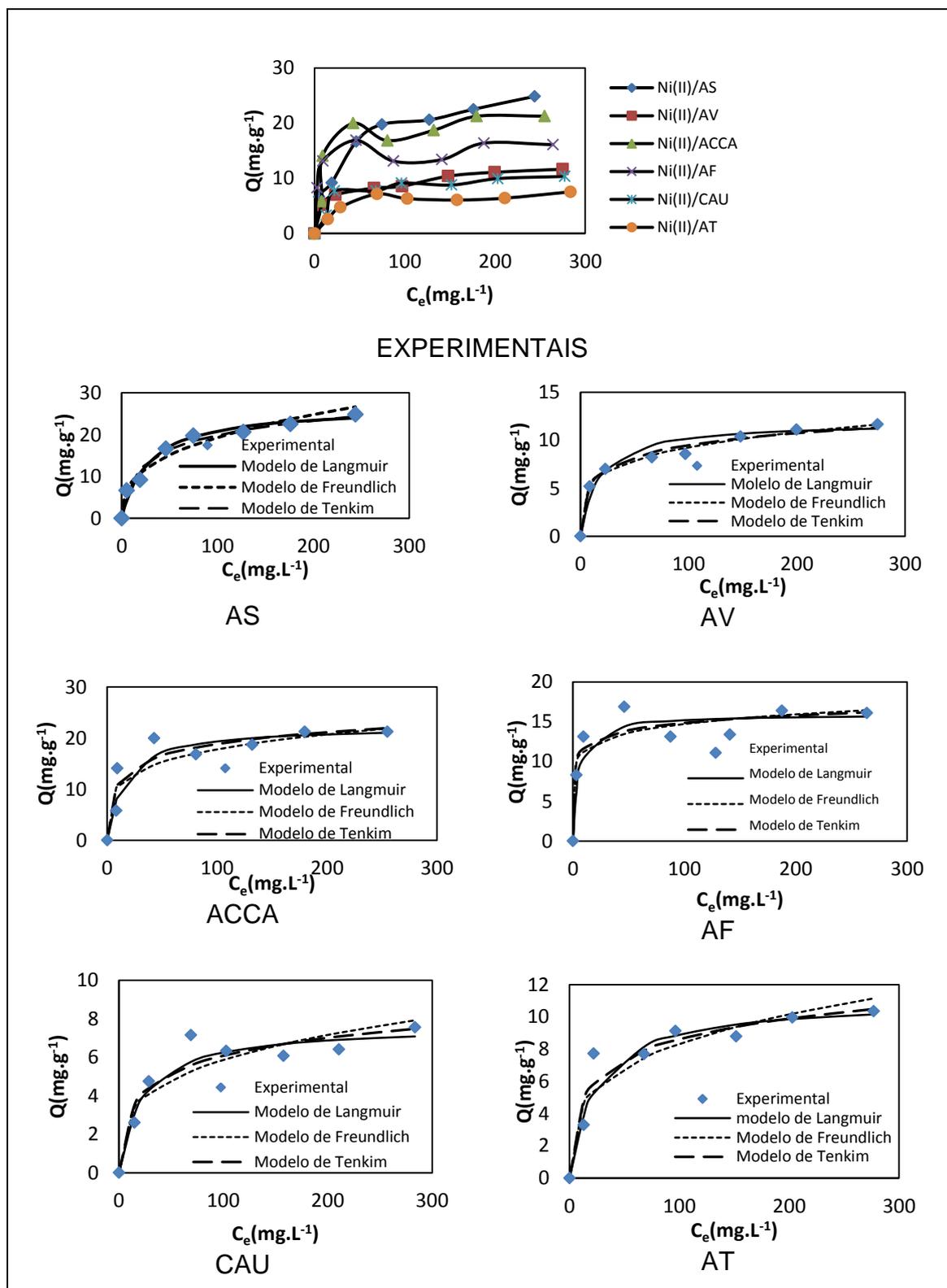
Fazendo uma análise comparativa com os métodos lineares e não lineares para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, percebe-se também uma similaridade, como a que ocorreu para o íon Cu(II), das capacidades máximas apresentadas a partir da equação de Langmuir quando utilizou-se os métodos lineares e não lineares. Todos os demais parâmetros das equações de Freundlich e Temkin são semelhantes quando também se compara os modelos lineares e não lineares. Os valores determinados de n usando os métodos lineares e não lineares foram respectivamente: AS(6,26 e 3,46), AV(2,33 e 2,61), ACCA(2,21 e 2,22), CAU(6,97 e 8,40), AF(3,09 e 3,20) e ATT(4,21 e 3,93) e CAU(3,14 e 3,01). Tais valores demonstram que o íon Ni(II) tem afinidade pelas seis argilas.

Semelhantemente aos resultados para a adsorção do íon Cu(II) nas seis argilas, observa-se que o íon Ni(II) apresenta uma melhor afinidade pelos argilominerais que apresentam montmorilonita do que os que não apresentam como o caulim e atapulgita. Trabalhos feitos por outros pesquisadores apresentam resultados próximos dos que foram obtidos neste estudo. JIANG *et al.*, (2010), utilizando uma caulinita natural obtiveram valor de capacidade máxima, de adsorção para o Ni(II) $0,90 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 6,0. ALVAREZ-AYUSO e GARCIA-SANCHES (2003), utilizando bentonita cálcica e bentonita sódica obtiveram uma capacidades de adsorção do Ni(II) de $6,3 \text{ mg.g}^{-1}$ e $24,3 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente. GUPTA e BHATTACHARYYA (2006), utilizando cinco tipos de argilas obteve valor máximo de adsorção de Ni(II) de $21,14 \text{ mg.g}^{-1}$ quando utilizou montmorilonita calcinada e valor mínimo de $2,75 \text{ mg.g}^{-1}$ quando utilizou o composto de tetrabutylamônio/montmorilonita caulinita. BAKER (2009), utilizando uma argila da Jordânia tratada com NaNO_3 obteve capacidade de adsorção de $48,54 \text{ mg.g}^{-1}$ a 25°C . POTGIETER (2006), utilizando paligorsquita da África do Sul obteve capacidade de adsorção de $33,44 \text{ mg.g}^{-1}$. VIEIRA *et al.*,(2010), utilizando bentonita bofe calcinada proveniente do estado da Paraíba obtiveram capacidade de adsorção de $2,87 \text{ mg.g}^{-1}$.

Os resultados acima quando confrontados com os do presente trabalho mostram que mesmo sem nenhum tratamento prévio as argilas estudadas apresentam uma capacidade de adsorção para o íon Ni(II) próximas ou superiores as citadas. Percebe-se por exemplo que as argilas quando sofrem um processo de calcinação podem diminuir sua capacidade de adsorção frente aos íons metálicos porque ocorrem perdas de sítios como OH⁻. O processo de calcinação é utilizado muitas vezes com o intuito de utilizar as argilas em colunas de leito fixo por torna-las mais hidrofóbicas, diminuindo desta forma sua impermeabilidade ALMEIDA NETO (2011).

A tabela 8 apresenta de forma comparativa os valores de capacidade de adsorção para o íon Ni(II) apresentados por alguns autores que trabalharam com adsorventes semelhantes aos utilizados neste trabalho.

Figura 25 - Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e AT e curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim em pH 5,5, T= 28°C e velocidade de agitação de 150 rpm.



Fonte: Autor, 2015

Tabela 7-Parâmetros de adsorção a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do íon Ni(II) usando os métodos: linear e não linear. Unidades das constantes: Q_{\max} (mg.g⁻¹), K_L (L.mg⁻¹), K_F (mg^{1-(1/n)}.L^{-1/n}.g⁻¹), K_T (L.mg⁻¹).

Método Linear											
Langmuir				Freundlich				Temkin			
ARGILA	Q_{\max}	K_L	R^2	N	K_F	R^2	B	K_T	R^2		
AS	26,84	0,035	0,990	2,785	3,705	0,959	4,917	0,582	0,961		
AV	11,92	0,058	0,985	4,405	3,252	0,979	1,826	1,788	0,959		
ACCA	22,32	0,065	0,989	4,529	6,439	0,913	3,337	2,836	0,717		
CAU	7,645	0,044	0,976	3,455	1,544	0,732	1,344	0,920	0,747		
AF	15,94	0,198	0,986	8,682	8,654	0,622	1,366	523,8	0,591		
ATT	11,03	0,041	0,990	3,480	2,215	0,709	1,836	1,090	0,797		

Método não Linear												
Langmuir				Freundlich				Temkin				
ARGILA	Q_{\max}	K_L	R^2	ERRSQ	N	K_F	R^2	ERRSQ	B	K_T	R^2	ERRSQ
AS	27,52	0,033	0,936	5,00x10 ⁻¹⁴	2,986	4,607	0,984	0,0001	3,957	1,979	0,943	1,541
AV	11,32	0,070	0,964	3,70x10 ⁻³¹	7,835	4,821	0,952	4,671	1,733	1,748	0,989	0,013
ACCA	21,67	0,206	0,899	3,05x10 ⁻³¹	2,666	2,321	0,999	0,001	3,647	1,253	0,943	0,001
CAU	7,242	0,066	0,907	8,6x10 ⁻¹¹	4,448	2,111	0,847	5,222	1,161	2,243	0,795	1,652
AF	16,68	0,203	0,950	2,10x10 ⁻²⁷	3,424	5,519	0,983	4,097	3,647	1,253	0,943	0,001
ATT	11,53	0,0314	0,999	4,50x10 ⁻¹⁵	4,344	2,913	0,837	7,917	1,669	2,447	0,739	0,705

Fonte, Autor, 2015.

Tabela 8 - Comparação dos parâmetros de Langmuir na adsorção dos íons Ni(II) nas argilas estudadas neste trabalho e de outros autores reportados na literatura.

Adsorvente	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	Referência
Caulinita Natural	0,90	0,121	(JIANG, 2010)
Montmorilonita Calcinada	21,14	137,54	(BHATTACHARYYA, 2006)
Paligorsquita com ativação ácida	93,02	0,0016	(CHEN <i>et al.</i> , 2007)
Argila sódica	26,84	0,035	Presente Estudo
Argila verde	11,92	0,058	Presente Estudo
Argila chocolate cálcica	22,32	0,065	Presente Estudo
Caulim	7,645	0,044	Presente Estudo
Argila férrica	15,948	0,198	Presente Estudo
Atapulgita	11,03	0,041	Presente Estudo

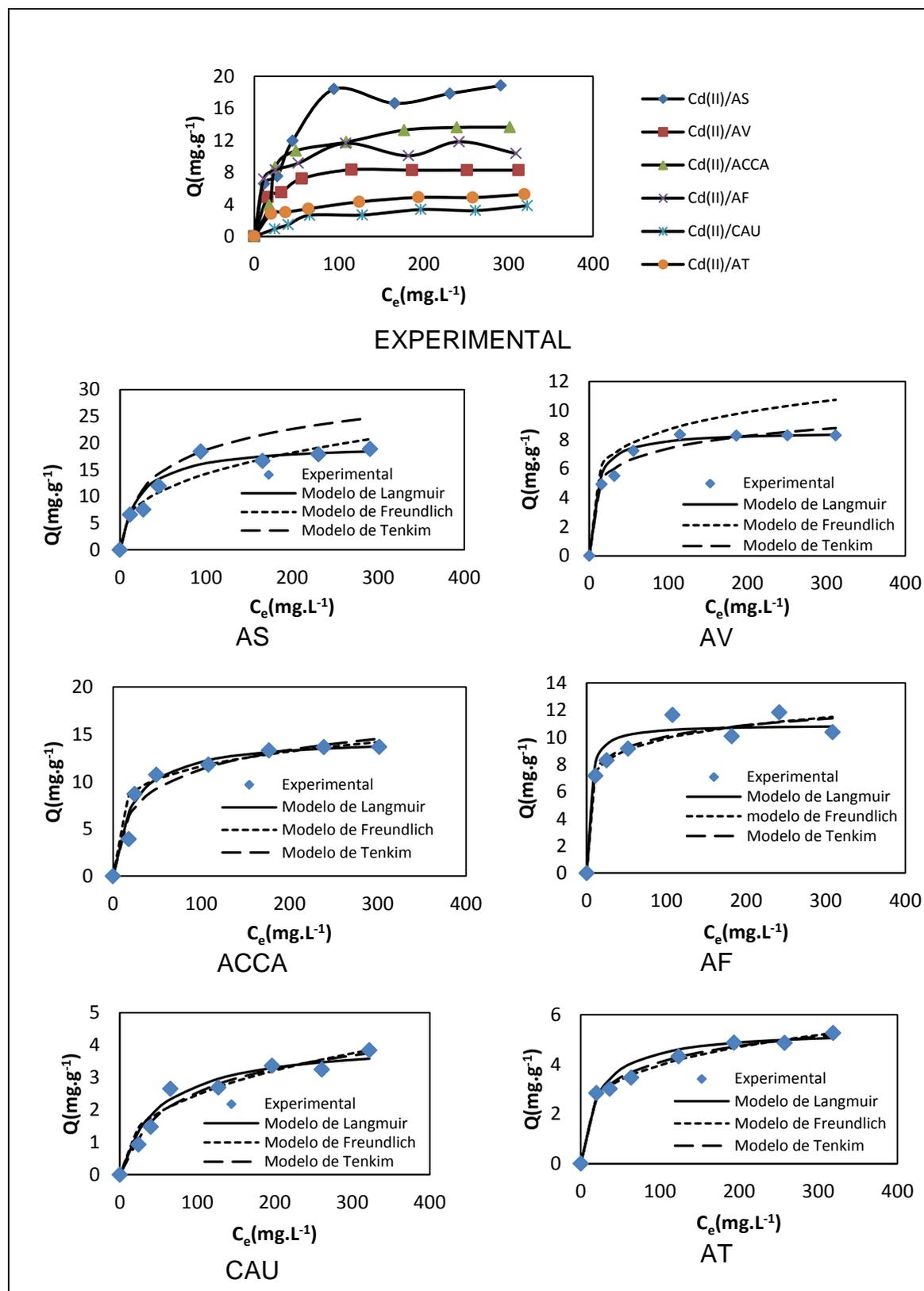
4.2.1.3. ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Cd(II)

A figura 26 apresenta as curvas experimentais e teóricas dos equilíbrios de adsorção do íon Cd(II) nas seis argilas estudadas. A tabela 9 mostra os valores das capacidades de adsorção e os parâmetros obtidos pelos modelos utilizados. Observa-se a seguinte ordem de capacidade de adsorção: AS>ACCA>AF>AV>AT>CAU. Observa-se que a argila que tem maior afinidade pelo íon Cd(II) é a sódica ($24,39 \text{ mg.g}^{-1}$) e a que tem menor afinidade é o caulim ($6,38 \text{ mg.g}^{-1}$). Estes resultados são semelhantes aos apresentados por vários autores quando comparam as argilas do tipo montmorilonita com as que não possuem este tipo de argilomineral. SDIRI (2011), utilizando uma argila natural do tipo montmorilonita da Tunísia obteve uma capacidade de adsorção de $15,06 \text{ mg.g}^{-1}$. ADEBOWALE *et al.*, (2008), utilizando uma argila do tipo caulinita da Nigéria obtiveram capacidade de adsorção de $18,18 \text{ mg.g}^{-1}$. GUPTA E BHATTACHARYYA (2008), estudando a adsorção de Cd em montmorilonita e em caulinita obtiveram as capacidade de adsorção de $30,7 \text{ mg.g}^{-1}$ e $6,8 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente. WU *et al.*, (2011), utilizando montmorilonita cálcica da China obtiveram uma capacidade de adsorção de $14,14 \text{ mg.g}^{-1}$. SARI E TUZEN (2014), utilizando caulinita da Turquia obtiveram uma capacidade de $14,11 \text{ mg.g}^{-1}$.

Todas as capacidade de adsorção do íon Cd(II) ficaram inferior as capacidades de adsorção do íon Cu(II) e Pb(II) nos seis argilominerais. Quando se compara a preferência pela adsorção destes três íons metálicos percebe-se que os íons Cu(II) e Pb(II) têm maior afinidade com as argilas quando comparada ao Cd(II). Outros trabalhos mostram comportamento semelhante quando se trabalha com estes dois íons. UNUABONAH *et al.*, (2008), mostraram que a preferência do íon Pb(II) ou pelo íon Cd(II) frente a caulinita depende da força iônica. Em seu trabalho ele utilizou uma caulinita da Nigéria modificada com tetraborato de sódio. Usando como eletrólitos os sais: NaNO₃, NaCl, Ca(NO₃)₂ e CaCl₂ ele mostrou que na maioria dos casos o íon Pb(II) tem mais afinidade pelo adsorvente do que o íon Cd(II) com exceção quando ele usa uma solução de NaNO₃ 0,1M onde a capacidade de adsorção para o Cd(II) foi 36,63 mg.g⁻¹ enquanto que a capacidade para o Pb(II) foi 33,78 mg.g⁻¹. OZDES *et al.*, (2011), utilizando uma argila da Turquia em pH 4,0 obtiveram capacidade máxima de adsorção de 13,09 mg.g⁻¹ para o Cd(II) e 53,76 mg.g⁻¹ para o Pb(II).

A tabela 10 apresenta os dados comparativos das capacidades de adsorção do íon Cd(II) obtidas por alguns pesquisadores em condições semelhantes as apresentadas no presente trabalho.

Figura 26 - Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e AT e curvasteóricas a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim em pH 5,5, T= 28°C e velocidade de agitação de 150 rpm.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 9- Parâmetros de adsorção a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do íon Cd^{+2} usando os métodos: linear e não linear. Unidades das constantes: $Q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$, $K_L(\text{L.mg}^{-1})$, $K_F(\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{L}^{-1/n}.\text{g}^{-1})$, $K_T(\text{L.mg}^{-1})$.

Método Linear												
ARGILA	Langmuir			Freundlich				Temkin				
	Q_{max}	K_L	R^2	N	K_F	R^2	B	K_T	R^2			
AS	26,81	0,044	0,983	2,840	2,815	0,887	5,593	0,283	0,949			
AV	21,82	0,119	0,984	5,402	3,099	0,873	1,226	4,182	0,882			
ACCA	21,68	0,047	0,986	5,534	5,057	0,960	2,926	0,477	0,856			
CAU	4,149	0,019	0,945	2,652	2,296	0,835	1,024	0,121	0,931			
AF	10,93	0,259	0,989	7,716	5,476	0,787	1,189	47,09	0,740			
ATT	5,408	0,046	0,989	4,210	1,338	0,978	0,923	0,847	0,962			

Método não Linear												
ARGILA	Langmuir				Freundlich				Temkin			
	Q_{max}	K_L	R^2	ERRSQ	N	K_F	R^2	ERRSQ	B	K_T	R^2	ERRSQ
AS	24,39	0,005	0,987	3,411	1,655	0,428	0,958	6,581	1,367	1,372	0,766	0,010
AV	24,39	0,005	0,980	6,764	1,752	1,254	0,644	262,3	3,016	2,489	0,991	0,001
ACCA	22,55	0,045	0,898	10,42	3,833	5,105	0,998	10,06	2,946	2,482	0,997	0,001
CAU	6,385	0,004	0,957	0,584	1,618	0,112	0,991	0,809	0,285	1,349	0,983	0,001
AF	11,22	0,138	0,971	3,810	7,549	5,424	0,987	4,414	1,881	2,499	0,874	0,107
ATT	7,760	0,005	0,966	10,47	1,832	0,496	0,915	9,906	1,282	2,273	0,556	0,001

Fonte: Autor, 2015.

Tabela 10 - Comparação dos parâmetros de Langmuir na adsorção dos íons Cd^{+2} nas argilas estudadas neste trabalho e de outros autores reportados na literatura.

Adsorvente	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	Referência
Argila ilita da Turquia	13,09	0,0065	(OZDES, 2011)
Montmorilonita-Ca modificada com ácido húmico	14,14	0,030	(WU, 2011)
Argila sódica	26,81	0,044	Presente Estudo
Argila verde	21,82	0,119	Presente Estudo
Argila chocolate cálcica	21,68	0,047	Presente Estudo
Caulim	4,149	0,019	Presente Estudo
Argila férrica	10,93	0,259	Presente Estudo
Atapulgita	5,408	0,046	Presente Estudo

Fonte: Autor, 2015.

4.2.1.4. ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Pb(II)

A figura 27 apresenta os equilíbrios de adsorção do íon Pb(II) nas seis argilas estudadas. A tabela 11 mostra os valores das capacidades de adsorção e os parâmetros obtidos pelos modelos utilizados. Observa-se pelas curvas abaixo que a atapulgita apresenta uma capacidade de adsorção muito superior as demais argilas. A sequência decrescente para capacidade de adsorção de Pb(II) nas condições estudadas foi: AT>AS>ACCA>AF>AV>CAU.

Com relação aos demais íons estudados o Pb(II) teve uma boa afinidade pelos argilominerais. Quando se compara com o Cd(II) observa-se que o íon Pb(II) tem maior afinidade para todas as argilas estudadas. Quando se compara a adsorção do íon Pb(II) com o íon Ni(II) percebe-se que apenas na argila férrica o íon Ni(II) teve maior afinidade que o Pb(II) . Quando comparado a adsorção do íon Cu(II) apenas as argilas sódica e atapulgita retém mais Pb(II) que Cu(II) .

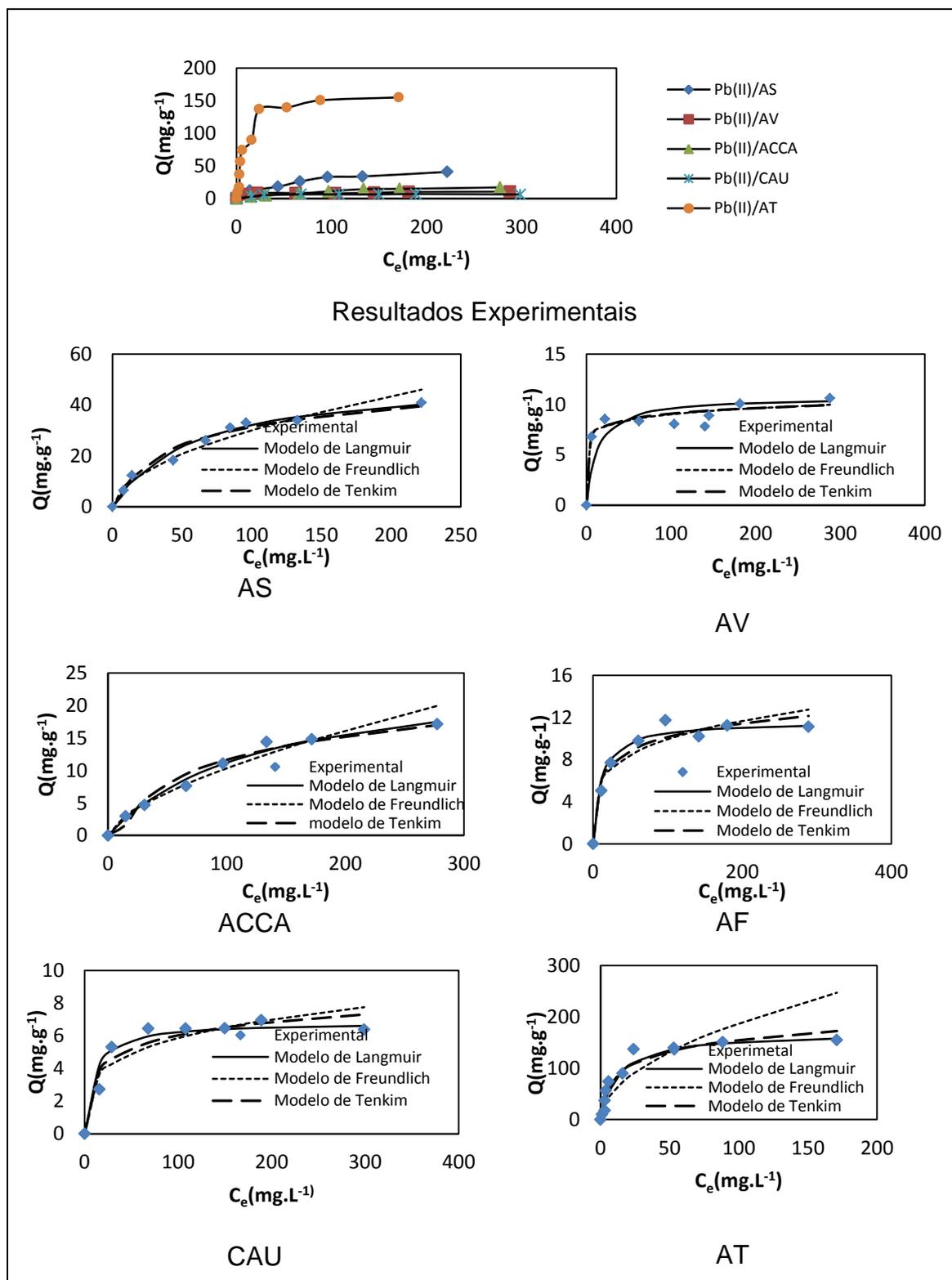
Os resultados da capacidade máxima de adsorção do íon Pb(II) na argila atapulgita foram $169,4 \text{ mg.g}^{-1}$ pelo método linear e $97,7 \text{ mg.g}^{-1}$ pelo método não linear. Neste sistema acredita-se, como citado anteriormente, que esteja ocorrendo precipitação do íon Pb(II) pela presença excessiva do íon carbonato presente na composição química do argilomineral. Este processo de

precipitação traz uma dificuldade de em saber qual deva ser efetivamente a participação de processos de adsorção na diminuição da concentração do íon Pb(II) na soluções iniciais.

Alguns trabalhos corroboram com os dados apresentados em nosso estudo. HIZAL e APAK (2006), estudando a adsorção de cobre e chumbo com caulinita e caulinita com ácido húmico obtiveram uma capacidade de adsorção para o chumbo maior do que a do o cobre, $6,216 \text{ mg.g}^{-1}$ para Pb(II) e $2,77 \text{ mg.g}^{-1}$ para o Cu(II). ADEBOWALE (2005), estudando uma caulinita da Nigéria observou que uma maior afinidade pelo chumbo ($17,54 \text{ mg.g}^{-1}$) do que pelo cádmio ($7,37 \text{ mg.g}^{-1}$). RYBICKA *et al.*, (1995), estudando a capacidade de adsorção dos íons Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) e Zn(II) em três argilas observaram que a montmorilonita adsorve na seguinte ordem decrescente Pb>Cd ~Cu>Zn. POTGIETER *et al.*, (2006), estudando a capacidade de adsorção dos íons Pb(II), Ni(II), Cr(II) e Cu(II) em paligorsquita, obtiveram a seguinte ordem decrescente para capacidade de adsorção Pb>Cr>Ni>Cu.

A tabela 12 apresenta os dados comparativos das capacidades de adsorção do íon Pb(II) obtidas por alguns pesquisadores em condições semelhantes as apresentadas no presente trabalho.

Figura 27 - Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e AT e curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim em pH 5,5, T= 28°C e velocidade de agitação de 150 rpm.



Fonte:

Autor,

2015.

Tabela 11 - Parâmetros de adsorção a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do íon Pb(II) usando os métodos: linear e não linear. Unidades das constantes: $Q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$, $K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$, $K_F(\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{L}^{-1/n}\cdot\text{g}^{-1})$, $K_T(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$.

ARGILA	Método Linear											
	Langmuir			Freundlich				Temkin				
	Q_{\max}	K_L	R^2	N	K_F	R^2	B	K_T	R^2			
AS	50,76	0,017	0,978	1,862	2,531	0,928	10,26	0,211	0,967			
AV	10,76	0,081	0,983	8,491	5,814	0,753	0,808	755,4	0,722			
ACCA	25,64	0,007	0,967	1,549	0,528	0,978	5,247	0,091	0,958			
CAU	6,816	0,103	0,991	3,907	1,801	0,665	1,168	1,729	0,714			
AF	11,61	0,093	0,995	4,249	3,358	0,828	1,891	2,133	0,841			
ATT	169,4	0,079	0,988	1,943	17,54	0,795	32,48	1,182	0,932			

ARGILA	Método não Linear											
	Langmuir				Freundlich				Temkin			
	Q_{\max}	K_L	R^2	ERRSQ	N	K_F	R^2	ERRSQ	B	K_T	R^2	ERRSQ
AS	49,73	0,013	0,990	4,829	2,162	3,534	0,977	12,43	5,502	2,269	0,773	0,012
AV	8,664	0,408	0,914	6,061	8,612	5,508	0,999	2,414	1,683	2,287	0,761	0,020
ACCA	26,25	0,007	0,998	3,248	2,054	1,106	0,974	7,746	1,528	2,217	0,894	0,739
CAU	7,333	0,060	0,921	1,850	2,603	0,927	0,999	0,003	1,173	2,238	0,774	0,298
AF	12,47	0,050	0,984	0,122	5,323	4,240	0,873	5,675	2,445	1,260	0,906	0,179
ATT	97,70	0,690	0,946	3,844	0,642	1,196	0,996	0,556	15,28	10,34	0,961	0,001

Fonte: Autor, 2015.

Tabela 12 - Comparação dos parâmetros de Langmuir na adsorção dos íons Pb(II) nas argilas estudadas neste trabalho e de outros autores reportados na literatura.

Adsorvente	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	Referência
Clay mixture containing boron	79,4	0,11	(OLGUN, 2012)
Argila ilita da Turquia	53,76	0,069	(OZDES, 2011)
Argila sódica	50,76	0,017	Presente Estudo
Argila verde	10,76	0,081	Presente Estudo
Argila chocolate cálcica	25,64	0,007	Presente Estudo
Caulim	6,816	0,103	Presente Estudo
Argila férrica	11,614	0,093	Presente Estudo
Atapulgita	169,4	0,079	Presente Estudo

Como já foi mencionado, as argilas do grupo das esmectitas, dentre elas a montmorilonita e a nontronita possuem alta atividade química, pois possuem em suas estruturas cátions trocáveis. A presença de montmorilonita é o grande responsável pela boa capacidade de adsorção de alguns argilominerais. Sua estrutura é dioctaédrica e apresenta uma fórmula química representada por $E^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})SiO_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$. Onde E^{+} representa os cátions substituíveis. Este tipo de argilomineral pertence a um grupo chamado de argilas de alta atividade. Esta alta atividade está relacionada a carga elétrica do argilomineral. As esmectitas possuem carga elétrica negativa, resultado proveniente das substituições isomórficas do Si^{4+} por Al^{3+} e do Al^{3+} por Mg^{+2} ou Fe^{+2} . Já as argilas caulinita e paligorsquita possuem atividade química baixa por possuírem carga superficial nula. Isto é determinante para que se possam compreender os perfis das capacidades de adsorção dos quatros íons estudado nas seis argilas.

Das seis argilas estudadas, a argila sódica, é que tem a maior expansibilidade quando em contato com água. Esta propriedade da argila não é muito interessante quando se pretende trabalhar com sistemas em fluxo contínuo, visto que este material acaba impermeabilizando os sistemas porosos, dificultando o processo de filtração. A argila sódica é uma das mais hidrofílicas quando comparada as demais argilas. Isto decorre do fato de a própria estrutura cristalina da argila (2:1) e da quantidade de cátions

intercalados nos interstícios basais. Alguns autores, com a intenção de tornar este tipo de argila menos plástica possível, propõem que a mesma seja submetida a processos de calcinação. Tal processo diminui a capacidade impermeabilizante da argila e também sua capacidade de adsorção frente a íons metálicos, visto que após a calcinação, ocorre um aumento da hidrofobicidade do argilomineral.

A argila verde apresentou uma boa capacidade de remoção frente ao íon Cu(II) e uma razoável capacidade frente os outros íons. Este argilomineral não apresentou uma capacidade de troca catiônica muito considerável quando comparada as argilas sódica, férrica e chocolate cálcica. Esta argila apresenta uma quantidade considerável de ferro (20,85%). Apesar de conter uma quantidade considerável de potássio (10,52%) é bem provável que o mesmo esteja em sua forma majoritária como feldspato e não como cátion trocável.

A argila chocolate cálcica apresenta uma boa capacidade de adsorção frente aos íons estudados, destacando-se a adsorção do íon Cu(II). Esta argila apresentou a maior capacidade de troca catiônica (16,1 meq/100g de argila). Isto vem demonstrar que boa parte dos íons cálcio e potássio, existentes no argilomineral estão na forma de cátions trocáveis. Como na argila sódica, a argila chocolate cálcica apresenta minerais do grupo das esmectitas como a montmorilonita.

A argila férrica apresentou uma boa capacidade de remoção para todos os íon metálicos quando comparada as outras argilas. O íon Cu(II) foi o que apresentou uma melhor afinidade. Este argilomineral contém em sua composição montmorilonita, caulinita e quartzo. É bem provável que boa parte do cálcio e o potássio existentes nesta argila encontram-se como cátions trocáveis.

O caulim foi o argilomineral que apresentou as menores capacidade de remoção para os quatro íons metálicos. Este resultado está de acordo com a composição química do caulim, composto principalmente pela moscovita e considerável quantidade de quartzo. A moscovita pertence aos grupos das micas e apresenta a fórmula química $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$. É considerado um mineral de baixa atividade pois possui carga alta, ou seja, próxima de zero.

A atapulgita apresentou uma capacidade de remoção muito elevada para o íon Pb^{+2} e razoável capacidade para os demais íons. Um estudo minucioso da composição química deste argilomineral revela que o mesmo apresenta uma quantidade de cálcio muito elevada, cerca de 50%. Em testes realizados com ácido clorídrico concentrado observa-se a presença de carbonato evidenciado pelo desprendimento de CO_2 . Tal resultado demonstra a possibilidade de precipitação do chumbo na forma de carbonato. A constante de solubilidade (K_{ps}) para o carbonato de chumbo é muito baixa, $7,4 \times 10^{-14}$.

Estes resultados indicam que a remoção do íon $Pb(II)$ pela atapulgita envolve não só um, mas dois mecanismos: a dissolução da calcita presente no argilomineral, seguidos por precipitação de carbonato de chumbo. O segundo mecanismo é a adsorção do íon $Pb(II)$ pelos argilominerais presentes como a paligorsquita.

4.2.2. COMPARAÇÃO COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN

Para cada argila observa-se, a partir do método linear, os seguintes parâmetros: a argila sódica apresentou uma capacidade de adsorção para o íon $Cu(II)$ igual a $35,71 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,065 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon $Ni(II)$ igual a $26,84 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,035 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon $Cd(II)$ igual a $26,81 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,044 \text{ L.mg}^{-1}$ e para o íon $Pb(II)$ $50,76 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,017 \text{ L.mg}^{-1}$. Observa-se a partir destes dados que o valor de K_L obedece uma sequência para a capacidade de adsorção nos íons $Cu(II) > Ni(II) \sim Cd(II)$. Entretanto observa-se que o valor de K_L para o íon $Pb(II)$ é menor que os para os demais íons mesmo sendo o chumbo aquele que teve a maior capacidade de adsorção frente a argila sódica. Apesar do valor de K_L ser inferior para o íon $Pb(II)$ a ordem de grandeza é a mesma para os outros valores de K_L 10^{-2} . A pequena diferença nos valores de K_L não nos permite inferir a respeito da capacidade de adsorção do íon $Pb(II)$ ser maior que os demais íons utilizando este parâmetro.

A argila verde apresentou uma capacidade de adsorção para o íon Cu(II) igual a $47,62 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,029 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Ni(II) igual a $11,92 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,058 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Cd(II) igual a $8,38 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,119 \text{ L.mg}^{-1}$ e para o íon Pb(II) $10,76 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,081 \text{ L.mg}^{-1}$. Da mesma forma que a argila sódica, a argila verde não apresentou relação crescente entre a capacidade de adsorção e o valor de K_L . Mesmo, assim os valores de K_L estão muito próximos em ordem de grandeza. Além disto, todas as argilas foram utilizadas sem nenhum tratamento prévio e, portanto, espera-se que os processos adsorptivos ocorram de forma heterogênea.

A argila chocolate cálcica apresentou uma capacidade de adsorção para o íon Cu(II) igual a $57,14 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,020 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Ni(II) igual a $22,32 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,065 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Cd(II) igual a $14,68 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,047 \text{ L.mg}^{-1}$ e para o íon Pb(II) $25,64 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,007 \text{ L.mg}^{-1}$. Os valores reforçam o que acontece com os íons Cu(II) e Ni(II). Apesar dos valores de K_L não estarem na mesma ordem crescente de capacidade de adsorção, estão numa mesma ordem de grandeza.

A argila férrica apresentou uma capacidade de adsorção para o íon Cu(II) igual a $34,72 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,056 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Ni(II) igual a $15,94 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,192 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Cd(II) igual a $10,93 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,259 \text{ L.mg}^{-1}$ e para o íon Pb(II) $11,61 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,093 \text{ L.mg}^{-1}$. Os valores refletem comportamento semelhante as demais argilas.

A atapulgita apresentou uma capacidade de adsorção para o íon Cu(II) igual a $34,72 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,056 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Ni(II) igual a $11,03 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,041 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Cd(II) igual a $5,408 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,046 \text{ L.mg}^{-1}$ e para o íon Pb(II) $169,4 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,079 \text{ L.mg}^{-1}$. Para este argilomineral é necessário considerar que provavelmente tenha ocorrido a precipitação do íon Pb(II) a partir do carbonato presente na amostra.

Não se pode, portanto inferir a respeito do mecanismo envolvido nos processos adsorptivos.

O caulim apresentou uma capacidade de adsorção para o íon Cu(II) igual a $10,29 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,109 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Ni(II) igual a $7,645 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,044 \text{ L.mg}^{-1}$; para o íon Cd(II) igual a $4,14 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,019 \text{ L.m.g}^{-1}$ e para o íon Pb(II) $6,816 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir igual $0,103 \text{ L.mg}^{-1}$. Semelhante a todos os outros cinco argilominerais este também apresentou uma relação entre os valores de K_L numa mesma ordem de grandeza.

A partir de uma análise dos dados referentes ao modelo de Langmuir para estes seis argilominerais frente a estes quatro íons, pode-se verificar que em todos os casos os valores de K_L ficaram bem próximos para cada sistema mesmo sem seguir uma sequência crescente para valores da capacidade de adsorção. Isto pode ser explicado pelo fato de que os argilominerais estudados foram utilizados em sua forma bruta. A heterogeneidade da composição mineralógica de cada argila estudada influencia fortemente na construção de um desenho para um mecanismo de adsorção nestas argilas. CARDOSO (2014), estudando a adsorção de Cu(II), Zn(II) e Ni(II) em sedimentos argilosos do estado do Acre obteve os seguintes dados : para Ni(II) na amostra H6B $q=125 \text{ mg.g}^{-1}$ e $K_L=0,009 \text{ L.mg}^{-1}$, para Zn(II) $q= 98 \text{ mg.g}^{-1}$ e $K_L= 0,0225 \text{ L.mg}^{-1}$, para Cu(II) $q= 146 \text{ mg.g}^{-1}$ e $K_L = 0,013 \text{ L.mg}^{-1}$.

O parâmetro n de Freundlich para o íon Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila sódica assumiram os valores de 6,261, 2,785, 2,840 e 1,862 respectivamente. Para os íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila verde assumiram os valores de 2,339, 4,405, 5,402 e 8,490 respectivamente. Para os íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila chocolate cálcica assumiram os valores de 2,218, 4,429, 5,534 e 1,549 respectivamente. Para os íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila férrica assumiram os valores de 3,098, 8,682, 7,716 e 1,943 respectivamente Para os íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na atapulgita assumiram os valores de 2,426, 3,480, 4,210 e 1,943 respectivamente. Para os íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) no caulim assumiram os valores de 6,974, 3,455, 2,652 e 3,907 respectivamente. Todos

este valores para n demonstram que a adsorção dos quatro íons nas seis argilas são favoráveis pois $1 < n < 10$, (SODRÉ, 2001).

Quando se observa os valores de R^2 para o modelo de Temkin percebe-se que este modelo foi o que menos se adequou aos dados experimentais. BORGES (2011), estudando a adsorção de zinco e cobalto em amostras de latossolo da Bahia, utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, verificou também que o modelo de Temkin obteve baixa correlação com os dados experimentais.

4.2.3. EQUILIBRIO EM SISTEMAS MULTIELEMENTARES

Em muitos processos industriais os efluentes gerados são formados misturas de muitos componentes. As indústrias dos setores de galvanoplastia produzem efluentes com vários metais dissolvidos, onde se podem destacar os metais cobre, níquel, ferro, zinco, chumbo e cromo. (MILANEZ 2003, AMARAL 2001). Desta forma para se estudar a possibilidade do uso de processos de adsorção em misturas metálicas é que foram realizados ensaios com misturas dos quatro íons estudados.

Tal estudo foi dirigido para se avaliar o efeito causado pela competição dos quatro íons pelos sítios de adsorção nas seis argilas. Para isso foram realizados ensaios com soluções multielementares contendo os quatro íons com concentrações aproximadas. Com tal estudo pretendemos mostrar se os adsorventes utilizados apresentam ou não uma seletividade específica por algum dos quatro íons metálicos estudados. Além de ter sido feita a verificação, para cada íon metálico individualmente, para saber se houve ou não um aumento da capacidade de adsorção, quando comparado aos sistemas monoelementares referidos anteriormente.

As curvas apresentadas na figura 28 mostram os perfis das isotermas de adsorção para os quatro íons em sistemas multielementares.

Observam-se através das curvas perfis diferentes das capacidades máximas de adsorção quando se utilizaram as seis argilas. Quando utilizou-se a argila sódica a capacidade de adsorção segue a seguinte ordem crescente $Cd < Cu < Pb < Ni$. Já para a argila verde a ordem foi $Cd < Ni < Cu < Pb$. Para a argila chocolate cálcica observa-se a seguinte sequência $Cd < Ni < Pb < Cu$. Nos experimentos com a argila férrica obtivemos $Cd < Ni < Pb \cong Cu$. Quando se utilizou a atapulgita a sequência foi $Cd \cong Ni < Cu < Pb$. E por fim quando se utilizou o caulim percebe-se a ordem $Cd \cong Ni < Pb \cong Cu$.

Observa-se pelos dados da tabela 13 que todas as capacidades de adsorção utilizando sistemas multielementares foram menores que os resultados quando se trabalhou com sistemas monoelementares.

Um fato importante observado é que os valores das capacidades máximas os sistemas multielementares foram todos menores do que nos sistemas monoelementares para todos os metais estudados. Todavia, quando faz-se a soma das capacidades máximas dos metais no sistema multielementares, percebe-se que o resultado fica bem próximo dos valores das capacidades máximas nos sistemas mono elementares. Isto nos leva a perceber que todas as argilas estudadas não possuem sítios ativos específicos para um determinado metal. Apenas a atapulgita apresentou um valor muito mais elevado na capacidade de adsorção do íon Pb(II) no sistema monoelementar. Como já foi discutido anteriormente acredita-se que este valor elevado se deu devido a presença do íon carbonato de cálcio ser muito elevada na atapulgita provocando a precipitação do íon Pb(II).

As sequências nas capacidades de adsorção não seguem um padrão definido, visto que diversos fatores podem influenciar nos processos de adsorção. Fatores que podem está relacionados a composição química do argilomineral, arranjo da estrutura cristalina dos argilominerais, do grau de contaminação das argilas, da CTC, etc. existem também fatores diretamente relacionados ao adsorbato. No caso dos metais, fatores como: Raio iônico, raio iônico hidratado, acidez do metal, eletronegatividade, especiação metálica em função do pH, etc.

Diversos autores tentam explicar o motivo que provoca a sequência da capacidade de adsorção usando as propriedades citadas acima, dentre outras.

WHITTEN e GAILEY (1981), apresentaram os valores dos raios iônicos em angstroms na seguinte sequência decrescente: Pb(1,21) > Cd(0,97) > Cu(0,70) > Ni(0,69). GOMES *et al.*, (2001) apresentaram a seguinte sequência de eletronegatividade Cu(1,9)>Pb(1,8)=Ni(1,8)>Cd(1,7). Para BAES e MESMER (1976) as constante de hidrólises seguem a ordem Pb(7,8) > Cu(8,0) > Ni(9,9) > Cd(10,1). Para MISONO (1967) *et al.*, a acidez de Lewis segue a sequência Pb(3,58) > Cd(3,04) > Cu(2,89) > Ni(2,82).

De uma forma geral percebe-se que os íons Cu(II) e Pb(II) apresentam uma capacidade de adsorção superior aos íons Cd(II) e Ni(II) nos seis

argilominerais estudados, tanto nos sistemas monoelementares como multielementares.

Estes resultados podem ser considerados quando se observa principalmente a dureza do íon Pb(II) e a eletronegatividade tanto do Pb(II) como do Cu(II). Muitos estudos sobre adsorção dos íons metálicos em estruturas contendo argila mostram uma maior afinidade pelo íon Pb(II) frente aos outros íons (BASTA e TABATABAI, 1992; GAO *et al.*, 1997; SAHA *et al.*, 2001).

Uma forma de se avaliar os efeitos que uma espécie química faz sobre outra em processos adsorptivos é calculando a razão Q_{mix}/Q , onde Q_{mix} é a capacidade máxima de adsorção da espécie em sistemas multielementares e Q é a capacidade máxima em sistemas monoelementares (MOHAN e CHANDER, 2001):

Quando $Q_{Mix}/Q > 1$ a sorção é promovida pela presença de outros íons metálicos;

Quando $Q_{Mix}/Q = 1$ não existe interação observável;

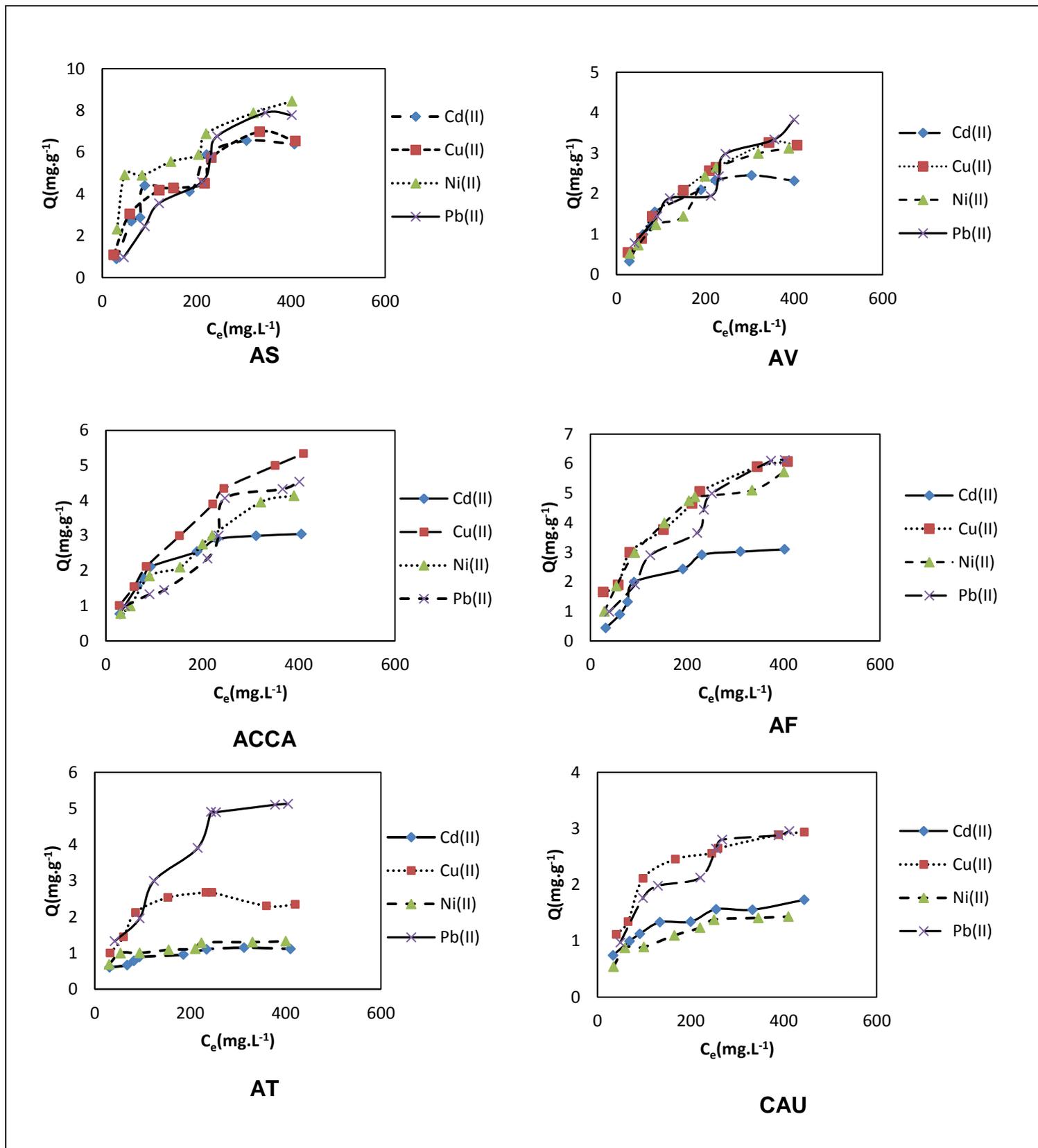
Quando $Q_{Mix}/Q < 1$ a sorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos.

Para os ensaios realizados com as seis argilas e os quatro íons metálicos observa-se uma relação Q_{mix}/Q sempre menor que 1. Percebe-se, portanto que todos os metais competem pelos sítios ativos dos argilominerais sem que exista algum tipo de especificidade por parte dos argilominerais pela adsorção de algum dos íons estudados. Percebe-se também que a força iônica resultante dos sistemas multielementares não favorece de forma positiva nenhum dos metais estudados.

FUTALAN *et al.* (2011), estudando a adsorção dos íons Cu(II), Pb(II) e Ni(II) em quitosana imobilizada em bentonita mostra que as capacidades de adsorção em sistemas monoelementares são todas maiores que para os sistemas binários Cu(II)/Pb(II), Ni(II)/Pb(II) e Cu(II)/Ni(II) demonstrando também um efeito antagônico sobre a capacidade de adsorção em sistemas multicomponentes. PRASAD *et al.*, (2008), estudando a adsorção dos íons

Pb(II), Cu(II), e Zn(II) em adsorventes minerais mostraram também que os sistemas multicomponentes apresentaram uma capacidade ligeiramente inferior quando comparados aos sistemas monocomponentes. Entretanto outros autores tem demonstrado que a capacidade de adsorção pode aumentar em sistemas multicomponentes. LIU *et al.*, (2008), estudando a adsorção dos íons Cu(II) e Pb(II) em dietilenotriamina funcionalizada (P-DETA) mostraram que os sistemas competitivos contendo os íons Cu(II) e Pb(II) apresentam uma capacidade de adsorção maior que quando comparado aos sistemas monocomponentes principalmente para o íon Cu(II), demonstrando desta forma uma seletividade específica pelo adsorvente por este íon.

Figura 28 - Curvas experimentais de adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções multielementares nas argilas AS, AV, ACCA, F, ATT e CAU.



Fonte: Autor, 2015.

4.2.3.1. APLICAÇÃO DO MODELO DE LANGMUIR ESTENDIDO

Os resultados experimentais dos sistemas multielementares foram confrontados com o modelo de Langmuir estendido conforme a equação 12.

Assim temos para os quatro íons as seguintes equações de Langmuir estendida:

Para o íon Cu(II):

$$q_{eCu} = \frac{Q_{maxCu}K_{LCu}(C_{Cu})}{1+K_{LCu}C_{eCu}+K_{LNi}C_{eNi}+K_{LCd}C_{eCd}+K_{LPb}C_{ePb}} \quad 47$$

Para o íon Ni(II):

$$q_{eNi} = \frac{Q_{maxNi}K_{LNi}(C_{Ni})}{1+K_{LNi}C_{eNi}+K_{LCu}C_{eCu}+K_{LCd}C_{eCd}+K_{LPb}C_{ePb}} \quad 48$$

Para o íon Cd(II):

$$q_{eCd} = \frac{Q_{maxCd}K_{LCd}(C_{Cd})}{1+K_{LCd}C_{eCd}+K_{LNi}C_{eNi}+K_{LCu}C_{eCu}+K_{LPb}C_{ePb}} \quad 49$$

Para o íon Pb(II):

$$q_{ePb} = \frac{Q_{maxPb}K_{LPb}(C_{Pb})}{1+K_{LPb}C_{ePb}+K_{LNi}C_{eNi}+K_{LCd}C_{eCd}+K_{LCu}C_{eCu}} \quad 50$$

As equações estendidas foram correlacionadas com os métodos lineares e não lineares. Para os sistemas lineares utilizou-se os parâmetros K_L e Q_{max} dos sistemas monoelementares, C_e são as concentrações nos equilíbrios dos sistemas multielementares. Para os métodos não lineares utilizou-se a ferramenta “solver” do Excel, onde se trabalhou com a função objetivo ERRSQ (equação 03), tendo como células variáveis os valores de K_L para os quatro íons presentes.

As curvas experimentais e teóricas estão mostradas nas figuras 29 a 34. Os parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir estendido estão apresentados na tabela 13 para os sistemas lineares e na tabela 14 para sistemas não lineares.

Observa-se a partir das curvas experimentais e teóricas que o modelo de Langmuir estendido, usando o método linear, não se correlacionou de forma satisfatória com os dados experimentais.

Para os resultados utilizando-se a argila sódica percebe-se que houve uma maior discrepância entre os dados experimentais e os teóricos para os íons Cu(II) e Cd(II) e Ni(II) pelo método linear. O método não linear apresentou uma correlação mais próxima com os dados experimentais para os quatro íons na argila sódica. Quando se analisa os dados usando a argila verde observa-se que há uma maior diferença entre os dados experimentais e teóricos com os íons Cu(II), Ni(II) e Cd(II). Semelhante o que ocorreu com a argila sódica o modelo não linear correlacionou melhor os dados experimentais com os teóricos para o modelo de Langmuir estendido. Para a argila chocolate cálcica percebe-se uma diferença mais acentuada para os íons Cu(II), Ni(II) e Cd(II). Pelo modelo não linear as curvas para os íons Ni(II) e Cd(II) se correlacionaram de forma aproximada com os dados experimentais, todavia as curvas para os íons Cu(II) e Pb(II) não se aproximaram de forma satisfatória com os dados experimentais. Para o estudo com a argila férrica apenas para os íons Cd(II) e Pb(II) foram os que apresentaram uma boa correlação com os dados experimentais pelo modelo não linear. Para os íons Cu(II) e Ni(II) não houve uma boa correlação dos valores teóricos com os dados experimentais tanto pelo método linear como pelo não linear. Nos valores para o mineral atapulgita o modelo não linear apresentou boa correlação com os dados experimentais para os íons Cu(II) e Cd(II), todavia para os íons Ni(II) e Pb(II) não houve uma boa correlação. E por fim para o mineral caulim percebe-se que o método não linear apresentou uma boa correlação com os dados experimentais para os quatro íons.

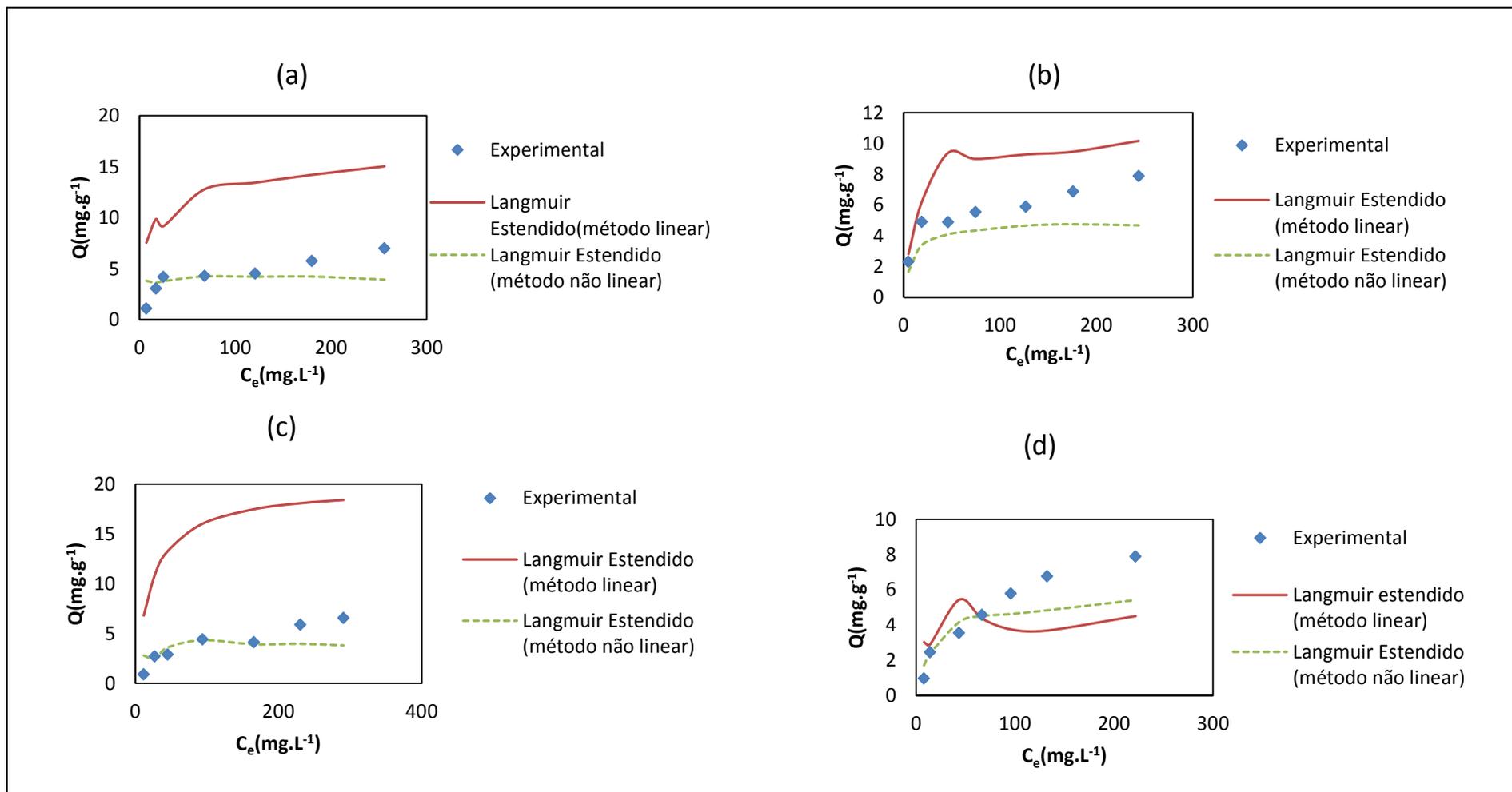
De uma forma geral percebe-se nitidamente através das curvas 29 a 34, bem como através dos valores mostrados nas tabelas 13 e 14 que a aplicação do método não linear responde melhor aos dados experimentais que a aplicação do método linear para sistemas multielementares.

Quando compara-se os dados apresentados na tabela 13 (modelo linear) com os dados apresentados na tabela 14 (modelo não linear) observa-

se que os resultados das capacidades máximas experimentais ficaram mais próximas das calculadas pela equação de Langmuir estendida quando utilizou-se o método não linear. Isto demonstra que a linearização da equação de Langmuir estendida usando o método linear, não responde bem aos valores experimentais. Isto pode ser entendido, quando se faz uma análise da construção do modelo. Os cálculos das capacidades máximas são realizados tomando como referência os valores de K_L e q dos sistemas monoelementares. Estes dados não refletem os valores destas constantes em sistemas competitivos. O recurso SOLVER do Excel ajusta as equações de forma que se obtenha o menor erro entre os valores experimentais e teóricos. Por isso, o método não linear é o que aproxima mais os valores experimentais e teóricos para o modelo de Langmuir estendido.

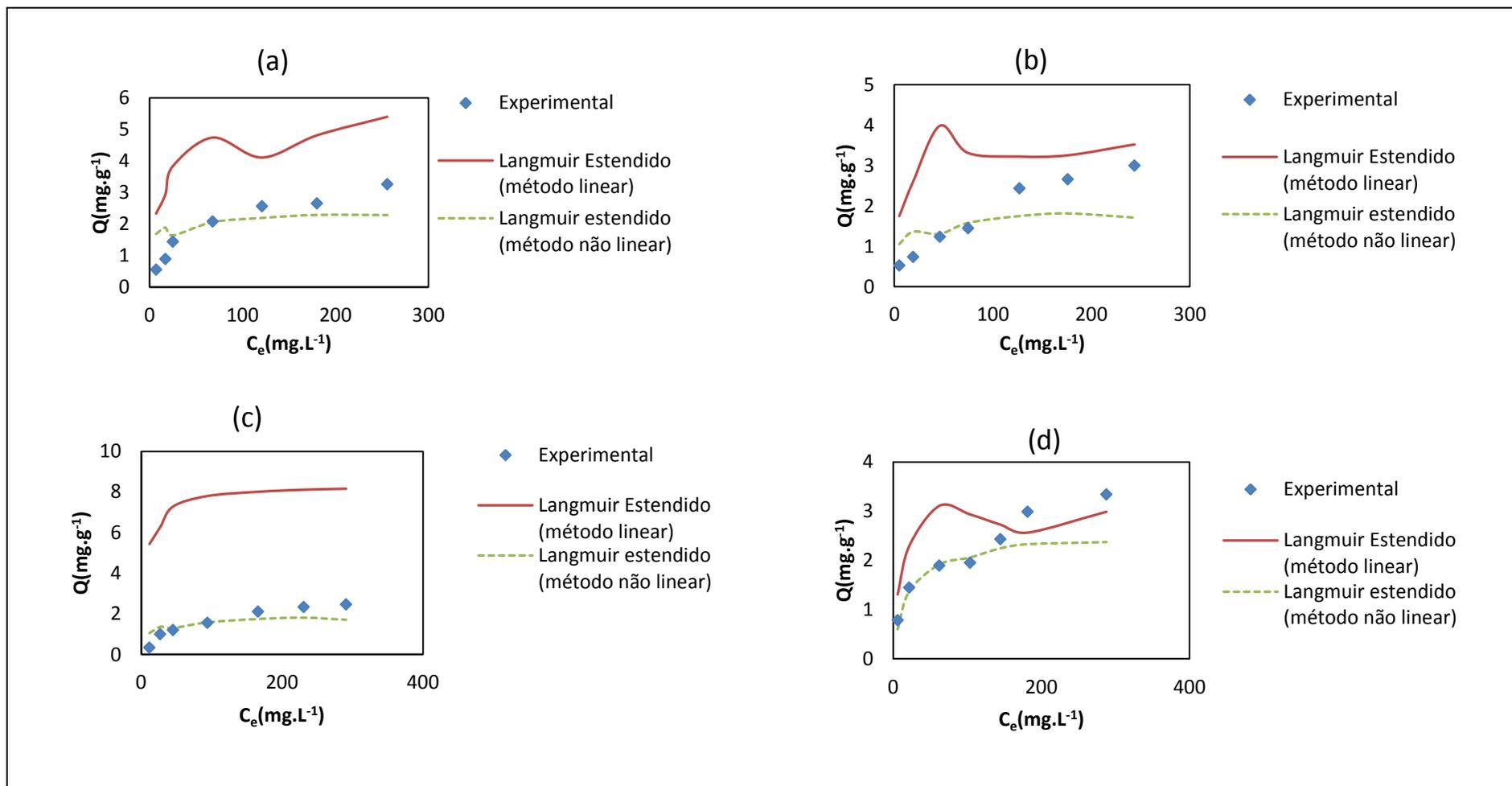
Os valores calculados mostram que não houve para nenhuma argila com os quatro íons adsorvidos indicativos de preferência por um dos metais, pois os valores de Q_{mix} apontam sempre para valores menores que 1,0.

Figura 29 -Curvas experimentais e teóricas utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos Íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila sódica.(a)Cu(II), (b)Ni(II), (c)Cd(II) e (d)Pb(II)



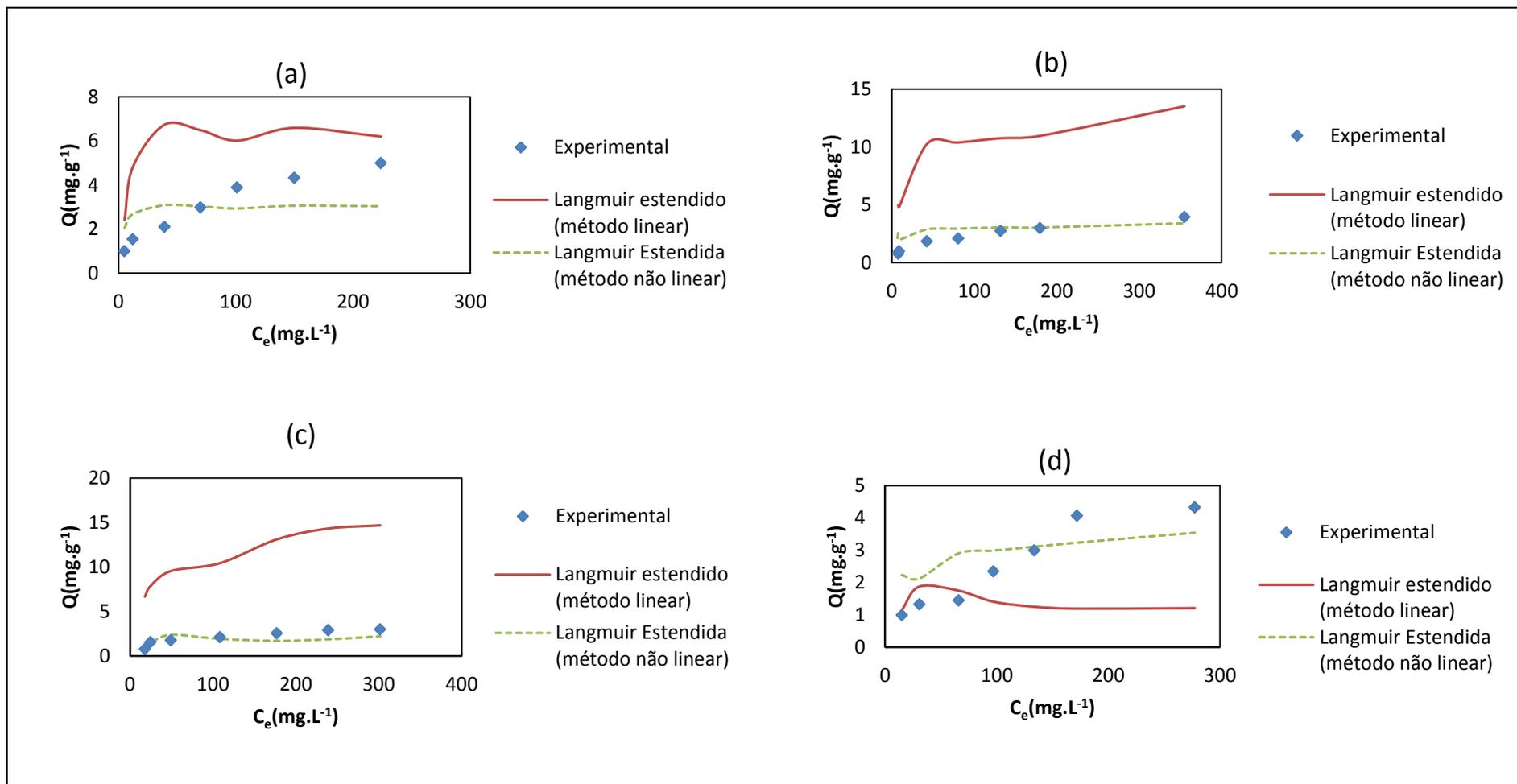
Fonte: Autor, 2015.

Figura 30 - Curvas experimentais e teóricas utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila verde. (a) Cu(II), (b) Ni(II), (c) Cd(II) e (d) Pb(II)



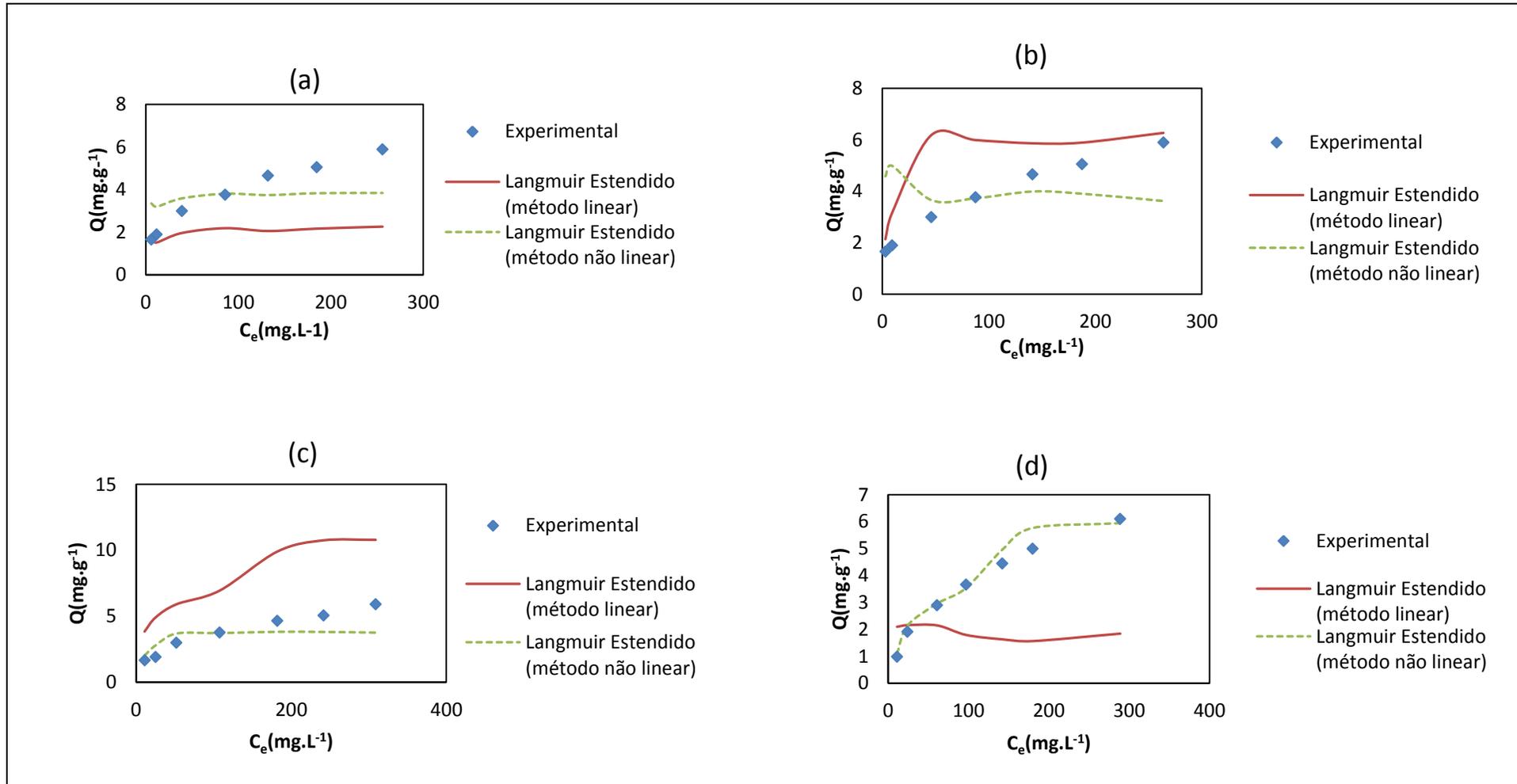
Fonte: Autor, 2015.

Figura 31 - Curvas experimentais e teóricas utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila chocolate cálcica. (a) Cu(II), (b) Ni(II), (c) Cd(II) e (d) Pb(II)



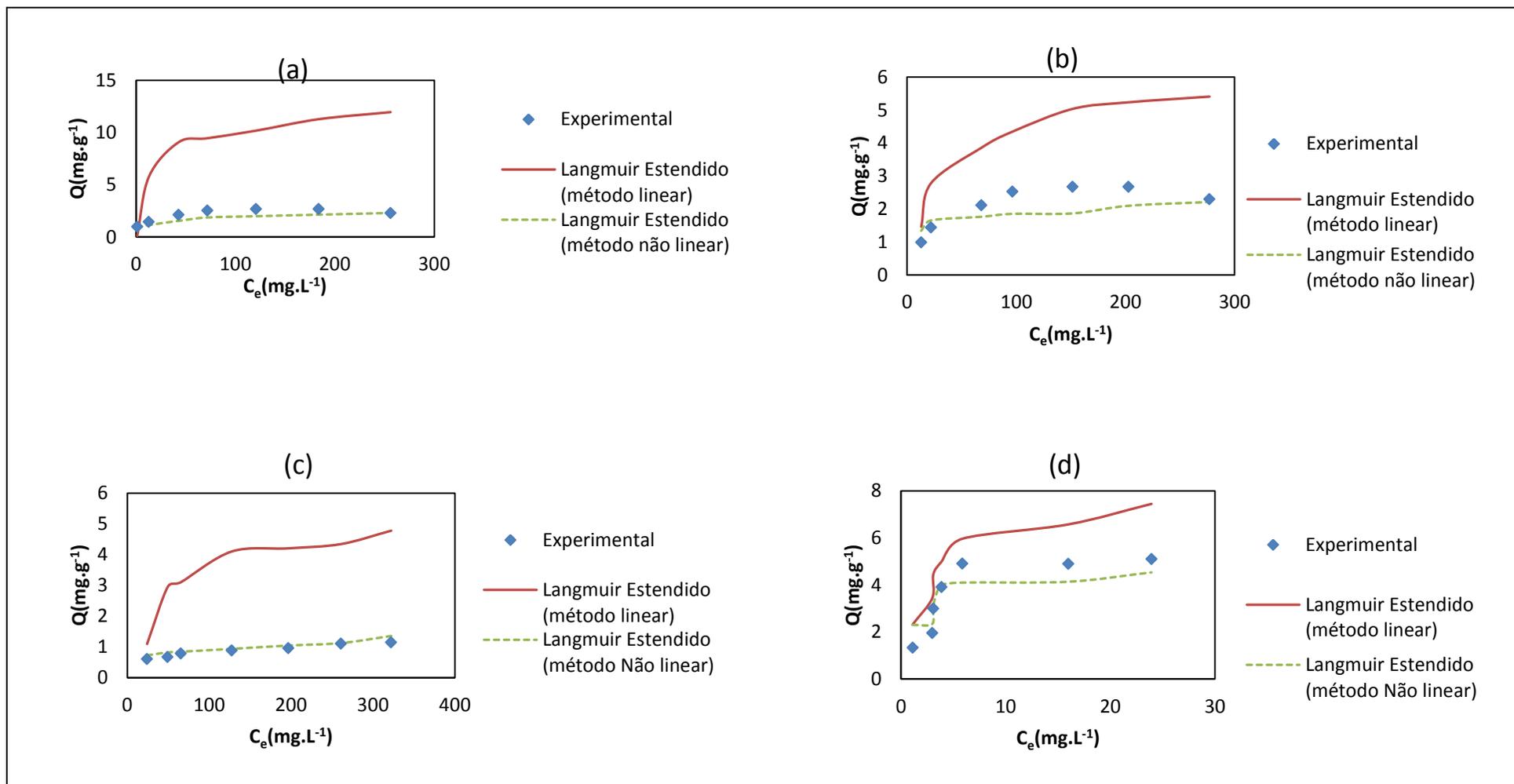
Fonte: Autor, 2015.

Figura 32 - Curvas experimentais e teóricas utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na argila férrica .(a)Cu(II), (b)Ni(II), (c)Cd(II) e (d)Pb(II)



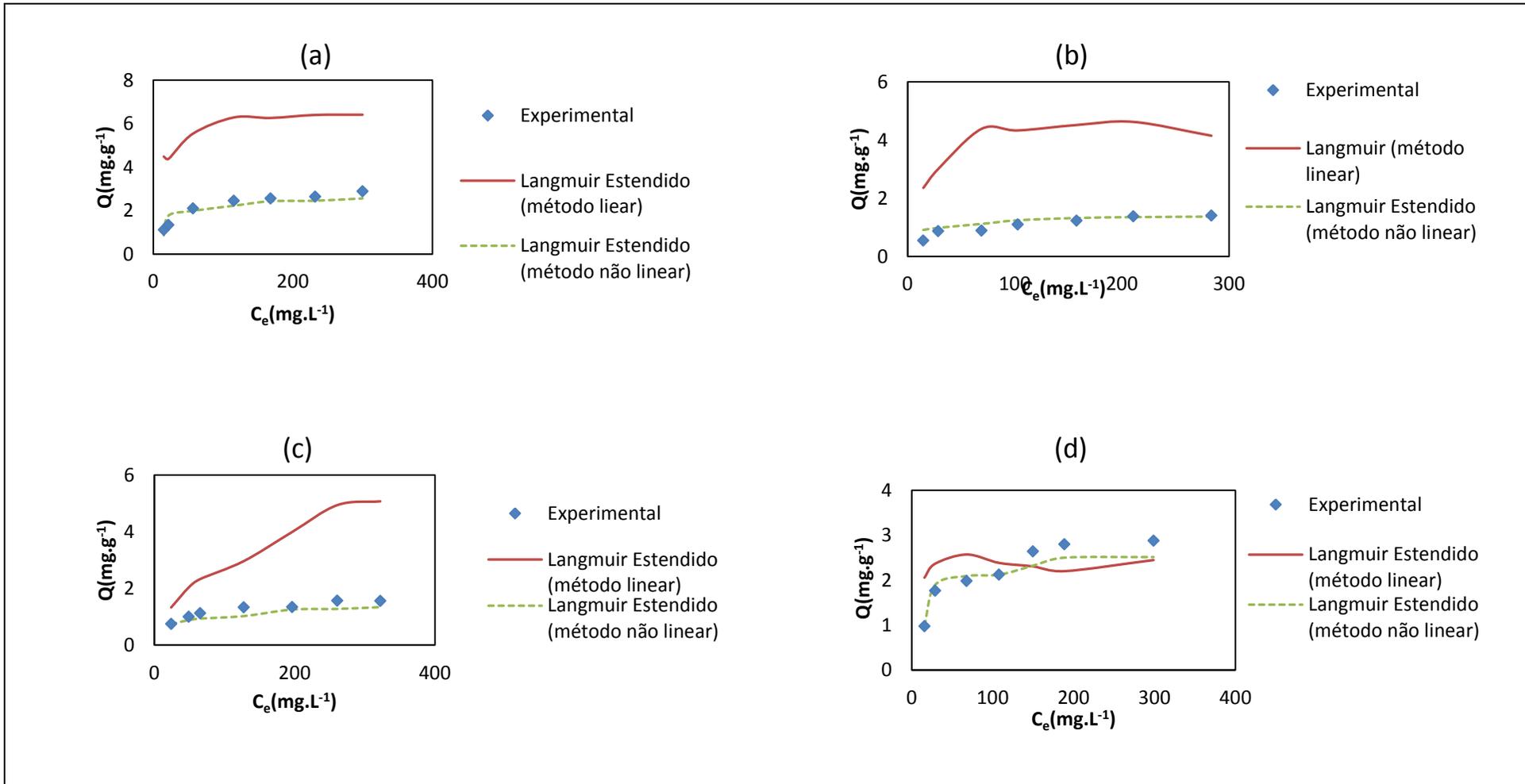
Fonte: Autor, 2015.

Figura 33 - Curvas experimentais e teóricas utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) na atapulgita .(a) Cu(II), (b) Ni(II), (c) Cd(II) e (d) Pb(II)



Fonte: Autor, 2015.

Figura 34 - Curvas experimentais e teóricas utilizando o modelo de Langmuir estendido para a adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) no caulim. (a) Cu(II), (b) Ni(II), (c) Cd(II) e (d) Pb(II)



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 13 - Parâmetros de adsorção a partir do modelo de Langmuir para adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Pb(II) nas argilas: AS, AV, ACCA, CAU, AF e ATT em Sistema multielementar, método linear.

Argila/Metal		Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)	Pb(II)	ΣQ_{max}
AS	Q_{exp}	6,987	6,554	7,877	7,889	50,13
	Q_{cal}	15,47	19,84	10,46	4,364	
	K_L	0,076	0,044	0,081	0,201	
	R^2	0,997	0,999	0,997	0,975	
	Q_{mix}/Q	0,433	0,737	0,390	0,085	
AV	Q_{exp}	3,264	2,456	2,995	3,342	20,19
	Q_{cal}	5,420	8,361	3,474	2,937	
	K_L	0,218	0,138	0,246	0,164	
	R^2	0,997	0,999	0,997	0,988	
	Q_{mix}/Q	0,268	0,414	0,172	0,145	
ACCA	Q_{exp}	4,995	2,993	3,954	4,324	36,03
	Q_{cal}	6,406	14,68	13,79	1,162	
	K_L	0,364	0,046	0,043	0,092	
	R^2	0,996	0,999	0,987	0,993	
	Q_{mix}/Q	0,177	0,407	0,382	0,032	
AF	Q_{exp}	5,894	3,020	5,098	6,094	21,22
	Q_{cal}	2,267	6,293	10,928	1,736	
	K_L	0,176	0,155	0,259	0,845	
	R^2	0,991	0,997	0,999	0,984	
	Q_{mix}/Q	0,106	0,296	0,514	0,081	
ATT	Q_{exp}	2,299	1,145	1,299	5,099	30,79
	Q_{cal}	12,65	4,777	5,408	7,961	
	K_L	0,048	0,077	0,0462	0,340	
	R^2	0,996	0,994	0,999	0,900	
	Q_{mix}/Q	0,410	0,155	0,175	0,258	
CAU	Q_{exp}	2,886	1,554	1,409	2,878	18,29
	Q_{cal}	6,626	5,076	4,149	2,446	
	K_L	0,398	0,058	0,0196	0,265	
	R^2	0,999	0,998	0,999	0,991	
	Q_{mix}/Q	0,362	0,277	0,226	0,133	

Fonte: Autor, 2015.

Tabela 14 - Parâmetros de adsorção a partir do modelo de Langmuir para adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Pb(II) nas argilas: AS, AV, ACCA, CAU, AF e ATT em Sistema multielementar, método não linear.

Argila/Metal		Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)	Pb(II)	ΣQ_{max}
AS	Q_{exp}	6,987	6,554	7,877	7,889	17,82
	Q_{cal}	3,9203	3,808	4,680	5,420	
	K_L	0,213	0,085	0,057	0,0379	
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	
	SSE	$2,21 \times 10^{-3}$	$3,86 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-3}$	$4,80 \times 10^{-3}$	
	Q_{mix}/Q	0,219	0,213	0,262	0,304	
AV	Q_{exp}	3,264	2,456	2,995	3,342	8,722
	Q_{cal}	2,285	1,709	2,373	2,355	
	K_L	0,248	0,0518	0,048	0,005	
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	
	SSE	$5,35 \times 10^{-4}$	$5,86 \times 10^{-4}$	$5,33 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-2}$	
	Q_{mix}/Q	0,261	0,195	0,272	0,270	
ACCA	Q_{exp}	4,995	2,993	3,954	4,324	12,11
	Q_{cal}	3,042	2,219	3,412	3,543	
	K_L	1,549	0,914	6,396	1,165	
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,99	
	SSE	$1,82 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-3}$	0,366	
	Q_{mix}/Q	0,249	0,181	0,279	0,290	
AF	Q_{exp}	5,894	3,020	5,098	6,094	17,16
	Q_{cal}	3,842	3,619	3,760	5,943	
	K_L	1,788	0,476	0,759	0,161	
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,997	
	SSE	$1,82 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,70 \times 10^{-3}$	$4,66 \times 10^{-3}$	
	Q_{mix}/Q	0,223	0,210	0,219	0,346	
ATT	Q_{exp}	2,299	1,145	1,299	5,099	10,99
	Q_{cal}	2,899	1,354	2,213	4,532	
	K_L	1,873	0,873	0,043	0,345	
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,994	
	SSE	$5,03 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-2}$	0,232	
	Q_{mix}/Q	0,263	0,123	0,201	0,412	
CAU	Q_{exp}	2,886	1,554	1,409	2,878	7,785
	Q_{cal}	2,562	1,340	1,370	2,513	
	K_L	1,001	1,086	0,143	0,029	
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	
	SSE	$2,36 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$4,02 \times 10^{-4}$	
	Q_{mix}/Q	0,329	0,172	0,175	0,322	

Fonte: Autor, 2015.

4.3. ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi conduzido com a finalidade de se verificar os tempos mínimos exigidos para cada equilíbrio. Os resultados experimentais foram confrontados com os modelos de pseudo-segunda ordem (modelo de Ho) e equação de Elovich. Os mecanismos foram estudados a partir dos modelos de Weber-Morri e Boyd.

Os dados experimentais e teóricos estão apresentados separadamente para cada íon metálico.

A cinética de adsorção foi estudada a partir de soluções monoelementares de concentração 100 mg.L^{-1} à 28°C sob agitação de 150 rpm e $\text{pH}=5,5$ (tampão ácido acético/acetato). A taxa de adsorção foi investigada monitorando o tempo de contato que variou no intervalo de 1 até 120min.

Os dados das tabelas 15 a 18 mostram os parâmetros cinéticos para os equilíbrios dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) nas seis argilas estudadas a partir dos modelos de Ho e de Elovich.

Observa-se pelos resultados obtidos que para todos os equilíbrios estudados que o modelo de Ho apresentou as melhores correlações (R^2) com os dados experimentais. Observa-se que as capacidades de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF CAU e ATT foram $28,16 \text{ mg.g}^{-1}$, $24,63 \text{ mg.g}^{-1}$, $26,17 \text{ mg.g}^{-1}$, $21,09 \text{ mg.g}^{-1}$, $8,081 \text{ mg.g}^{-1}$ e $16,69 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente. As capacidades de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF CAU e ATT foram $20,70 \text{ mg.g}^{-1}$, $10,77 \text{ mg.g}^{-1}$, $17,51 \text{ mg.g}^{-1}$, $17,12 \text{ mg.g}^{-1}$, $5,98 \text{ mg.g}^{-1}$ e $9,44 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. As capacidades de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF CAU e ATT foram $16,66 \text{ mg.g}^{-1}$, $11,96 \text{ mg.g}^{-1}$, $9,78 \text{ mg.g}^{-1}$, $18,73 \text{ mg.g}^{-1}$, $10,39 \text{ mg.g}^{-1}$ e $11,02 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. As capacidades de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF CAU e ATT foram $33,55 \text{ mg.g}^{-1}$, $22,67 \text{ mg.g}^{-1}$, $26,52 \text{ mg.g}^{-1}$, $33,11 \text{ mg.g}^{-1}$, $11,56 \text{ mg.g}^{-1}$ e $30,67 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Os valores de K no modelo de Ho foram muito próximos para todos os equilíbrios. Esta proximidade nos valores está de acordo com os tempos de equilíbrio que ficaram também muito próximos, cerca de dez minutos. Os valores de α (taxa

de adsorção inicial) foram bastante altos. Com relação ao íon Cu(II) estes valores ficaram bem maiores que para os outros íons nas seis argilas. Valores altos para α confirmam a rapidez com que o equilíbrio é atingido.

Para a obtenção de informações sobre os mecanismos que governam a cinética de adsorção, confrontou-se os dados experimentais com os modelos de difusão intra partícula proposto por Webber-Morrison (WEBBER & MORRISON, 1963) e o modelo de difusão de Boyd (BOYD *et al.*, 1947).

As curvas teóricas obtidas a partir do modelo de difusão proposta por Webber-Morris foram plotados juntas com as curvas de Ho e de Elovich como mostrado nas figuras: 35 a 38. Os gráficos mostram que houve uma boa concordância entres os dados teóricos e experimentais indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção. Podem-se tirar algumas conclusões ao utilizarmos este modelo. Tal modelo propõe duas possibilidades de mecanismos difusivos. Segundo esse modelo se a difusão ocorre predominantemente em uma etapa intraporo, ou seja, se a etapa que controla o processo de adsorção é via mecanismos difusivo dentro do poro, então o gráfico q_t vs $t^{1/2}$ resultará numa reta cujo coeficiente angular corresponderá a constante de difusão k_{di} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$). A aplicação deste modelo pode gerar mais de um segmento de reta. Ao primeiro segmento de reta do gráfico q_t vs $t^{1/2}$ observa-se o valor do coeficiente linear. Se o coeficiente linear estiver muito próximo de zero pode-se concluir que o mecanismo difusivo predominante é caracterizado por difusão intrapartícula. Entretanto se o coeficiente linear for diferente de zero então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja a espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg.g^{-1} .

Nos estudos realizados com as seis argilas para adsorção dos quatro íons adsorvidos é notório que existe mais de um processo difusivo. Todavia também é observado que os argilominerais que apresentam a montmorilonita em sua composição mineralógica apresentam o mecanismo de difusão intrafilme de forma mais evidente para todas as seis argilas. Os modelos de Webber-Morri e de Boyd confirmam esta tendência porque as curvas geradas não interceptam a origem dos eixos.

Com relação a espessura do filme que se forma sobre a superfície das partículas adsorventes dois fatores devem ser observados, a composição

química do adsorvente e as propriedades químicas do adsorbato. No caso das seis argilas percebe-se pelo distanciamento dos coeficientes lineares das origens dos eixos das curvas (q versus $t^{0,5}$) e (Bt versus t) que a presença da montmorilonita nos argilominerais provoca a formação de filmes de maiores espessuras. Todavia a ausência deste argilomineral diminui a espessura do filme.

Através dos dados obtidos para os mecanismos de difusão nos seis argilominerais, observa-se que nas argilas: sódica, verde, chocolate cálcica e férrica as espessuras dos filmes formados são superiores aquelas formadas sobre as superfícies das partículas de atapulgita e caulim.

Quando analisamos as características do adsorbato percebe-se também uma tendência para os quatro íons estudados. Observa-se em todos os casos que os íons Cu(II) e Pb(II) apresentam valores de espessura de filme maiores que para os íons Cd(II) e Ni(II).

PAVASANT *et al.*, (2006), estudando os mecanismos de difusão pela modelo de Webber-Morri dos íons Cu(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II) em macroalgas marinhas mostram uma tendência para a espessura do filme formado em torno das partículas do adsorvente na seguinte ordem $Cd < Pb < Cu$. OLGUN e ATAR (2012), estudando o mecanismo de difusão dos íons Ni(II) e Pb(II) em uma misturas de argilas contaminadas descreveram tal mecanismo como sendo inicialmente regido por difusão externa e não intrapartícula. Os mesmos autores obtiveram pelos coeficientes lineares das curvas q versus $t^{0,5}$ para o íon Pb(II) maior que o do íon Cd(II).

4.3.1. ESTUDO CINÉTICO PARA O ÍON Cu(II)

As figuras 35 e 36 mostram os perfis das curvas experimentais e teóricas para o íon Cu(II). As tabelas 15 e 16 apresentam os dados para cada curva e modelos aplicados ao íon Cu(II).

Observa-se primeiramente que os modelos teóricos apresentam uma boa correlação com os dados experimentais para o íon Cu(II) em todas as argilas estudadas. Em todos os experimentos verificou-se um tempo de equilíbrio bastante rápido para todos os sistemas.

Através dos resultados encontrados, percebe-se que a melhor correlação foi obtida para o modelo de pseudo-segunda ordem, com um coeficiente de correlação r^2 entre 0,998 e 0,999. Os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudo-segunda ordem apresentam como característica a quimiossorção como etapa limitante (NETO, 2012).

Observam-se pelas curvas que o equilíbrio é atingido muito rapidamente para as seis argilas. Os tempos de equilíbrio variam de menos de 10 minutos para a adsorção com todas as argilas com exceção do caulim que teve um tempo de equilíbrio em torno de 50 min. Os resultados obtidos neste trabalho foram semelhantes a outros obtidos por outros pesquisadores quando utilizaram o modelo de Ho em condições semelhantes. WANG *et al.*, (2007), estudando a adsorção do íon Cu(II) em caulinita natural utilizando o modelo de Ho verificou um tempo de equilíbrio em torno de 60 min, com uma constante de $0,2384 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ a 25° C em pH 6,0.

Os valores dos parâmetros obtidos pela equação de Elovich para adsorção do íon Cu(II) confirmam a boa afinidade que os argilas tem pelos metais estudados. Quando se observa elevados valores para (α) percebe-se que os argilominerais interagem com os íons metálicos e seus complexos de forma bastante efetiva. Os pequenos valores de (β) indicam uma estabilidade das ligações entre o argilomineral e os metais. Estes dados são típicos de processos de quimisorção. Outros autores observaram resultados semelhantes. BHATTACHARYYA e GUPTA (2011), estudando a adsorção do íon em caulinita e montmorilonita com ativação ácida obtiveram valores de α de 15×10^4 e 157×10^4 respectivamente.

Observa-se pelos modelos de difusão de Webber-Morri e de Boyd, que os processos difusivos ocorrem em mais de uma etapa sendo as primeiras etapas, para as seis argilas, caracterizadas por difusão intrafilmes, pois todas as retas que representam a primeira etapa dos processos não passam pela origem. Estes resultados são coerentes, visto que, os argilominerais apresentam a característica de formarem de filmes de água com certas espessuras entre as lamelas. Quanto maior for este filme de água maior será a plasticidade dos argilominerais. (JOUENNE *et al.*, 1990). Segundo LUCKHAM;

ROSSI (1999), as esmectitas diferem muito dos outros argilominerais porque possuem uma capacidade de hidratação bem superior as outras argilas. A caulinita é constituída por partículas em forma de placas que não permitem a penetração de moléculas de água tornando-a muito pouco expansiva. As atapulgitas são constituídas por agulhas pontiagudas que, quando vigorosamente misturadas com água, se separam individualmente, tendo suas propriedades reológicas alteradas por interferências mecânicas, em vez de interações eletrostáticas entre as partículas (VIDAL, 2009). Observa-se pelos resultados obtidos que as argilas que possuem em suas estruturas a montmorilonita apresentam uma maior espessura nos filmes. Já a atapulgita e o caulim apresentaram menor espessura de filme. Este fato ocorre porque a formação do filme de água entre as lamelas dos argilominerais depende, dentre outras coisas, da composição do argilomineral, da área superficial e da presença de outros materiais.

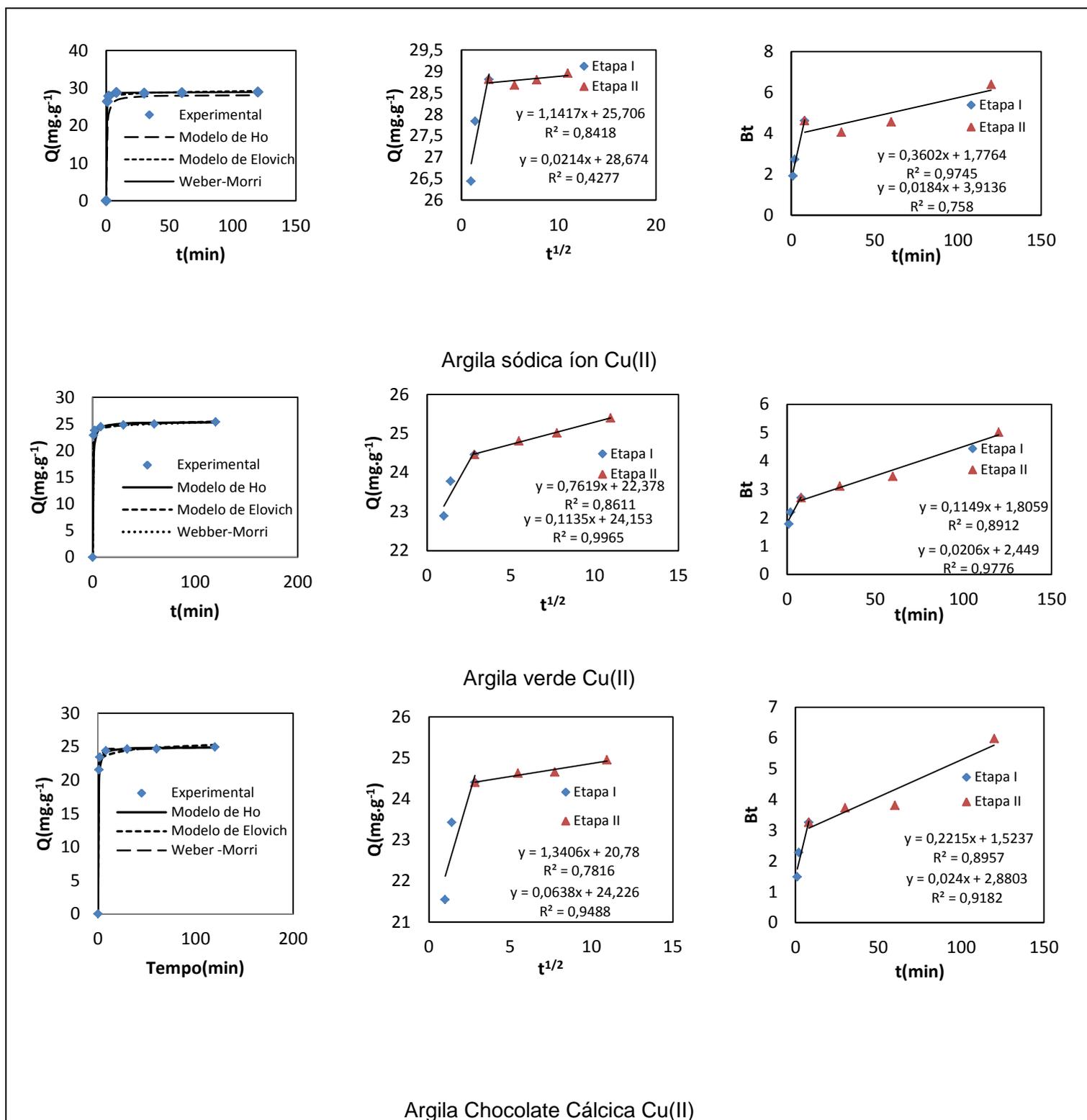
Percebe-se uma proximidade entre os valores dos coeficientes de difusão (D) nas primeiras etapas para as argilas sódica ($D=0,028 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$), verde ($D=0,0101\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$), chocolate cálcica ($D=0,0301\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$) e férrica ($D=0,025\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$) para o íon Cu(II) . Todavia quando olhamos para os valores dos coeficientes de difusão nas argilas atapulgita ($D=2,20 \times 10^{-3} \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$) e caulim ($D=4,45 \times 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$) percebe-se uma diminuição. Semelhantemente os valores da constante de difusão temos para as argilas sódica ($K=1,15 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), verde ($K=0,761 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), chocolate cálcica ($K=1,34 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e férrica ($K=1,412 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) para o íon Cu(II) , para atapulgita ($K=0,536 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e caulim ($K=0,477 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Estes resultados mostram que as argilas que apresentam montmorilonita facilitam a ocorrência de processos de difusão intrafilme mais do que aquelas que não apresenta este argilomineral. É notório que todos os valores, tanto dos coeficientes de difusão (D) como das constantes de difusão (K) diminuem nas segundas etapas. Os mecanismos envolvidos nas duas etapas são bem distintos. Enquanto que nas etapas iniciais a difusão intrafilme é predominante nas etapas subsequentes, depois de determinados tempos de contato, a difusão intrapartícula começa a concorrer. Percebe-se pelos valores das constantes nesta etapa que não há diferença significativa para os seis argilominerais. Tem-se para as argilas: sódica ($D=9,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$), verde ($D=2,24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$), chocolate cálcica

($D=6,84 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) e férrica ($D=4,51 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) e para as argilas: atapulgita ($D=5,99 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) e caulim ($D=1,24 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$). Semelhantemente os valores da constante de difusão tem-se para as argilas sódica ($K=0,213 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), verde ($K=0,113 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), chocolate cálcica ($K=0,064 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e férrica ($K=0,019 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), atapulgita ($K=0,028 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e caulim ($K=0,254 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Quando se confrontam os dados experimentais com o modelo de Boyd percebe-se também que existem dois mecanismos envolvidos e que as curvas não passam pela origem, o que demonstra que em todas as argilas os processos de adsorção não são governados por apenas uma etapa, mas sim por difusão intrafilme e, posteriormente, difusão intrapartícula.

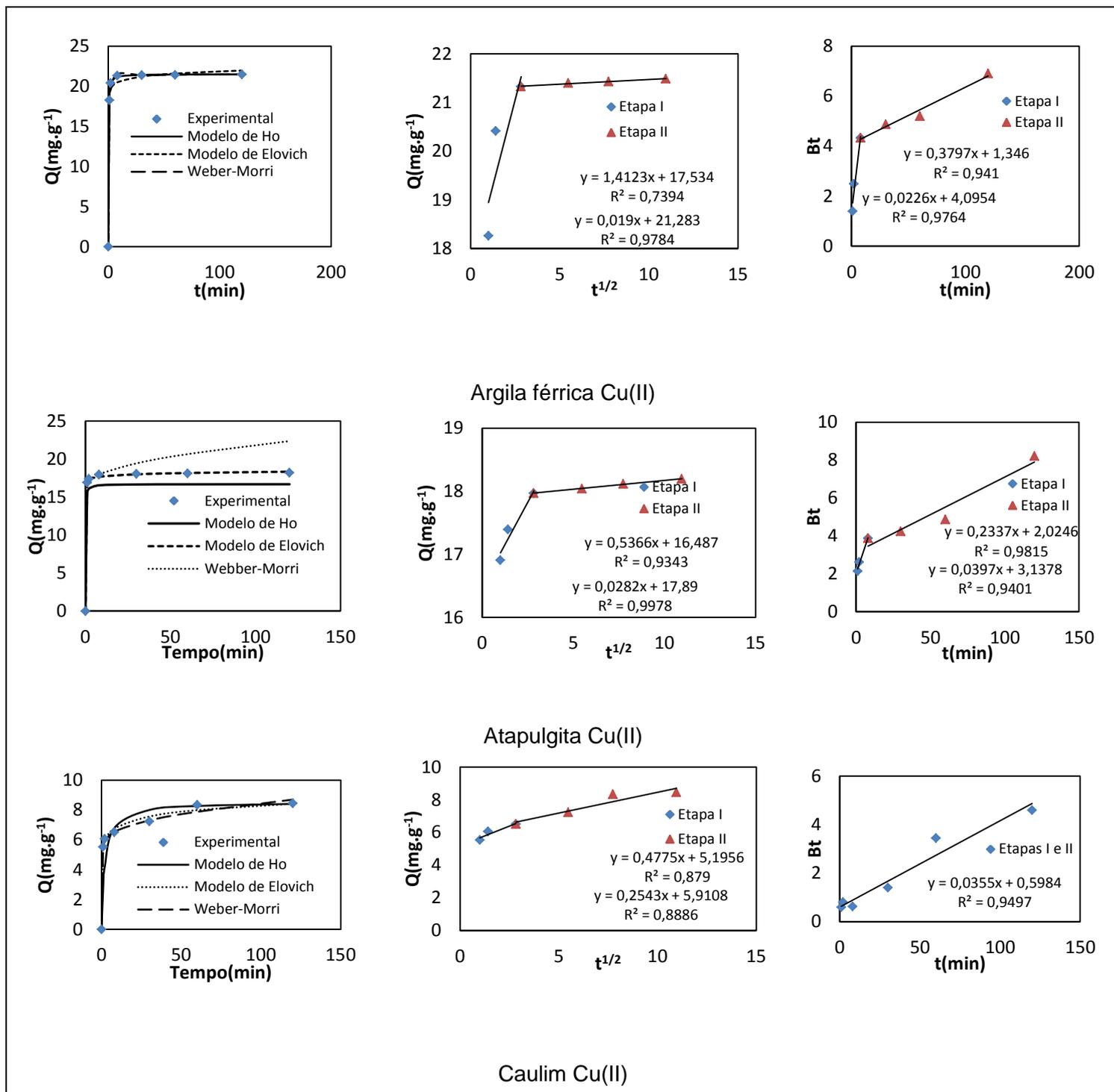
BHATTACHARYYA e GUPTA (2008), estudando o mecanismo cinético de adsorção de Cu(II) e Ni(II) em caulinita e montmorilonita com ativação ácida mostram que os processos ocorrem predominantemente através de difusão intrafilme, além de mostrarem que a montmorilonita apresenta uma espessura de filme maior que o mineral caulinita. Os mesmos autores, em 2011 estudando a remoção de Cu(II) em uma argila natural e com ativação ácida mostram através de suas curvas $Q \times t^{1/2}$ que o mecanismo predominante, como etapa limitante, é a difusão intrafilme com coeficientes de difusão variando de $2,8 \times 10^{-2}$ a $3,1 \times 10^{-2}$. CHEN *et al.* (2007) estudando a remoção de Cu(II) em paligorsquita propõem dois mecanismos difusivos em duas etapas, onde a difusão intrafilme é a etapa que ocorre no processo nos primeiros quinze minutos e logo em seguida a difusão intrapartícula. As tabelas 15 e 16 mostram os parâmetros de dos modelos de Ho, Elovich e os parâmetros de difusão de Webber-Morri e Boyd. O menor valor para a espessura do filme pelo modelo de Webber-Morri foi para o caulim ($5,195 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e o maior valor para a argila sódica ($25,76 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Figura 35 - Curvas experimental e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV e ACCA.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 36 - Curvas experimental e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri no estudo cinético de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AF, ATT e CAU.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 15 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L⁻¹

Modelo Linear									
Argila	Modelo de Ho				Modelo de Elovich				
	Q _{exp}	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	Q _{cal}	α(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β(mg.g ⁻¹)	R ²	
AS	27,93	28,16	0,084	0,999	28,38	3,97x10 ²⁷	2,37	0,722	
AV	25,01	25,38	0,107	0,999	26,87	1,05x10 ²²	2,15	0,939	
ACCA	26,26	26,18	0,037	0,999	25,86	8,66x10 ¹²	1,33	0,845	
AF	21,24	21,50	0,195	0,999	22,12	4,42x10 ²⁰	2,39	0,670	
CAU	8,334	8,082	0,108	0,999	7,942	35964,78	1,74	0,860	
ATT	17,90	16,94	0,815	0,999	17,94	1,24x10 ²⁸	3,796	0,955	

Modelo não Linear										
Argila	Modelo de Ho					Modelo de Elovich				
	Q _{exp}	Q _{cal}	K ₂	R ²	ERRSQ	Q _{cal}	α(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β(mg.g ⁻¹)	R ²	ERRSQ
AS	27,93	27,88	1,697	0,999	1,95X10 ⁻³	28,34	3,97x10 ²⁷	2,373	0,999	1,13x10 ⁻³
AV	25,01	24,52	1,853	0,999	5,67X10 ⁻⁷	24,86	1,05x10 ²²	2,192	0,999	5,53x10 ⁻⁴
ACCA	26,26	24,74	6,354	0,999	6,26x10 ⁻⁶	27,73	8,66x10 ¹²	1,336	0,999	4,45x10 ⁻³
AF	21,24	20,93	2,414	0,999	6,71x10 ⁻⁵	22,12	4,42x10 ²⁰	2,324	0,999	5,45x10 ⁻⁴
CAU	8,334	7,181	6,244	0,999	1,85x10 ⁻⁵	7,943	3,59x10 ⁴	1,843	0,999	1,04x10 ⁻³
ATT	17,90	18,32	0,002	0,999	1,29x10 ⁻⁶	17,87	1,24x10 ²⁸	3,811	0,999	1,73x10 ⁻³

Fonte; Autor, 2015.

Tabela 16 - Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Webber-Morri em Boyd no processo de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L⁻¹

Argilas	AS	AV	ACCA	AF	AT	CAU	
Webber-Morri	$K_1(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	1,15	0,761	1,340	1,412	0,536	0,477
	$C_1(\text{mg.g}^{-1})$	25,7	22,37	20,77	17,53	16,48	5,195
	$D_1(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	0,028	0,0101	0,0301	0,025	$2,20 \times 10^{-3}$	$4,45 \times 10^{-4}$
	R_1^2	0,842	0,861	0,781	0,739	0,934	0,739
	$K_2(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,213	0,113	0,064	0,019	0,028	0,254
	$C_2(\text{mg.g}^{-1})$	26,79	24,15	24,22	21,23	17,89	5,91
	$D_2(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$9,8 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-4}$	$6,84 \times 10^{-5}$	$4,51 \times 10^{-6}$	$5,99 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-4}$
	R_2^2	0,764	0,996	0,948	0,978	0,998	0,888
Boyd	B_1	0,360	0,115	0,222	0,374	0,234	0,035
	$D_1(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$2,83 \times 10^{-6}$	$9,02 \times 10^{-7}$	$1,74 \times 10^{-6}$	$2,94 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-6}$	$2,78 \times 10^{-7}$
	R_1^2	0,974	0,891	0,974	0,974	0,981	0,949
	B_2	0,0184	0,0206	0,024	0,0226	0,039	-
	$D_2(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$1,44 \times 10^{-7}$	$1,61 \times 10^{-7}$	$1,89 \times 10^{-7}$	$1,77 \times 10^{-7}$	$3,11 \times 10^{-7}$	-
	R_2^2	0,758	0,977	0,918	0,976	0,940	-

4.3.2. CINÉTICA PARA O Ni(II)

As curvas com os resultados experimentais e teóricos para o estudo de equilíbrio cinético para o adsorção do íon Ni(II) nas seis argilas estão mostrados nas figuras 37 e 38. Os parâmetros encontrados pelos modelos de Ho e Elovich, bem como os parâmetros relacionados ao estudo de difusão pelos modelos de Webber-Morri e Boyd estão apresentados na tabela 17 e 18.

Semelhantemente ao íon Cu(II), o íon Ni(II) teve um tempo de equilíbrio bastante rápido para as seis argilas estudadas com um destaque para as argilas férrica e atapulgita que levaram menos de 10 minutos para atingirem o equilíbrio. O modelo de Ho foi o que teve uma melhor correlação com os dados experimentais. Os valores de α e β pela equação de Elovich ficaram na mesma ordem de grandezas dos valores obtidos para o íon Cu(II), sugerindo da mesma forma um processo de quimisorção. GUPTA e BHATTACHARYYA

(2006) indicaram que o modelo de Ho foi o mais adequado para adsorção de Ni(II) em montmorilonita e caulinita naturais e quimicamente modificadas.

Quando se analisa os mecanismos difusivos utilizando a equação de Webber-Morri e Boyd, percebe-se que a difusão intrafilme é a etapa limitante de processo adsorptivo para o Ni(II) nas seis argilas. Observa-se, entretanto que existe uma influência da espécie iônica adsorvida sobre a espessura do filme que se forma na superfície do argilomineral. Percebe-se que os valores dos coeficientes lineares do modelo de Webber-Morri que mostram a espessura do filme formado foi menor para os seis argilominerais quando comparados aos valores dos mesmos coeficientes quando se adsorve o íon Cu(II). Outro fato interessante é que, semelhante ao que ocorreu com o íon Cu(II), as argilas que possuem a montmorilonita em sua composição mineralógica apresentaram uma maior espessura de filme quando comparado a atapulgita e o caulim que não possuem a montmorilonita em suas composições.

WANG *et al.*, 2007, estudando o mecanismo difusivo de adsorção do Ni(II) na zeólita Na-mordenita, obteve coeficientes lineares pelo modelo de Webber-Morri próximo de 9,0 demonstrando o processo de difusão intrafilme como etapa limitante.

Figura 37 - Curvas experimental e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AS, AV e ACCA.

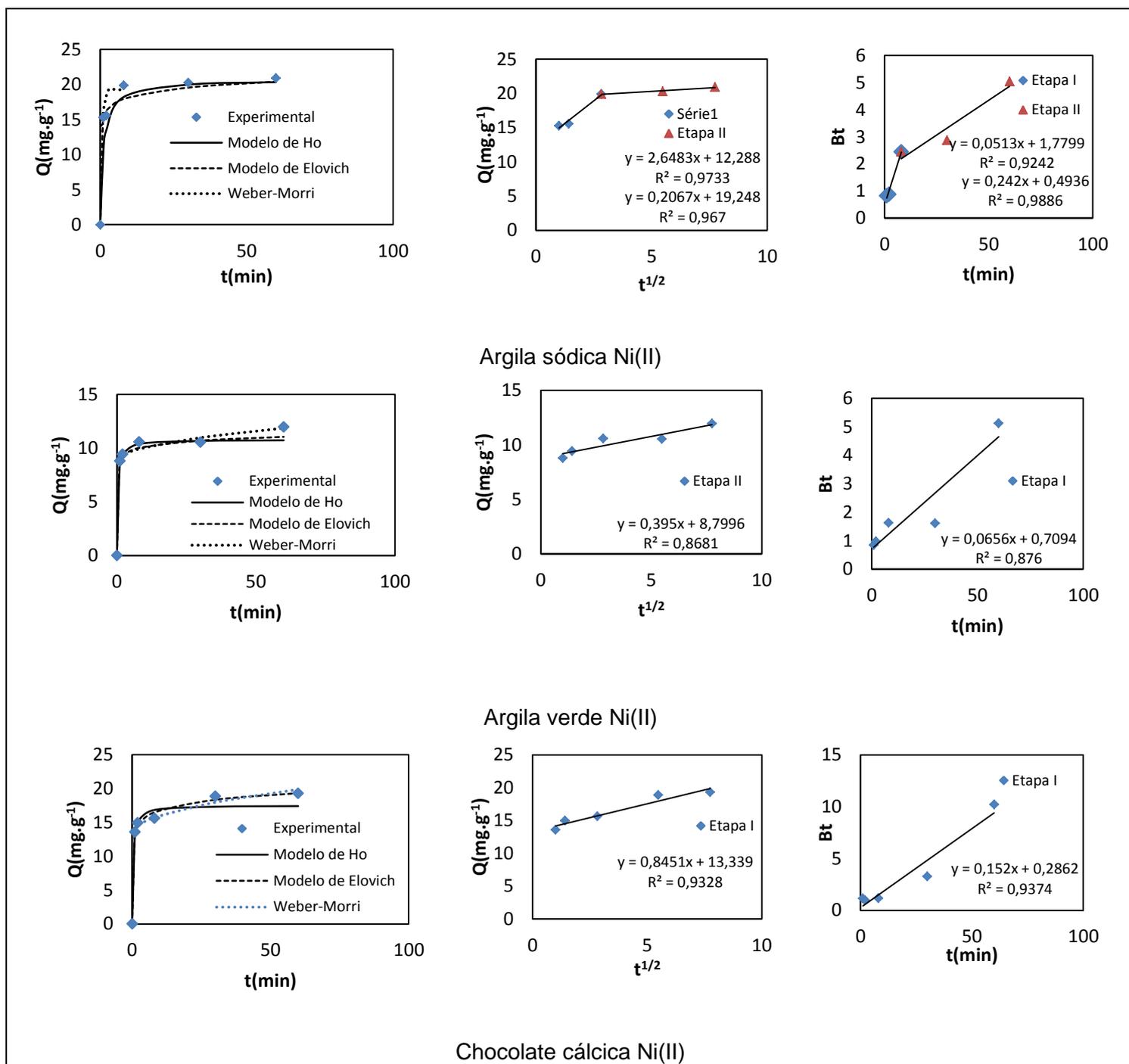


Figura 38 - Curvas experimental e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri no estudo cinético de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AF, ATT e CAU.

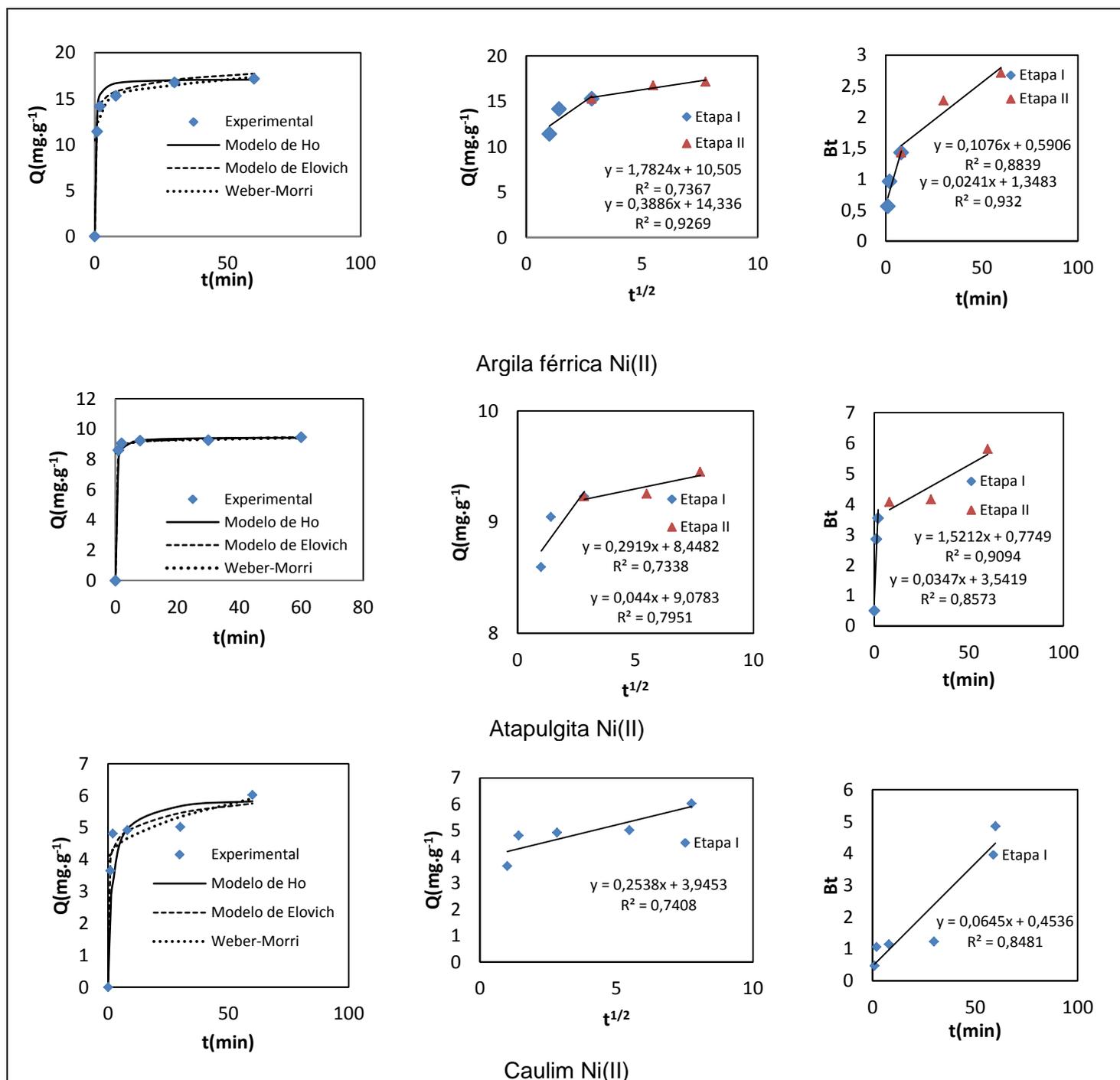


Tabela 17 -Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L⁻¹

Modelo Linear									
Argila	Modelo de Ho				Modelo de Elovich				
	Q _{exp}	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	Q _{cal}	α(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β(mg.g ⁻¹)	R ²	
AS	20,90	20,70	0,044	0,993	20,40	2,4x10 ⁵	0,818	0,713	
AV	10,77	10,77	0,309	0,999	11,04	8,2x10 ⁷	1,959	0,606	
ACCA	18,85	17,51	0,181	0,996	17,94	4,7x10 ⁵	0,959	0,700	
AF	17,29	17,12	0,270	0,999	17,71	1,6x10 ⁶	1,035	0,782	
CAU	9,452	5,981	0,100	0,990	9,45	2,7x10 ⁴	12,34	0,771	
ATT	6,021	9,443	0,609	0,999	5,75	1,1x10 ²⁸	7,051	0,558	

Modelo não Linear										
Argila	Modelo de Ho					Modelo de Elovich				
	Q _{exp}	Q _{cal}	K ₂	R ²	ERRSQ	Q _{cal}	α(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β(mg.g ⁻¹)	R ²	ERRSQ
AS	20,90	18,32	15,56	0,999	2,01x10 ⁻³	19,36	2,4x10 ⁵	0,893	0,999	7,59X10 ⁻³
AV	10,77	10,42	1,858	0,999	3,43x10 ⁻⁴	11,09	7,5x10 ⁷	2,003	0,999	5,42X10 ⁻⁴
ACCA	18,85	16,87	10,45	0,999	3,56x10 ⁻³	20,52	4,8x10 ⁵	0,877	0,999	7,09X10 ⁻³
AF	17,29	16,21	4,213	0,999	2,19x10 ⁻⁴	18,68	1,8x0 ⁶	1,025	0,999	1,51X10 ⁻³
CAU	9,452	5,438	3,327	0,999	2,83x10 ⁻⁵	5,549	2,9x10 ⁴	2,523	0,999	1,03X10 ⁻³
ATT	6,021	9,405	0,535	0,999	5,59x10 ⁻⁹	9,460	1,07x10 ²⁸	9,461	0,999	1,03X10 ⁻⁴

Fonte: Autor, 2015.

Tabela 18 - Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Webber-Morri em Boyd no processo de adsorção do íon Ni(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L⁻¹

Argilas	AS	AV	ACCA	AF	AT	CAU	
Webber-Morri	$K_1(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	2,648	0,395	0,845	1,782	0,291	0,253
	$C_1(\text{mg.g}^{-1})$	12,28	8,799	13,33	10,50	8,448	3,945
	$D_1(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$8,12 \times 10^{-2}$	$5,97 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-3}$	$2,51 \times 10^{-2}$	$2,06 \times 10^{-4}$	$6,23 \times 10^{-5}$
	R_1^2	0,932	0,868	0,932	0,736	0,733	0,740
	$K_2(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,206	-	-	0,388	0,044	-
	$C_2(\text{mg.g}^{-1})$	19,24	-	-	14,33	9,078	-
	$D_2(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$4,94 \times 10^{-4}$	-	-	$1,19 \times 10^{-3}$	$4,67 \times 10^{-6}$	-
	R_2^2	0,967	-	-	0,926	0,795	-
Boyd	B_1	0,242	0,0656	0,152	0,107	1,521	0,064
	$D_1(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$1,9 \times 10^{-6}$	$5,15 \times 10^{-7}$	$1,19 \times 10^{-6}$	$8,45 \times 10^{-7}$	$1,19 \times 10^{-5}$	$5,07 \times 10^{-7}$
	R_1^2	0,988	0,876	0,937	0,884	0,909	0,848
	B_2	0,0513	-	-	0,0241	0,0347	-
	$D_2(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$4,03 \times 10^{-7}$	-	-	$1,89 \times 10^{-7}$	$2,73 \times 10^{-7}$	-
	R_2^2	0,924	-	-	0,932	0,857	-

Fonte: Autor, 2015.

4.3.3. CINÉTICA PARA O Cd(II)

As curvas com os resultados experimentais e teóricos para o estudo de equilíbrio cinético para a adsorção do íon Cd(II) nas seis argilas estão mostrados nas figuras 39 e 40. Os parâmetros encontrados pelos modelos de Ho e Elovich, bem como os parâmetros relacionados ao estudo de difusão pelos modelos de Webber-Morri e Boyd estão apresentados na tabela 19 e 20.

Para o íon Cd(II) os dois modelos aplicados teve uma boa correlação destacando-se novamente o modelo de Ho $R^2 \sim 0,99$. Um destaque para a argila férrica que apresentou um baixo valor de R^2 para o modelo de Elovich. Os valores dos coeficientes para os dois modelos aplicados sugerem também

um processo de quimisorção. MATHIALAGAN e VIRARAGHAVAN (2002), utilizando o argilomineral perlita na adsorção de Cd(II) correlacionou bem os seus dados experimentais com o modelo de Ho obtendo K_2 igual a $3,67 \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ em pH 6,0. BOSCO *et al.*, (2006), utilizando uma montmorilonita brasileira na adsorção de Cd(II), obteve um tempo de equilíbrio de 60 min com uma boa correlação com o modelo de Ho.

BHATTACHARYYA e GUPTA (2006), estudando os processos difusivos do íon Cd(II) em montmorilonita e montmorilonita com ativação ácida apresenta duas curvas (q vers $t^{0.5}$) nas quais não apresentam apenas uma etapa. As primeiras etapas apresentarem coeficiente lineares próximos de 18,0 para montmorilonita e 20 para montmorilonita com ativação ácida, demonstrando desta forma que nos tempos iniciais de adsorção a etapa limitante é a difusão intrafilme. Os mesmos autores em 2007 estudando a adsorção do íon Cd(II) utilizando caulinita, montmorilonita, polioxizircônio e tetrabutílamônio e seus derivados também observaram que o mecanismo difusivo como etapa limitante foi a difusão intrafilme.

Figura 39 - Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AS, AV e ACCA.

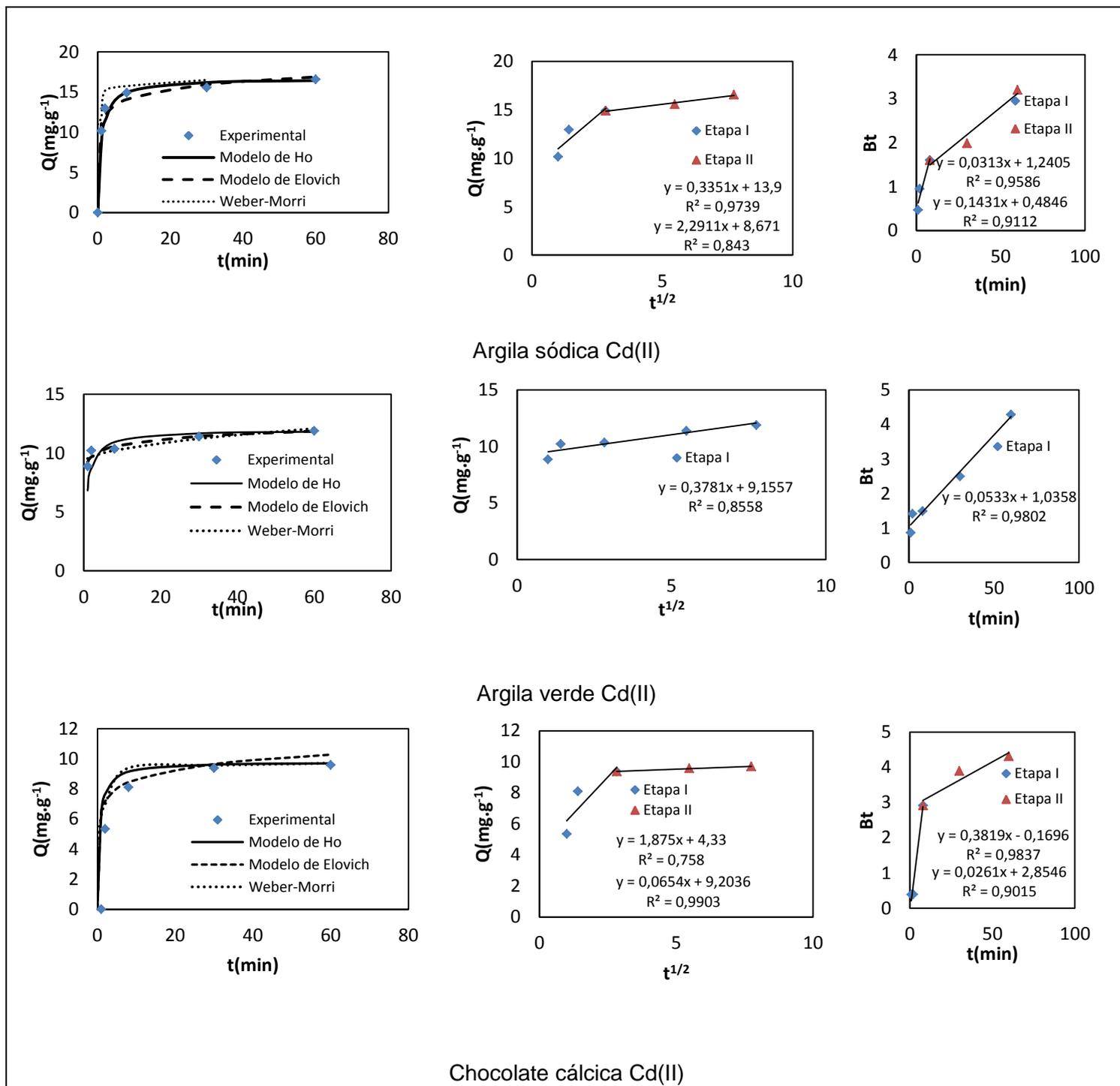
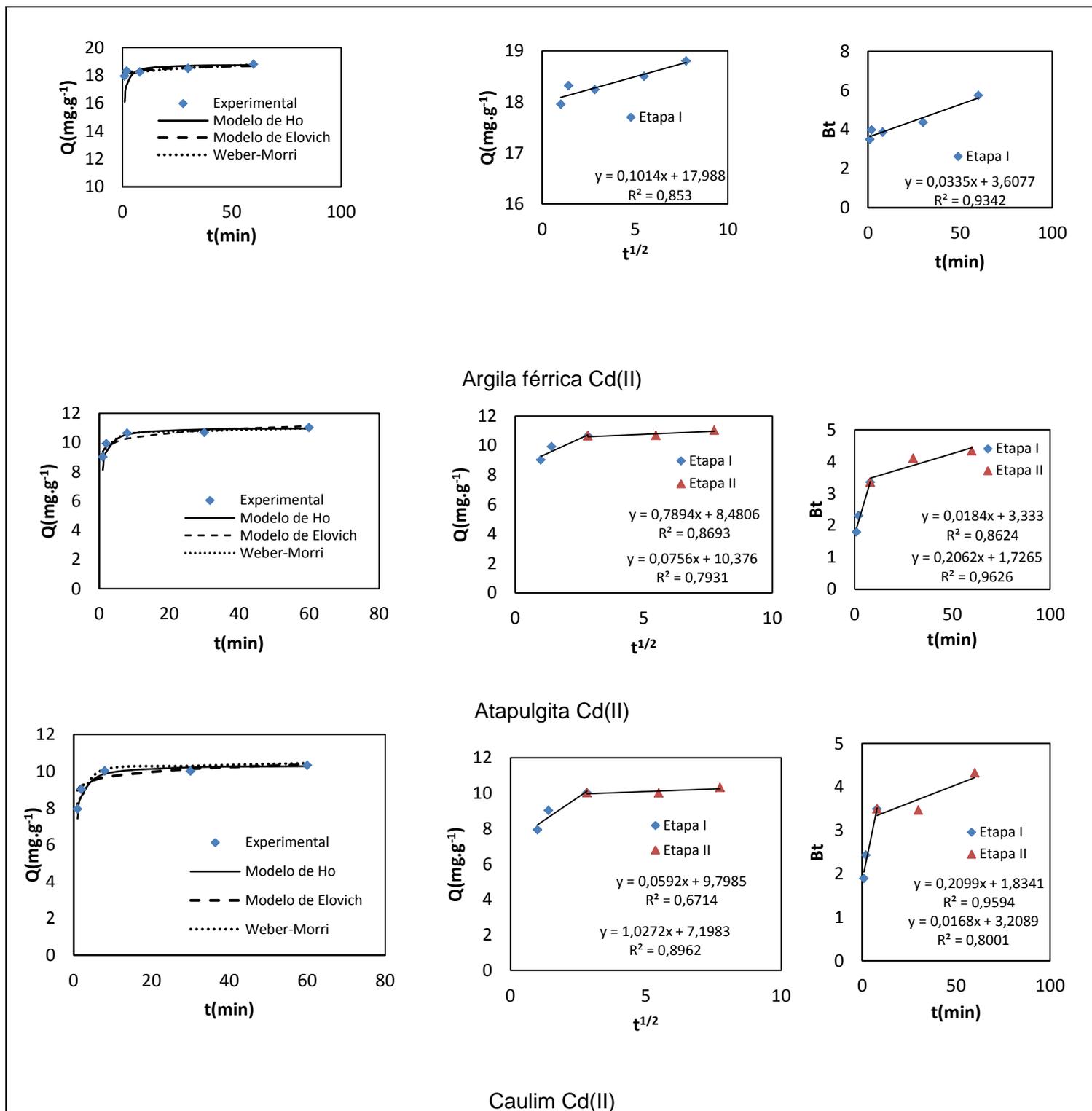


Figura 40 - Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri no estudo cinético de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AF, ATT e CAU.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 19 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do íon Cd(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L⁻¹

Modelo Linear										
Argila	Modelo de Ho				Modelo de Elovich					
	Q _{exp}	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	Q _{cal}	α(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β(mg.g ⁻¹)	R ²		
AS	16,41	16,66	0,065	0,999	16,86	2,3x10 ³	0,720	0,898		
AV	11,93	11,96	0,111	0,999	11,86	2,5x10 ⁶	1,549	0,915		
ACCA	9,711	9,783	0,183	0,999	12,57	1,4x10 ³	1,099	0,738		
AF	18,82	18,83	0,184	0,999	19,35	2,5x10 ⁷	1,087	0,515		
CAU	10,32	10,39	0,447	0,999	10,58	1,0x10 ¹⁰	2,48	0,840		
ATT	11,94	11,02	0,254	0,999	11,12	8,5x10 ⁹	2,34	0,857		

Modelo não Linear										
Argila	Modelo de Ho					Modelo de Elovich				
	Q _{exp}	Q _{cal}	K ₂	R ²	ERRSQ	Q _{cal}	α(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β(mg.g ⁻¹)	R ²	ERRSQ
AS	16,41	14,76	9,466	0,999	1,96x10 ⁻⁴	18,04	1,34x10 ³	0,685	0,999	0,2095
AV	11,93	11,05	4,190	0,999	1,86x10 ⁻⁴	12,25	2,55x10 ⁶	1,558	0,999	1,43x10 ⁻³
ACCA	9,711	8,964	4,275	0,999	5,12x10 ⁻⁴	10,90	1,18x10 ³	1,080	0,999	1,48x10 ⁻³
AF	18,82	18,62	1,354	0,999	2,61x10 ⁻⁴	19,80	2,51x10 ⁷	1,097	0,999	1,59x10 ⁻³
CAU	10,32	9,743	3,526	0,999	8,8x10 ⁻⁵	11,09	9,16x10 ⁹	2,419	0,999	6,66x10 ⁻⁴
ATT	11,94	10,44	2,497	0,999	6,29x10 ⁻⁵	11,24	8,79x10 ⁹	2,385	0,999	4,38x10 ⁻⁴

Tabela 20 - Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Webber-Morri em Boyd no processo de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L⁻¹

Argilas	AS	AV	ACCA	AF	AT	CAU	
Webber-Morri	$K_1(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	2,291	0,378	1,875	0,101	0,789	1,027
	$C_1(\text{mg.g}^{-1})$	8,676	9,155	4,33	17,98	8,480	7,198
	$D_1(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	0,0393	$5,53 \times 10^{-4}$	$9,09 \times 10^{-3}$	$9,82 \times 10^{-5}$	$2,04 \times 10^{-3}$	$3,04 \times 10^{-3}$
	R_1^2	0,843	0,855	0,758	0,853	0,869	0,671
	$K_2(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,335	-	0,0654	-	0,0756	0,0643
	$C_2(\text{mg.g}^{-1})$	13,9	-	9,2036	-	10,376	9,935
	$D_2(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$8,42 \times 10^{-4}$	-	$1,10 \times 10^{-5}$	-	$1,87 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-5}$
	R_2^2	0,974	-	0,998	-	0,793	0,896
Boyd	B_1	0,1431	0,0533	0,3819	0,0335	0,2062	0,209
	$D_1(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$1,12 \times 10^{-6}$	$4,19 \times 10^{-7}$	3×10^{-6}	$2,63 \times 10^{-7}$	$1,62 \times 10^{-6}$	$1,65 \times 10^{-6}$
	R_1^2	0,911	0,980	0,983	0,934	0,962	0,959
	B_2	0,0313	-	0,0261	-	0,0184	0,0168
	$D_2(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$2,46 \times 10^{-7}$	-	$2,05 \times 10^{-7}$	-	$1,45 \times 10^{-7}$	$1,32 \times 10^{-7}$
	R_2^2	0,958	-	0,901	-	0,862	0,800

Fonte: Autor,2014.

4.3.4. CINÉTICA PARA O Pb(II)

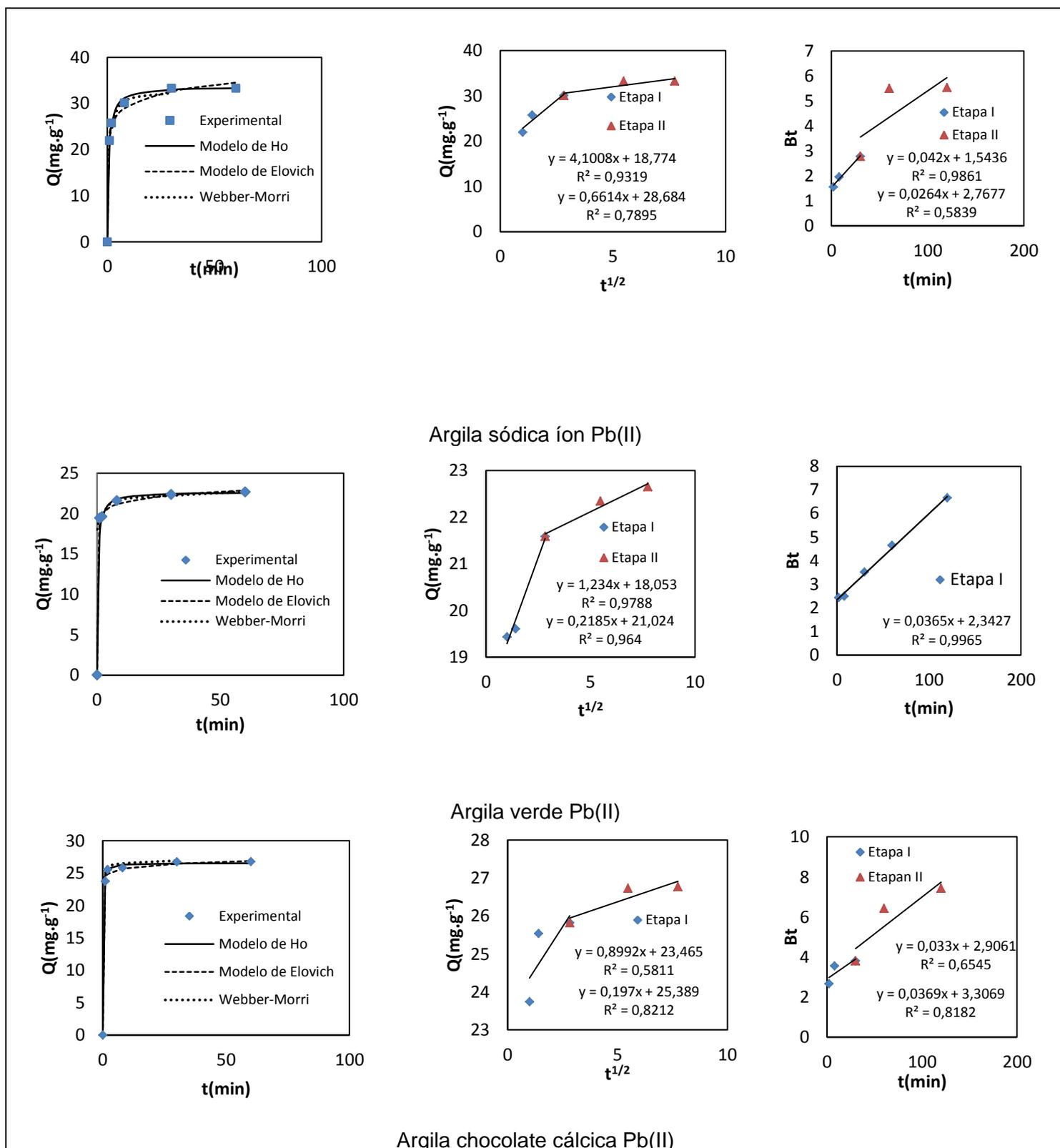
As curvas com os resultados experimentais e teóricos para o estudo de equilíbrio cinético para a adsorção do íon Pb(II) nas seis argilas estão mostradas nas figuras 41 e 42. Os parâmetros encontrados pelos modelos de Ho e Elovich, bem como os parâmetros relacionados ao estudo de difusão pelos modelos de Webber-Morri e Boyd estão apresentados nas tabelas 21 e 22.

O equilíbrio cinético de adsorção do íon Pb(II) foi também tratada a partir dos modelos de Ho e Elovich. Os tempos de equilíbrios foram bastante rápidos como os outros três íons estudados. O caulim foi o que apresentou o maior

tempo para atingir o equilíbrio com a menor capacidade de adsorção na concentração estudada. Os modelos de Ho e Elovich tiveram uma boa correlação com os dados experimentais com destaque para o modelo de Ho ($R^2 \sim 0,99$). ZANG (2008), aplicando o modelo de Elovich no estudo cinético de adsorção de Pb(II) em montmorilonita obteve valores de α igual a $1,49 \times 10^{19} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e β igual $0,9841 \text{ mg.g}^{-1}$. Tais valores foram semelhantes aos valores obtidos para o mesmo íon em nosso trabalho.

GUPTA e BHATTACHARYYA (2005), estudando os mecanismos difusivos de adsorção do íon Pb(II) em caulinita e montmorilonita observaram que a etapa de difusão intraporto proposto pelo modelo de Webber-morri não apresentou uma boa correlação com o modelo visto que as curvas não interceptaram a origem dos eixos do gráfico (q versus $t^{0,5}$). Os referidos autores sugerem que o processo difusivo predominante no início seja a difusão intrafilme. SARI *et al.*, (2007), estudando o mecanismo de difusão do íon Pb(II) na caulinita conclui pelos coeficiente linear da curva q vers $t^{0,5}$ que a difusão intrapartícula não é a única etapa envolvida no mecanismo de adsorção.

Figura 41 - Curvas experimental e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri no estudo cinético de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AS, AV e ACCA.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 42 - Curvas experimental e os modelos de Ho e Elovich e Webber Morri do estudo cinético de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AF, ATT e CAU.

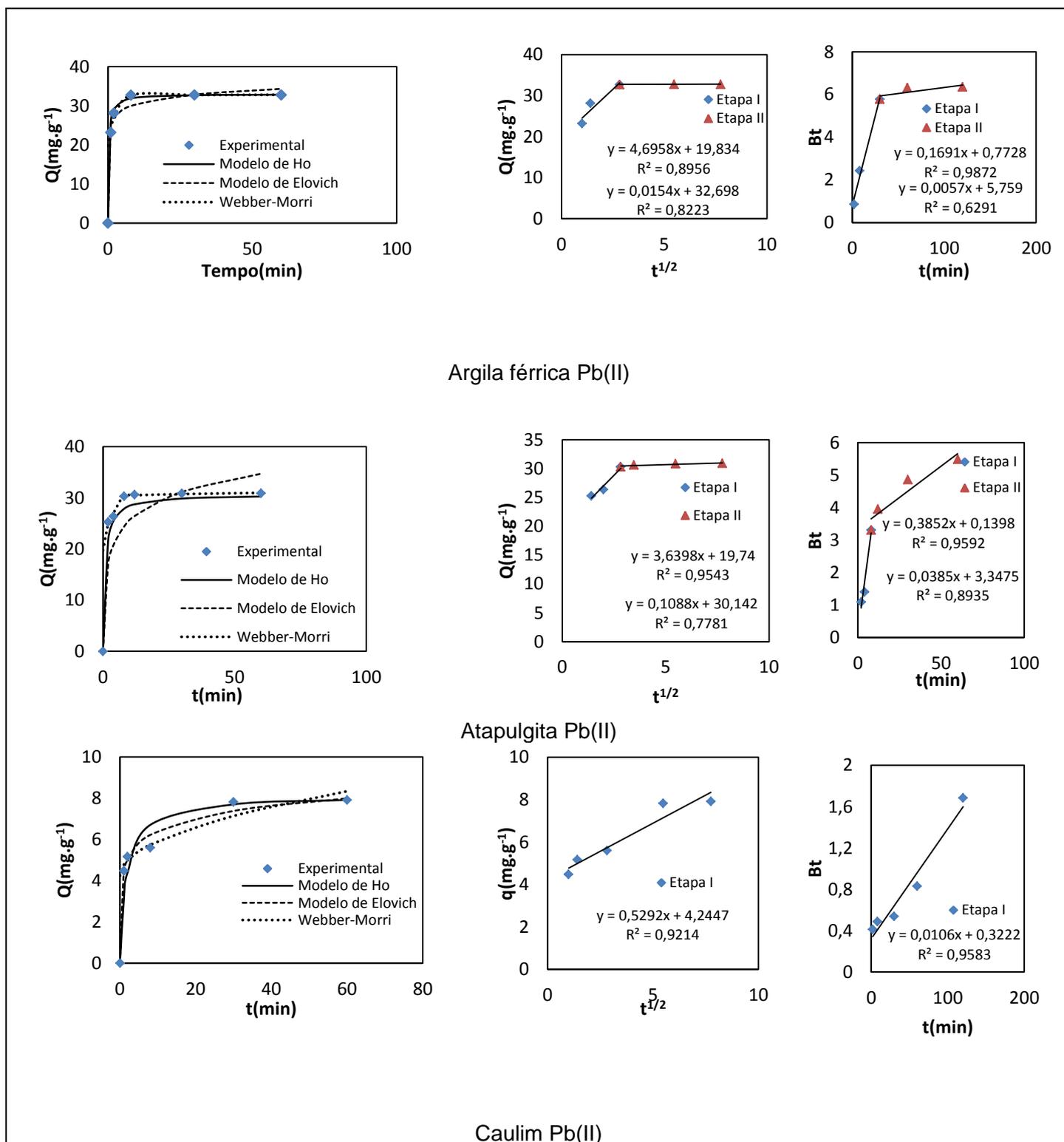


Tabela 21 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do íon Cu(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L⁻¹

Modelo Linear									
Argila	Modelo de Ho				Modelo de Elovich				
	Q _{exp}	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	Q _{cal}	α(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β(mg.g ⁻¹)	R ²	
AS	33,87	33,55	0,056	0,999	34,66	1,4x10 ³	0,357	0,931	
AV	22,65	22,67	0,132	0,999	22,86	8,0x10 ⁹	1,169	0,959	
ACCA	26,72	26,52	0,546	0,999	26,89	2,4x10 ¹⁸	1,71	0,761	
AF	32,80	33,11	0,760	0,999	43,74	1,3x10 ⁶	0,539	0,537	
CAU	11,38	11,56	0,015	0,950	9,881	9,53	0,681	0,824	
ATT	32,75	30,67	0,040	0,996	38,28	2,67	0,194	0,841	

Modelo não Linear										
Argila	Modelo de Ho					Modelo de Elovich				
	Q _{exp}	Q _{cal}	K ₂	R ²	ERRSQ	Q _{cal}	α(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β(mg.g ⁻¹)	R ²	ERRSQ
AS	33,87	29,77	21,74	0,999	8,58x10 ⁻⁵	38,00	1,58x10 ³	0,347	0,999	1,06x10 ⁻²
AV	22,65	21,21	7,921	0,999	2,29x10 ⁻⁵	23,47	8,00x10 ⁹	1,168	0,999	2,42x10 ⁻³
ACCA	26,72	26,19	3,062	0,999	1,08x10 ⁻⁶	27,51	2,38x10 ¹⁸	1,692	0,999	9,86x10 ⁻⁴
AF	32,80	32,97	4,888	0,999	1,54x10 ⁻³	36,25	1,26x10 ⁶	0,532	0,999	6,91x10 ⁻³
CAU	11,38	8,380	27,11	0,999	4,17x10 ⁻³	9,860	7,487	0,722	0,999	1,43x10 ⁻²
ATT	32,75	25,64	51,36	0,999	2,86x10 ⁻³	38,99	2,411	0,188	0,999	4,85x10 ⁻²

Fonte: Autor, 2015.

Tabela 22 - Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Webber-Morri em Boyd no processo de adsorção do íon Pb(II) nas argilas AS, AV, ACCA, AF, CAU e ATT. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial dos íons =100 mg.L⁻¹.

Argilas	AS	AV	ACCA	AF	AT	CAU	
Webber-Morri	K ₁ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	4,100	1,234	0,899	4,695	3,639	0,529
	C ₁ (mg.g ⁻¹)	18,774	18,053	23,465	19,834	19,74	4,244
	D ₁ (cm ² .min ⁻¹)	0,5150	0,02115	0,01578	0,6489	0,3473	5,01x10 ⁻⁴
	R ₁ ²	0,931	0,978	0,581	0,895	0,954	0,921
	K ₂ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,661	0,218	0,197	0,218	0,108	-
	C ₂ (mg.g ⁻¹)	28,684	21,024	25,389	21,024	30,142	-
	D ₂ (cm ² .min ⁻¹)	0,0133	6,63x10 ⁻⁴	7,57x10 ⁻⁴	1,40x10 ⁻³	3,10x10 ⁻⁴	-
	R ₂ ²	0,789	0,789	0,821	0,822	0,778	-
Boyd	B ₁	0,042	0,0365	0,033	0,169	0,385	0,0106
	D ₁ (cm ² .min ⁻¹)	3,3x10 ⁻⁷	2,87x10 ⁻⁷	2,59x10 ⁻⁷	1,33x10 ⁻⁶	3,03x10 ⁻⁶	8,33x10 ⁻⁸
	R ₁ ²	0,986	0,999	0,654	0,987	0,959	0,958
	B ₂	0,0264	-	0,0369	0,0057	0,0385	-
	D ₂ (cm ² .min ⁻¹)	2,07x10 ⁻⁷	-	2,89x10 ⁻⁷	4,47x10 ⁻⁸	3,02x10 ⁻⁷	-
	R ₂ ²	0,583	-	0,818	0,629	0,893	-

Fonte: Autor, 2015.

4.4. USO DO SISTEMA HÍBRIDO ADSORÇÃO ELETROFLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO

Para realização dos estudos com o sistema híbrido adsorção eletroflotação-coagulação foi realizada inicialmente uma série de testes com as seis argilas associadas ao sistema híbrido de adsorção eletroflotação-coagulação utilizando soluções multielementares com os quatro íons. As massas das argilas utilizadas foram de aproximadamente 3,0 g, com um volume de solução de 0,5 L. O pH das soluções foi fixado em 5,5 com o auxílio de solução tampão ácido acético/acetato. As concentrações utilizadas para cada íon foram aproximadamente 300 mg.L⁻¹.

Para se avaliar a capacidade de remoção para cada sistema híbrido utilizou-se a equação 51 (ALEXANDROVA e GRIGOROV, 1996).

$$\% \text{ Remoção} = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \times 100 \quad 51$$

onde: C_f representa a concentração final e C_i representa a concentração inicial do metal na solução.

Com o intuito de se avaliar a precisão dos resultados, mediu-se a dispersão dos dados entre as duplicatas a partir do desvio-padrão relativo (DPR) entre as medidas das concentrações das soluções inicial e de equilíbrio, utilizando-se a equação 52.

$$\% \text{ DPR} = \frac{100\% \times (C_1 - C_2)}{(C_1 + C_2)/2} \quad 52$$

Segundo GONÇALVES et al., (2008), o DPR entre duplicatas não deve ser superior a 20% para ser considerado aceitável.

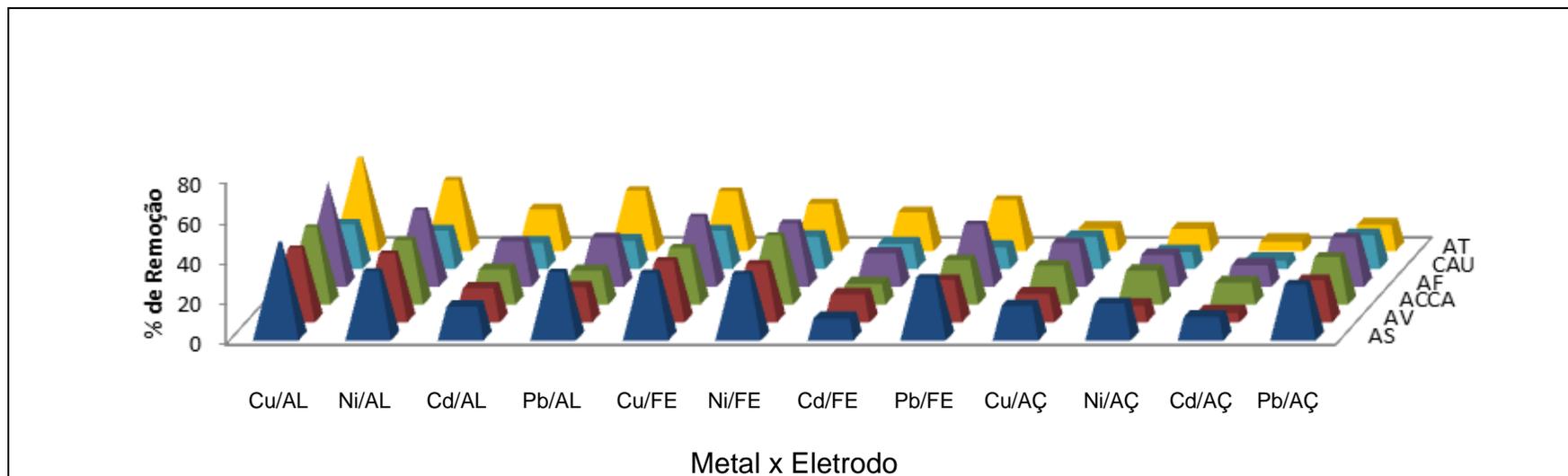
Foram feitos 72 testes para se avaliar as melhores combinações adsorção eletroflotação-coagulação. Os testes foram realizados com 18 combinações (argila-eletrodo) para os quatro íons. Para isso utilizou-se os eletrodos de alumínio (AL), o eletrodo de Ferro (FE) e o eletrodo de aço (AÇ) e as seis argilas já citadas. Os resultados para as porcentagens de remoção estão apresentados na tabela 23 e na figura 43.

Tabela 23 – Resultados numéricos dos testes de avaliação dos percentuais de remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) a partir das combinações Argila x Eletrodo.

Percentual de remoção dos quatro íons												
Argilas	Eletrodo de AL				Eletrodo de FE				Eletrodo de AÇO			
	Cu	Ni	Cd	Pb	Cu	Ni	Cd	Pb	Cu	Ni	Cd	Pb
AS	46,88±3,2	32,95±2,9	16,14±1,2	32,54±1,5	32,32±1,4	31,61±1,0	10,32±1,6	29,82±1,3	16,50±0,4	17,56±1,2	11,06±1,1	26,78±1,5
AV	35,45±2,7	32,74±1,1	16,34±1,3	16,90±1,3	29,33±0,3	27,93±1,3	13,43±1,4	20,32±2,7	13,74±0,2	7,99±1,9	4,63±1,4	20,22±2,6
ACCA	37,12±1,3	30,75±3,5	16,81±1,3	16,19±2,3	27,03±2,5	33,03±2,4	9,83±1,3	21,32±2,4	18,53±0,6	16,22±2,5	10,42±2,2	22,61±1,5
AF	50,11±3,4	36,71±2,6	21,59±2,2	23,43±1,3	33,43±2,3	30,43±1,6	15,94±2,2	29,82±1,1	20,81±0,4	15,26±1,7	10,23±1,3	23,43±2,4
CAU	21,32±1,4	18,32±2,9	12,43±3,4	13,43±1,7	18,32±1,5	15,43±1,5	12,03±1,7	10,25±2,3	15,43±0,7	7,99±2,1	3,92±2,1	16,22±1,5
AT	44,43±1,2	33,87±2,5	19,86±1,9	28,99±1,5	28,43±1,2	22,51±1,3	18,43±1,8	24,32±1,7	10,84±0,6	10,51±2,3	4,54±2,4	12,57±1,9

Fonte, Autor, 2015.

Figura 43 - Resultados gráficos dos testes de avaliação dos percentuais de remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) a partir das combinações Argila x Eletrodo. AL – Eletrodo de Alumínio, FE- Eletrodo de Ferro, AÇ - Eletrodo de Aço.



Fonte: Autor, 2015.

A partir da análise dos resultados dos 72 testes realizados para verificação de quais das combinações foram mais eficientes na remoção dos íons, se observou que os eletrodos de alumínio e o de ferro foram os que mostraram uma maior capacidade de remoção. Da mesma forma ao quando se analisam as argilas, se verifica que as argilas sódica, férrica e a atapulgita apresentaram os melhores valores para remoção dos íons quando associadas ao sistema de eletroflotação-coagulação.

A partir da escolha dos eletrodos de alumínio e ferro e das argilas sódica, férrica e atapulgita, realizamos testes para se avaliar os efeitos provocados pelo tempo de operação, pelas as concentrações iniciais, e o efeito competitivo dos íons nos sistemas híbridos adsorção eletroflotação-coagulação.

Os resultados estão apresentados de forma separada para sistemas monoelementares e multielementares.

4.4.1. SISTEMAS MONOELEMENTARES

4.4.1.1. EFEITO DO TEMPO DE OPERAÇÃO NA REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS EM SISTEMAS MONOELEMENTARES

Os experimentos foram feitos utilizando soluções monoelementares com concentrações de aproximadamente 300 mg.L^{-1} nos tempos de 2, 4, 6, 8 e 10 minutos.

A figura 44 apresenta as curvas que mostram a variação das porcentagens de remoção dos íons nos sistemas híbridos nos tempos de 2 a 10 minutos, utilizando os eletrodos de alumínio e o de ferro. Em todos os sistemas avaliados verifica-se que não há a necessidade de tempos muito longos para que o sistema consiga remover a quantidade máxima de íons metálicos. Este resultado é muito importante do ponto de vista operacional, visto que o consumo de energia é um dos fatores que se deve levar em consideração para se avaliar a operacionalidade do sistema. Outro fato que se pode destacar é que do ponto de vista ambiental, quanto mais tempo o sistema

estiver funcionando maior será a quantidade de agentes coagulantes formados *in situ* a partir dos eletrodos de alumínio e de ferro. Quanto mais rápida for a operação para remoção dos íons menor será a quantidade de ferro e alumínio adicionados ao meio.

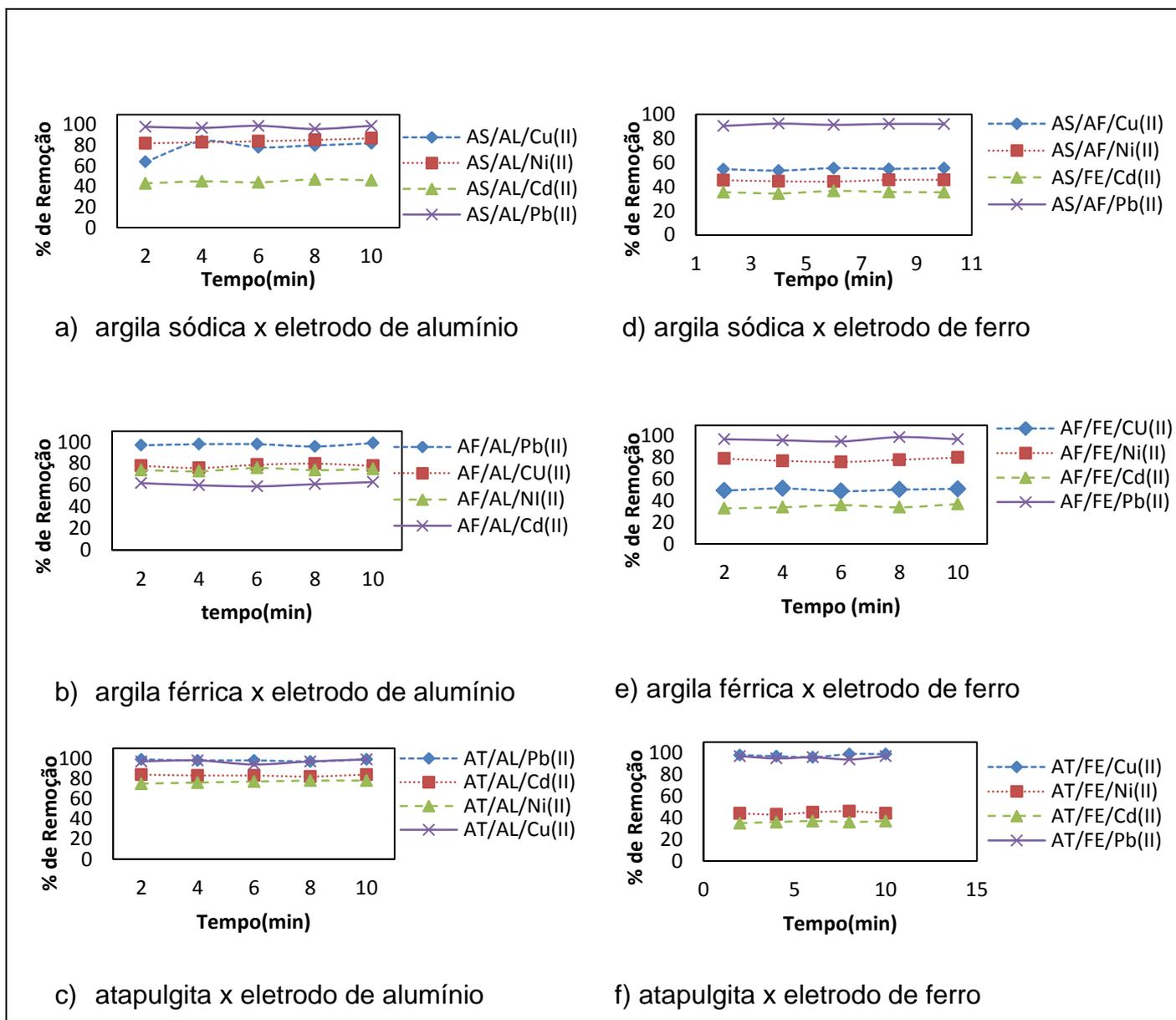
Esta rapidez na remoção dos íons deve-se principalmente a presença das argilas dentro da solução. Como já foi discutido anteriormente, os argilominerais apresentaram uma cinética de adsorção bastante rápida, frente aos íons metálicos. Desta forma existe um favorecimento, aos processos de remoção, utilizando os sistemas híbridos com tempos bastante curtos.

Outros pesquisadores avaliando os processos de remoção de íons metálicos apenas com sistemas de eletroflotação-coagulação utilizaram tempos superiores aos mostrados neste trabalho em seus experimentos para conseguirem atingir suas capacidades máximas de remoção.

BELKACEM *et al.*, (2008), estudando a remoção de vários íons metálicos, através de processos de eletroflotação, utilizando eletrodos de alumínio, obtiveram uma remoção máxima em aproximadamente 15 minutos para os íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) em pH 8,0. AKIBAL e CAMCI (2011), estudando a remoção dos íons Cu(II), Cr(II) e Ni(II) a partir de processos de eletrocoagulação com eletrodo de alumínio e de ferro, atingiu suas capacidade máximas de remoção em cerca de 10 minutos para o íon Cu(II) com eletrodo de alumínio e em cerca de 20 minutos para capacidade máxima de remoção do íon Ni(II) com o eletrodo de ferro. AOUDJ *et al.*, (2013), avaliando a remoção do íon Cu(II) em soluções contendo EDTA através de processos de eletroflotação com eletrodo de óxido de titânio obtiveram um tempo de cerca de 150 minutos para que se atingisse sua capacidade máxima de reação. HEIDMANN e CALMANO (2008), estudaram a desempenho de eletrocoagulação para remoção de Cu(II) e Ni(II) utilizando eletrodos de alumínio mostraram que as capacidades máximas de remoção foram atingidas em cerca de 15 minutos. KABDAŞLI *et al.*, (2009), utilizando eletrodo de aço inox mostraram que a capacidade máxima de remoção do íon Ni(II) foi atingida em cerca de 30 minutos. AJI *et al.*, (2012), utilizando um sistema de

eletrocoagulação a partir de um eletrodo de ferro mostraram que os tempos médios de remoção máxima para os íons Cu(II) e Ni(II) foi aproximadamente 20 minutos.

Figura 44 – Gráficos do efeito do tempo de operação nos sistemas híbridos adsorção eletroflotação-coagulação para as argilas: AS, AF e AT, com os eletrodos de alumínio e ferro.



Fonte: Autor, 2015.

4.4.1.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS ÍONS METÁLICOS EM SISTEMAS MONOELEMENTARES

Para a realização dos experimentos para a avaliação do efeito da concentração dos íons às capacidades de remoção, foram preparadas três concentrações diferentes com valores próximos a 100, 250 e 500 mg.L⁻¹. Foram feitos experimentos apenas com os eletrodos imersos nas soluções e com os sistemas híbridos argila/eletrodo por aproximadamente cinco minutos.

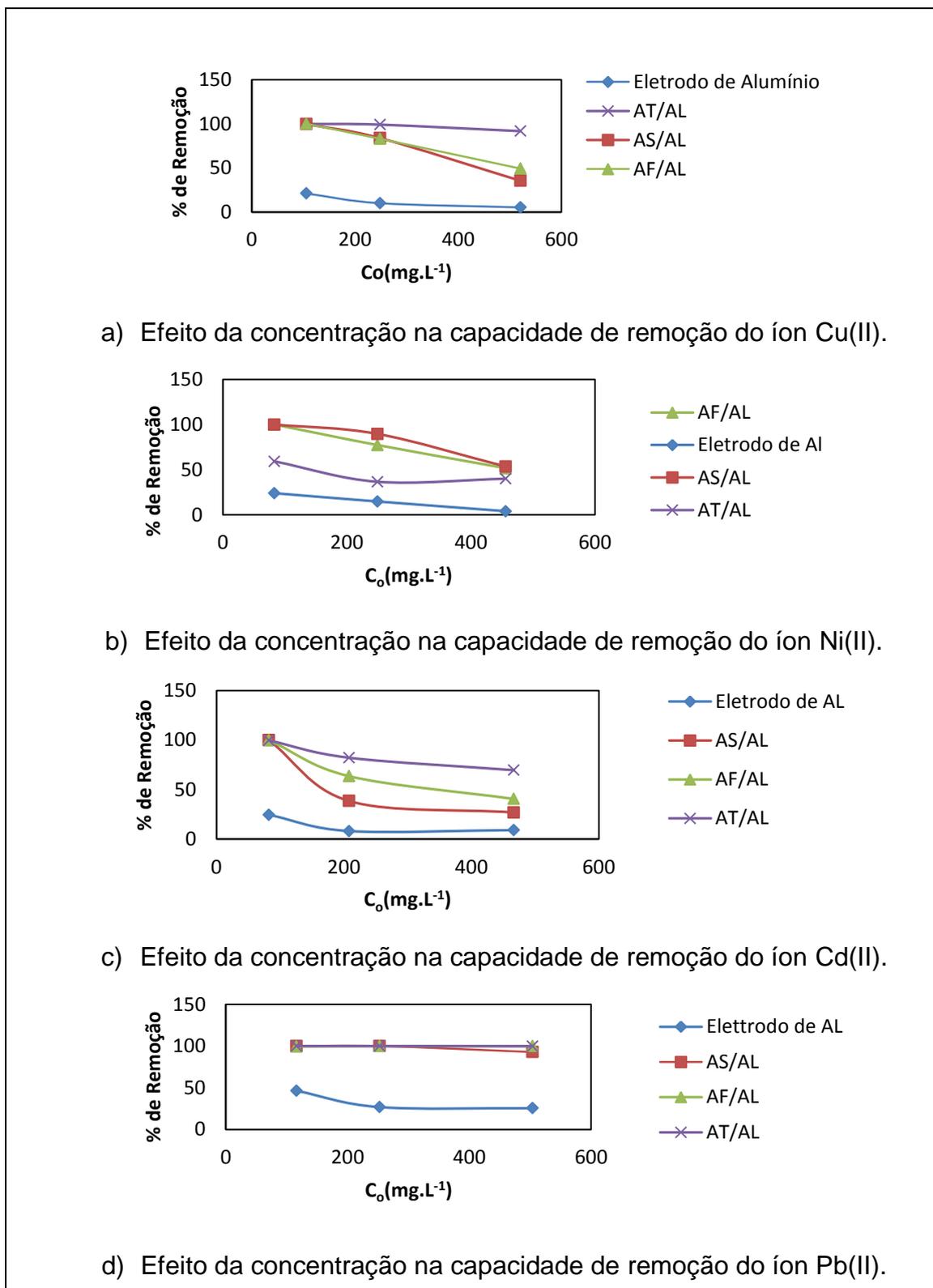
Os resultados do efeito das concentrações iniciais obtidos a partir dos sistemas utilizando apenas eletroflotação-coagulação com os eletrodos de alumínio e ferro e dos sistemas híbridos adsorção eletroflotação-coagulação estão apresentados nos gráficos das figuras 45 e 46.

A partir de uma análise dos gráficos percebe-se que todos os sistemas mostraram um comportamento semelhante quando se aumenta a concentração dos íons metálicos. Os resultados apontam que as capacidades de remoção diminuem quando se trabalha com concentrações mais elevadas. Este resultado é coerente, visto que, as porcentagens de remoção são calculadas a partir das concentrações dos íons metálicos remanescentes na solução pelas concentrações iniciais. Todas as argilas possuem uma capacidade máxima de saturação de seus sítios de adsorção. Em concentrações mais elevadas, após ocorrer a saturação da capacidade de adsorção, restará uma quantidade maior de íons em solução do que as que restam quando se trabalha com concentrações menores. Como o cálculo do percentual de íons que ficam removidos é feito a partir da quantidade que não ficou retida (C_f) pela quantidade inicial (C_i), em concentrações mais elevadas estes valores diminuem porque os valores de (C_i) aumentam muito, ao passo que os valores de (C_f) não diminuem na mesma proporção.

Em todos os casos os sistemas híbridos promovem uma maior capacidade de remoção quando comparado aos sistemas que utilizam apenas os eletrodos. Quando se utilizou apenas os eletrodos, os processos envolvidos na remoção dos íons metálicos ocorrem a partir da formação de agentes coagulantes *in situ*, predominando o processo de eletrocoagulação (MOLLAH, 2001). Por isso, é notória uma maior capacidade de remoção quando utilizou-se os eletrodos de alumínio e o aço carbono, quando comparados ao eletrodo de aço inox. Todavia, quando este mesmo procedimento é feito com a adição dos argilominerais à solução, ocorrem dois fenômenos que ajudam a separação dos íons da solução. Ocorrem fenômenos de eletrocoagulação dos íons metálicos e, simultaneamente, a adsorção dos íons na estrutura dos argilominerais.

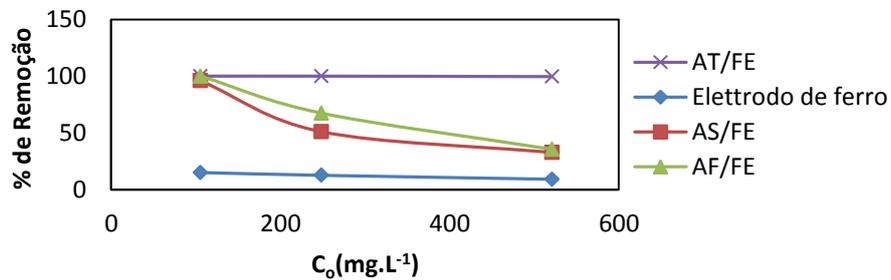
Quando se faz uma análise comparativa das curvas de capacidade de remoção em função da concentração inicial para os quatro íons metálicos em função do conjunto argila/eletrodo (figuras 45 e 46), percebe-se que de uma forma geral, ocorre uma diminuição mais acentuada da capacidade de remoção quando utilizou-se as argilas sódica e férrica e menos acentuada quando utilizou-se a atapulgita. Isto nos leva a pensar que a contribuição da adsorção ao sistema híbrido é mais eficiente quando se usa o argilomineral atapulgita.

Figura 45 - Porcentagem de remoção do íon Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) a a partir do eletrodo de alumínio (AL) nos sistemas: AT/AL, AS/AL e AF/AL. pH 5,5 T 28°C.

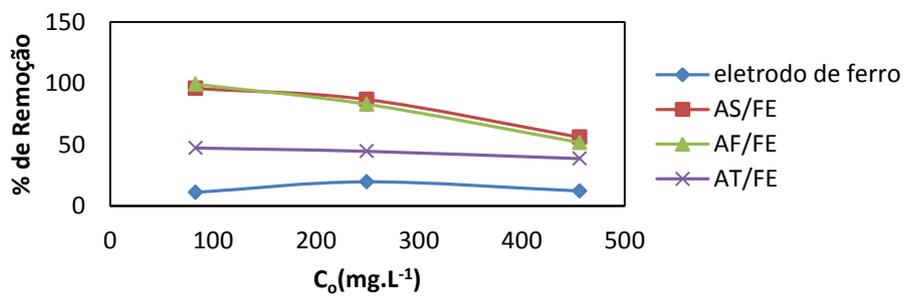


Fonte: Autor, 2015.

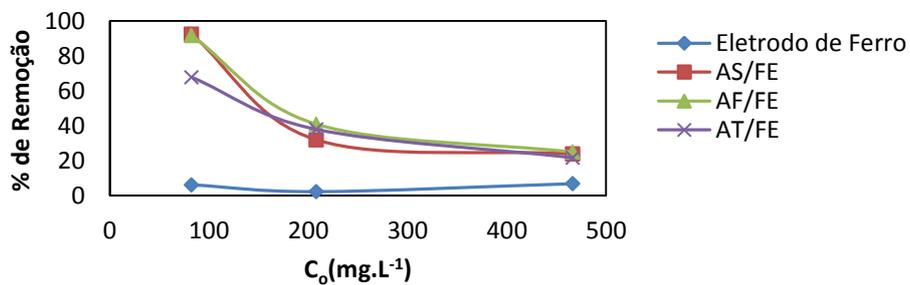
Figura 46 - Porcentagem de remoção do íon Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) a partir do eletrodo de Ferro nos sistemas: AT/FE, AS/FE e AF/FE .pH 5,5 T 28°C.



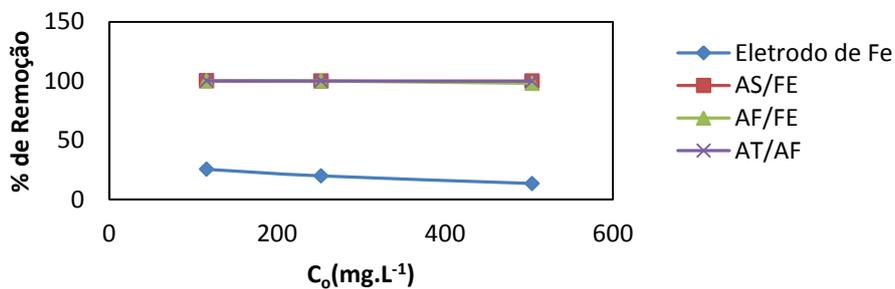
a) Efeito da concentração na capacidade de remoção do íon Cu(II).



b) Efeito da concentração na capacidade de remoção do íon Ni(II).



c) Efeito da concentração na capacidade de remoção do íon Cd(II).



d) Efeito da concentração na capacidade de remoção do íon Pb(II).

4.4.2. REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS EM SISTEMAS MULTIELEMENTARES

Para se avaliar os efeitos de competição dos íons metálicos nos processos híbridos adsorção eletroflotação-coagulação foram realizados experimentos com soluções multielementares. As concentrações dos íons metálicos variaram de 40 a 500 mg.L⁻¹.

Inicialmente foram realizados testes utilizando apenas os eletrodos sem a adição das argilas. Em seguida foram feitos experimentos com o sistema híbrido adsorção eletroflotação-coagulação.

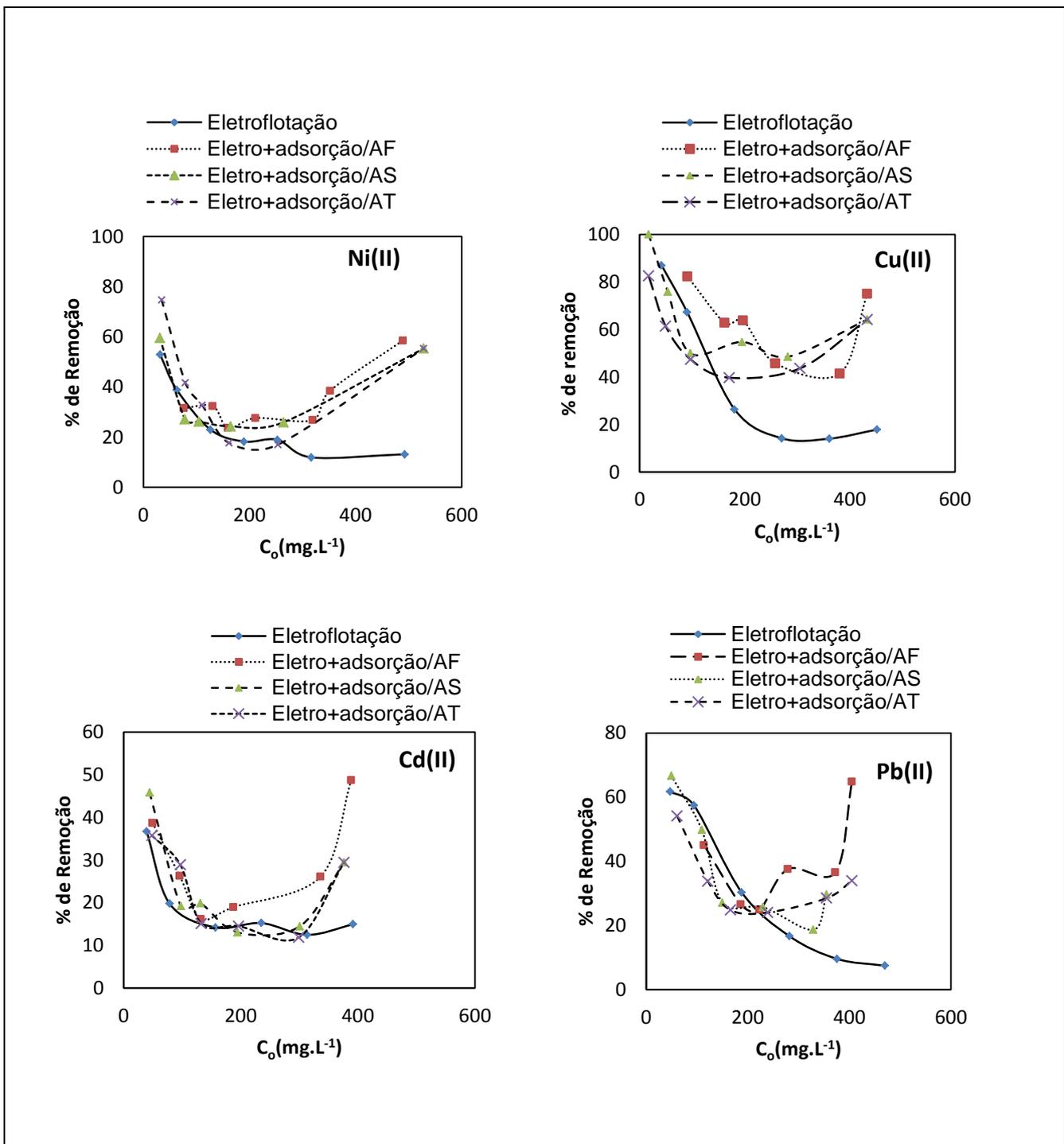
Os resultados das capacidades de remoção para cada íon individualmente estão apresentados nas figuras 47 e 48.

Os resultados apontaram um decréscimo das porcentagens de remoção para os sistemas que utilizaram apenas a eletroflotação-coagulação quando se aumentam as concentrações iniciais. Este resultado foi semelhante ao encontrado em sistemas monoelementares. Outros pesquisadores obtiveram resultados semelhantes quando utilizaram apenas os processos de eletroflotação-coagulação na remoção de outros íons. AJI *et al.*, (2012), estudando a remoção dos íons Cu(II), Mn(II), Zn(II) e Ni(II) utilizando eletrodo de ferro mostraram um decréscimo na capacidade remoção destes íons como aumento da concentração. ADHOUM *et al.*, (2004), avaliando o uso da eletrocoagulação na remoção dos íons Cu(II), Zn(II) e Cr(II) utilizando eletrodo de alumínio mostraram que quanto maior for a concentração inicial dos íons metálicos maior será o residual restante nas soluções após um determinado tempo de operação. GOLDER *et al.*, (2007), removendo o íon Cr(III) por eletrocoagulação com eletrodo de aço inox, mostraram que a porcentagem de remoção deste íon cai de 60,0 para 47,2% quando aumentou as concentrações de Cr(III) de 1700 para 3000 mg.L⁻¹. MERZOUK *et al.*, (2009), estudando a remoção dos íons Cd(II), Fe(II), Ni(II) e Zn(II) utilizando eletrodo de alumínio, também mostraram um decréscimo das capacidades de remoção com o aumento das concentrações dos íons em solução.

Os resultados obtidos mostram perfis semelhantes das curvas de capacidade de remoção em função da concentração encontradas em sistemas monoelementares. Observa-se nos testes realizados somente com o eletrodo de alumínio que a medida que se aumenta a concentração inicial dos íons metálicos ocorre uma diminuição na capacidade de remoção como comentado anteriormente. Por outro lado quando as argilas foram adicionadas aos sistemas observa-se que a partir de determinadas concentrações as capacidades de remoção aumentam. Percebe-se para os sistemas híbridos estudados, que os processos adsorptivos das argilas pelos metais ficam mais evidenciados a partir de certas concentrações como demonstrado nos resultados apresentados. Isto pode ocorrer devido ao fato de que a eletroflotação influencia diretamente nas forças que atuam sobre a superfície dos argilominerais. Quando as partículas dos argilominerais são misturadas as bolhas de gás formadas no processo ocorrem perturbações nos filmes de água formados entre as lamelas dos argilominerais possibilitando desta forma que ocorram melhores possibilidades dos íons metálicos encontrarem os sítios de adsorção presentes nas argilas. O aumento da concentração favoreceria as possibilidades das interações entre os íons metálicos e este sítios de adsorção devido ao gradiente de concentração.

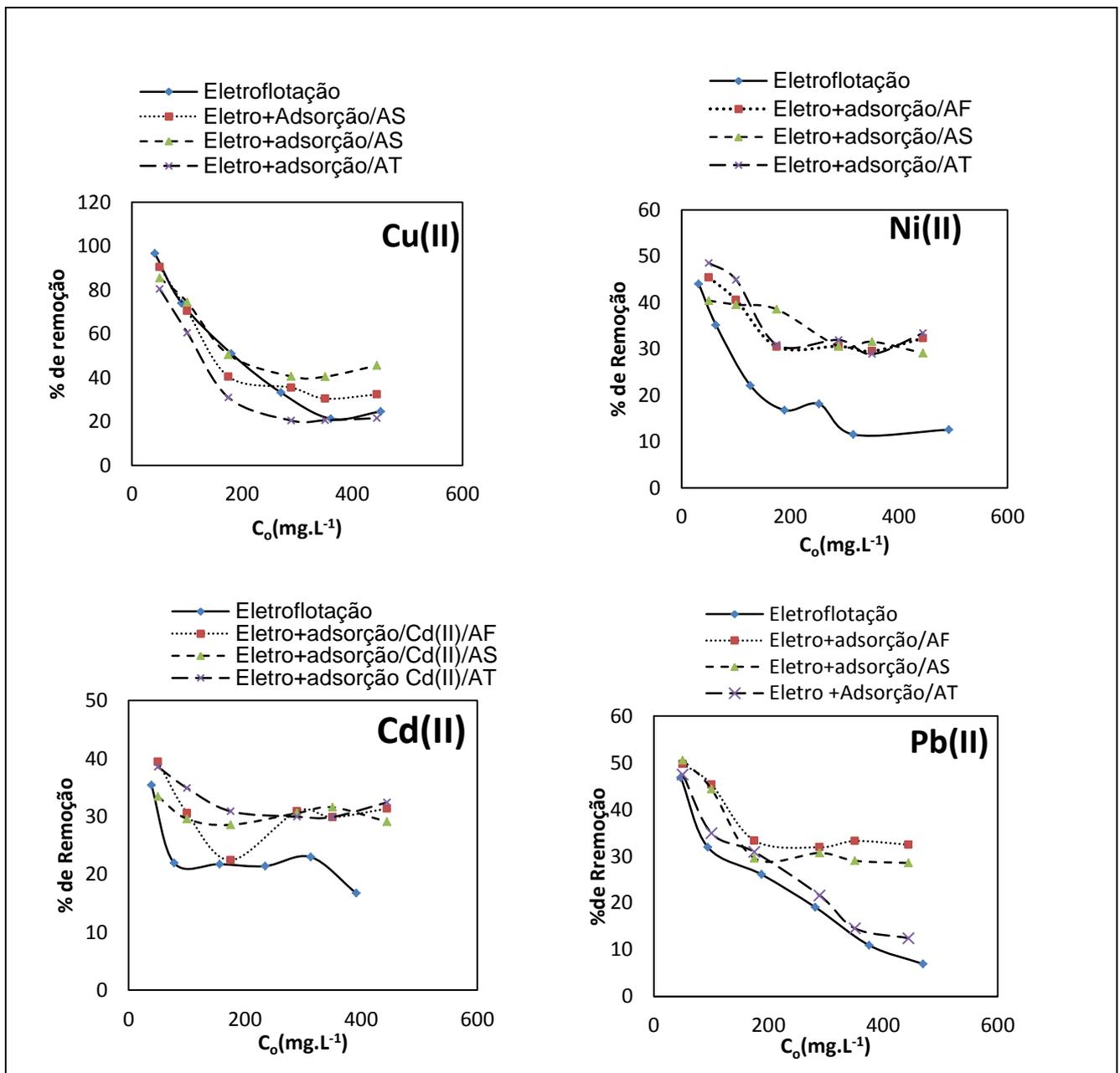
O mesmo efeito fora observado quando utilizou-se o eletrodo de aço carbono. Os valores das capacidades de remoção diminuem com o aumento da concentração, mas diferentemente do que houve com o sistema utilizando o eletrodo de alumínio, a presença da argila no meio não aumentou de forma significativa a capacidade de remoção a partir de determinadas concentrações. Todavia, houve um ligeiro aumento e uma perceptível estabilidade da capacidade de remoção com a utilização do eletrodo de aço carbono como mostrado na figura 48.

Figura 47 – Gráficos comparativos das curvas de eficiências de remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II), utilizando apenas o sistema de eletroflotação com o eletrodo de alumínio com as curvas dos sistemas híbridos adsorção eletroflotação-coagulação.



Fonte: Autor, 2015.

Figura 48 – Gráficos comparativos das curvas de eficiências de remoção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II), utilizando apenas o sistema de eletroflotação com o eletrodo de ferro com as curvas dos sistemas híbridos adsorção eletroflotação-coagulação.



Fonte: Autor, 2015.

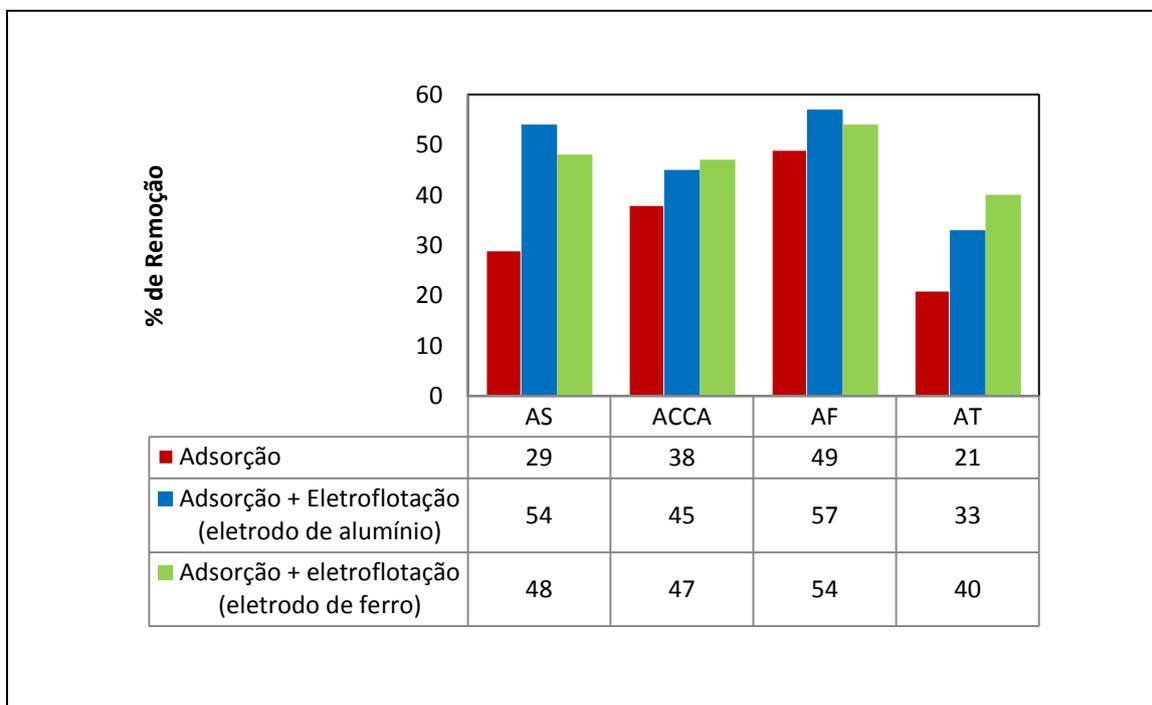
4.4.3. RESULTADOS DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO SISTEMA HÍBRIDO COM EFLUENTE INDUSTRIAL

Os eletrodos testados neste experimento foram o de alumínio e o de ferro. As argilas utilizadas foram as argilas sódica, chocolate cálcica, férrica e atapulgita.

A figura 49 mostra as porcentagens de remoção do íon Cu(II) do efluente industrial a partir dos sistemas híbridos com as quatro argilas.

Observa-se que o sistema híbrido mostrou-se eficiente para remoção do íon Cu(II) tanto com o eletrodo de alumínio quanto com o de ferro.

Figura 49 - Porcentagem de remoção do íon Cu(II) de um efluente industrial a partir dos sistemas: Adsorção, Adsorção + Eletroflotação.



Fonte: Autor, 2015.

4.2.3. VANTAGENS DO PROCESSO HÍBRIDO ADSORÇÃO ELETROFLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO

Após a análise dos resultados experimentais dos processos de remoção dos íons metálicos usando o sistema híbrido adsorção-eletroflotação-coagulação percebe-se que este sistema pode ser bastante promissor, pois nos permite juntar três operações unitárias ao mesmo tempo: adsorção,

eletroflotação e eletrocoagulação. As vantagens podem ser vistas quando analisando os seguintes fatos:

Primeiramente o processo aumenta a capacidade de remoção como visto nos resultados comparativos das capacidades de remoção. Tal aumento é promovido devido ao fato da eletrocoagulação promover a precipitação dos íons metálicos junto com os agentes coagulantes, formados *in situ*, pela oxidação dos eletrodos de alumínio e de ferro (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Já o processo de eletroflotação permite separar a argila com o metal já adsorvido na mesma, por arraste promovido pelas bolhas de oxigênio e hidrogênio que se formam. Isto ocorre porque as bolhas de gás formadas entram em contato com os argilominerais, aumentam suas hidrofobicidades. Segundo LUZ *et al.*, (2004), o processo de flotação pode ser visto como a arte e a ciência de converter os sólidos de energia superficial alta em sólidos hidrofóbicos (isto é, de baixa energia). O aumento da hidrofobicidade dos argilominerais faz com que os mesmos diminuam sua plasticidade. Isso é perceptível quando se observa a separação nítida dos argilominerais do meio aquoso. Esta separação acarreta tanto a formação de um precipitado como a formação de espumas.

Esta separação do argilomineral do meio possibilita a execução de um sistema híbrido de forma contínua e controlada no processo de separação do efluente com argilomineral.

Este conjunto de técnicas de adsorção-eletroflotação-coagulação mostra-se extremamente versátil e competitiva com técnicas de precipitação química porque dispensa o uso de reagentes químicos para precipitação dos íons metálicos. Além disso, o sistema operar com um consumo muito baixo de energia elétrica.

5. CONCLUSÃO

5.1. ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As seis argilas estudadas apresentaram características distintas nos processos de adsorção. A argila sódica, de uma forma geral, foi a que apresentou as maiores capacidades de adsorção para os quatro íons. Uma exceção foi a atapulgita que apresentou uma capacidade de remoção bem superior as demais argilas frente ao íon Pb(II) em sistemas monoelementares. Acredita-se que por esta argila apresentar uma quantidade muito significativa de carbonato de cálcio houve a precipitação do íon Pb(II).

O modelo de Langmuir foi o que melhor se adequou aos dados experimentais. Não houve diferenças muito significativas nos parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin quando se utilizou método linear e o não linear.

Quando se trabalhou com soluções multielementares, percebe-se uma diminuição nas capacidades de adsorção dos quatro íons nas seis argilas. Isto demonstra que nenhuma das argilas assume algum tipo de preferência específica por algum dos íons estudados. Todavia percebe-se que as argilas sódica, férrica e chocolate cálcica apresentam valores das capacidades de adsorção em sistemas multielementares superiores a muitos materiais estudados por outros autores em condições semelhantes.

As argilas que apresentaram em sua composição química os argilominerais do tipo 2:1 como a montmorilonita, nontironita e illita, apresentaram maiores capacidades de adsorção que aquelas que não apresentam este tipo de argilomineral. Percebe-se também que a capacidade de troca catiônica das seis argilas confirmam a presença dos minerais do tipo 2:1 nas argilas sódica, férrica e chocolate cálcica.

A fluorescência de raios-X das argilas após a adsorção dos quatro íons mostrou que os íons metálicos formam ligações químicas com as argilas, visto que após exaustiva processo de lavagem com água ainda é perceptível a presença dos íons no seio da argila pela fluorescência de raios-X,

principalmente nas argilas sódica, férrica, verde e chocolate cálcica. O caulim por apresentar as menores capacidades de adsorção não apresentou teores significativos de cobre e cádmio na caracterização por fluorescência de raios-X.

5.2. ESTUDO CINÉTICO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os estudos cinéticos apontaram processos muito rápidos de adsorção por parte das seis argilas frente aos quatro íons.

O modelo linear de pseudo segunda ordem (modelo de Ho) foi o que melhor se adequou aos dados experimentais, tanto pelo modelo linear como pelo não linear. Os modelos de difusão de Webber-Morri e Boyd, demonstraram que em todos os processos de difusão a etapa limitante dos processos é a difusão intrafilme. Este resultado é coerente do ponto de vista da composição química e estrutural dos argilominerais, os quais tendem a adsorver quantidades significativas de moléculas de água devido a presença de íons trocáveis em suas estruturas lamelares.

5.3. O USO DO SISTEMA HÍBRIDO ADSORÇÃO ELETROFLOTAÇÃO-COAGULAÇÃO

O sistema híbrido adsorção eletroflotação-coagulação apresentou-se como uma boa alternativa de associação do uso de argila como adsorventes. Este sistema apresentou como principal vantagem a possibilidade de se trabalhar de forma contínua com processos de purificação de efluentes industriais visto que após o processo de eletroflotação ocorre uma separação mais efetiva e rápida da argila do meio aquoso. Além disto, a junção dos processos de eletroflotação-coagulação aos processos adsorptivos das argilas acabam aumentando os valores das porcentagens de remoção dos íons metálicos.

Percebe-se que os eletrodos de alumínio e o de ferro foram os que promoveram uma melhor taxa de remoção quando comparados ao eletrodo de aço inox. Isto é verificado devido ao fato destes dois tipos de eletrodos

liberarem para o meio uma quantidade de agentes coagulantes maior que a que é liberada pelo eletrodo de aço inox num mesmo intervalo de tempo.

Os tempos de operação para a remoção dos íons metálicos utilizando o sistema híbrido foram muito curtos. Todas as capacidades máximas de adsorção foram atingidas antes dos dez primeiros minutos. Do ponto de vista tecnológico este dado é muito considerável devido ao fato da possibilidade de se trabalhar com menores custos operacionais.

As porcentagens de remoção variaram de acordo com a concentração inicial dos íons metálicos. As porcentagens de remoção do íon Pb(II) com o eletrodo de ferro para as argilas sódica, férrica e atapulgita ficaram entre 97 e 100%. Entretanto quando se utilizou o eletrodo de alumínio percebe-se uma diminuição mais significativa da capacidade de remoção deste íon quando se aumentou a concentração. O sistema eletrodo de alumínio com atapulgita teve uma diminuição de 100 para 78%. De uma forma geral a diminuição da capacidade de remoção em função da concentração inicial, não foi tão acentuada para sistemas monoelementares.

Quando se partiu para sistemas multielementares percebe-se que a medida que as concentrações dos íons aumentam, as capacidades de remoção diminuem. Todavia a presença da argila dentro do sistema favorece uma discreta continuidade nos valores das capacidades de remoção a partir de certas concentrações e em alguns casos houve um discreto aumento da capacidade de remoção. Este aumento deve-se a capacidade adsorptivas que as argilas possuem frente a estes íons.

A transferência desta tecnologia para o setor industrial necessita de alguns ajustes que deverão ser feitos com os aprimoramentos das condições operacionais. Além disto os rejeitos produzidos após a remoção dos íons metálicos deverão ser testados em outras finalidades industriais, como por exemplo: em estudos de catálise e como cargas em na fabricação de materiais, como cerâmicas.

6. RECOMENDAÇÕES

Como recomendações a trabalhos futuros sugerimos:

- Otimização do uso do sistema híbrido adsorção eletroflotação-coagulação com o uso de eletrodos combinados, como por exemplo, Al-Fe.
- Estudo das variáveis de operação como: variação da densidade de corrente, variação das áreas dos eletrodos.
- Efeito da adição de substâncias química ao sistema híbrido, como agentes quelantes e outros agentes coagulantes.
- Testar o sistema para outros metais como Zn, Cr, Mn, etc.
- Testar as argilas com os metais adsorvidos como aditivos em indústrias de cerâmicas como tijolos e telhas.
- Testar as argilas com os metais adsorvidos em catálises.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHEAMPONG, M. A., PAKSHIRAJAN, K., ANNACHHATRE, A. P., & Lens, P. N. Removal of Cu ²⁺ by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), 841-848, 2013.

ADEBOWALE, K. O., UNUABONAH, E. I., & OLU-OWOLABI, B. I. Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate-modified kaolinite clay. *Chemical Engineering Journal*, 136(2), 99-107, 2008.

ADHOUM, N., & MONSER, L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(10), 1281-1287, 2004.

AJI, A. B., YAVUZ, Y., & KOPARAL, A. S. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, 86, 248-254, 2012.

AKBAL, F., & CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 269(1), 214-222, 2011.

AKSU, Zümriye; GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004.

AL-SHANNAG, M., AL-QODAH, Z., BANI-MELHEM, K., QTAISHAT, M. R., & ALKASRAWI, M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, 260, 749-756, 2015.

ALEXANDROVA, L., & GRIGOROV, L. Precipitate and adsorbing colloid flotation of dissolved copper, lead and zinc ions. *International journal of mineral processing*, 48(1), 111-125, 1996.

ALMEIDA NETO A. F. caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas. tese de doutorado – Unicamp, 2011.

ALVAREZ-AYUSO, E., & GARCIA-SANCHEZ, A. Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. *Clays and Clay minerals*, 51(5), 475-480, 2003.

AMARAL, C. V. Aplicação do Protocolo de Avaliação de Resíduos Solidificados aos Lodos de Galvanoplastia Incorporados em Matrizes de Cimento Portland. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Florianópolis, 2001.

AMORIM, K. C., & DOS SANTOS, J. H. S. Levantamento das áreas de risco de contaminação das águas subterrâneas na sub-bacia do rio Maracanã. Cadernos de Pesquisa, UFMA. v. 21, n. 3, 2012.

ANASTOPOULOS, I., IOANNOU, D., & KALLIANOU, C. H.. Removal of heavy metals from aqueous solutions through natural Greek clay. Selectivity order and isotherms studies. AGROCHIMICA, 56(1), 60-74, 2013.

ANWAR, J., SHAFIQUE, U., SALMAN, M., DAR, A., & ANWAR, S. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from water by adsorption on peels of banana. Bioresource Technology, 101(6), 1752-1755, 2010.

AOUDJ, S., KHELIFA, A., DROUICHE, N., & HECINI, M. HF wastewater remediation by electrocoagulation process. Desalination and Water Treatment, 51(7-9), 1596-1602, 2013.

ARAUJO, A. L. P., Nogueira, I. L., Da Silva, M. G. C., Gimenes, M. L., & De Barros, M. A. S. D. Ni²⁺ and Zn²⁺ adsorption on calcined clay: equilibrium study in porous bed. Cerâmica, 59(351), 382-388, 2013.

BAES, Charles F.; MESMER, Robert E. Hydrolysis of cations. 1976.

BAKER, H. Characterization for the interaction of nickel²⁺ and copper²⁺ from aqueous solutions with natural silicate minerals. Desalination, 244(1), 48-58, 2009.

BĂLEANU, D.; NIGMATULLIN, R. R. Linear discrete systems with memory: a generalization of the Langmuir model. Central European Journal of Physics, p. 1-5, 2012.

BASTA, N. T.; TABATABAI, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: iii. competitive adsorption. Soil science, v. 153, n. 4, p. 331-337, 1992.

BASTOS, W. R. A contaminação por mercúrio na Bacia do Rio Madeira: uma breve revisão. Geochimica Brasiliensis, 18(2), 2012.

BELKACEM, M., KHODIR, M., & ABDELKRIM, S. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination*, 228(1), 245-254, 2008.

BERGAYA F., VAYER M., *Appl. Clay Sci.* 12 (1997) 275.

BERNARDI, C. C. Reuso de água para irrigação. Monografia Especialização Lato-Sensu modalidade MBA. Programa de Gestão Sustentável da Agricultura Irrigada. Área de concentração em Planejamento Estratégico. ISEA-FGV/ECOBUSINESS SCHOOL, Brasília, DF. 52p, 2003.

BERNSTEIN, L., Menlo Park. CA,USA. Private communication, 1994.

BELVER, C.; MUÑOZ, M. A. B.; VICENTE, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem. Mater.*, v. 12, p. 2033-2043, 86, 2002.

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*, 53(1), 73-79, 2011.

BESSADOK, A.; LANGEVIN, D.; GOUANVÉ, F.; CHAPPEY, C.; ROUDESLI, S.; MARAIS, S. Study of water sorption on modified Agave fibres. *Carbohydrate Polymers*, v.76, p.74–85, 2009.

BHAINSA, K. C., & D'souza, S. F. Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. *Bioresource technology*, 99(9), 3829-3835, 2008.

BHATTACHARYYA, K. G., & GUPTA, S. S. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu^{2+} from aqueous solution. *Separation and purification Technology*, 50(3), 388-397, 2006.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S.. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 140, n. 2, p. 114-131, 2008.

BOHN, H.L.; MYER, R. A.; O'CONNOR, George A. *Soil chemistry*. John Wiley & Sons, 2002.

BORDALO, C. A. L.. "A "CRISE" MUNDIAL DA ÁGUA VISTA NUMA PERSPECTIVA DA GEOGRAFIA POLÍTICA." *GEOUSP: espaço e tempo* 31.31Especial 66-78, 2012.

BORGES, Andréa. Adsorção de zinco e cobalto em um latossolo dos tabuleiros costeiros do recôncavo baiano. Tese de doutorado, UFBA, 2012.

BOSCO, D. S. M., VIGNADO, C., & CARVALHO, W. A. Adsorção de Mn^{2+} e Cd^{2+} por argilas in natura e modificadas com pirrolidinaditiocarbamato de amônio. *Geochimica Brasiliensis*, 20(3), 2012.

BOUMANS, P., e R. KLOCKENKÄMPER, eds. - Total reflection X-ray IAEA - Radioisotope X-ray fluorescence Spectro-metry. Viena, Internacional Atomic Energy Agency, Technical Reports series no.115, 1970.

BOYD, G. E., SCHUBERT, J., AND ADAMSON, A.W., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, I: Ion exchange equilibria, *Journal of the American Chemical Society*. 69, 2818,1947.

BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, n. 7, p. 311-314, 1959.

CARDOSO, S. R., SANTOS, H. S., COELHO, A., & Souza Santos, P. Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no Estado de São Paulo. *Cerâmica Industrial*, 4(4-6), 39-47, 1998.

CARVALHO, W. A., C. VIGNADO and J. FONTANA, Ni^{2+} removal from aqueous effluents by silylated clays *J. Hazard. Mater.*, 153, 1240–1247, 2008.

CAVALCANTE, A. P., & CANTO, L. B. Use of industrial waste based on phenolic resin as filler for polypropylene. *Polímeros*, (AHEAD), 2012.

CESSA, R. M. A., CELI, L., VITORINO, A. C. T., NOVELINO, J. O., & BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. *Revista Brasileira Ciência do Solo*, 33, 1153-1162, 2009.

CETESB. Texto explicativo: relação de áreas contaminadas e reabilitadas do estado de São Paulo, 2013. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2013/texto-explicativo.pdf>. Consultado em 30 de novembro de 2014.

CHEN, H, WANG, A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 307, n. 2, p. 309-316, 2007.

CHHABRA, R. P., & RICHARDSON, J. F. Non-Newtonian Flow: Fundamentals and Engineering Applications. Butterworth-Heinemann, 1999.

CHRIST, HATHAWAY, HOSTETLER, SHEPARD., Am. Mineral., 54, 198, 1969.

CIOLA, R. Fundamentos de catálise. São Paulo: Edusp, 1981.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P., & DE SANTOS, H.. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. Química Nova, 30(1), 146. 95, 2007.

COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

COSTA C. T., SANTOS E. F. & TAVARES P. R. L. potencialidade da contaminação por metais pesados procedente da indústria galvânica no município de Juazeiro do Norte/CE XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008.

COSTA, A. C. A.; FRANÇA, F. P. Biosorption of zinc, cadmium and copper by a brown seaweed (*Sargassum* sp.) in a continuous fixed-bed laboratory reactor. Bioseparation, 3, 335, 1997.

CRESPILHO, F. N. e REZENDE, M. O. O. Eletroflotação - Princípios e Aplicações. Editora Rima, 85 p., 2004.

DADA, A. O., OLALEKAN, A. P., OLATUNYA, A. M.,. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk. J Appl Chem, 3, 38-45, 2012.

DELLAMATRICE, Priscila M.; MONTEIRO, Regina TR. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

DI GIULIO, G., «Pólo de jóias e bijuterias cresce com informalidade e pouca inovação». *Inovação Uniemp*, 3(2), pp. 42-45, 2007.

DINU, MARINA *et al.*, Migration of humus substances from soil to water and the main chemical reaction (in different natural zone of Russian Federation). In:EGU General Assembly Conference Abstracts. p. 5769, 2014..

DOMINGOS, B. S. B., DA COSTA, L. M., DOS SANTOS, F. S., PEREIRA, A. C. C., & DOS SANTOS, A. M. Avaliação do Potencial de Uso da Biomassa

Seca de Aguapé (*Eichornia crassipes*) na Descontaminação de Soluções Aquosas Contendo Nitrato e Zinco. Cadernos UniFOA, (23), 9-14, 2013.

DORTMUND, fluorescence spectrometry. Proc. of the Second Workshop on TXRF, 26-27 May, 1988. Spectrochim. Acta, 44B: 433, 1989.

ECKENFELDER, W. W., Industrial Water pollution Control, McGraw-Hill, 1989.

ELOUSSAIEF, M., HAMZA, W., KALLEL, N., & BENZINA, M. Wastewaters decontamination: Mechanisms of Pb^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} competitive adsorption on tunisian smectite in single and multi-solute systems. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2012.

FEBRIANTO, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y. H., INDRASWATI, N., & ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, 162(2), 616-645, 2009.

FENG, N. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. Journal of hazardous materials, v. 185, n. 1, p. 49-54, 2011.

FERNANDES, L.S. C., Arranjo produtivo de joias e folheados de Juazeiro do Norte: Uma proposta que vale ouro. Dissertação de Mestrado, UFC, p. 13-24, 2005.

FREIRE, F. B., & FREITAS, S. Avaliação da Remoção de Cor de um Efluente Textil Sintético. Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia, 7(3), 2010.

FUTALAN, C. M., KAN, C. C., DALIDA, M. L., HSIEN, K. J., PASCUA, C., & WAN, M. W. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. Carbohydrate polymers, 83(2), 528-536, 2011.

GAO, S., WALKER, W. J., DAHLGREN, R. A., & BOLD, J. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. Water, air, and soil pollution, 93(1-4), 331-345, 1997.

GLEICK, P. H., PALANIAPPAN M. "Peak water limits to freshwater withdrawal and use." Proceedings of the National Academy of Sciences 107.25, 11155-11162, 2010.

GOLDER, A. K., SAMANTA, A. N., & RAY, S. Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 33-41, 2007.

GOMES, S. C. F. *Argilas aplicações na indústria*, 2002.

GOMES, S. C. F. *As argilas: o que são e para que servem*, 1988.

GONÇALVES, C., SILVÉRIO, P., YAMAMOTO, C. R, ARANTES, G. Análise de metais dissolvidos em águas: uma comparação entre filtração em campo x filtração em laboratório. XV congresso brasileiro de águas subterrâneas, Natal-RN, 2008.

GREGG, S.J., and K.S.W. Singh. Academic Press, London, 1982.

GRIM, R. E. *Clay mineralogy*. *Soil Science*, 76(4), 317, 1953.

GU, X., & EVANS, L. J. Modelling the adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ onto fithian illite. *Journal of colloid and interface science*, 307(2), 317-325, 2007.

GUEDES, C.D.; PEREIRA, J.G. & LENA, J.C. Coagulation/flocculation of suspensions of iron oxide particles by aluminum sulphate. *Química Nova*, 27:715-719, 2004.

GUPTA S. S., BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 162, n. 1, p. 39-58, 2011.

GUPTA, S. S., & BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Ni²⁺ on clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(1), 21-32, 2006.

GUPTA, S. S., & BHATTACHARYYA, K. G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb²⁺. *Applied clay science*, 30(3), 199-208, 2005.

HAN, R., WANG, Y., ZOU, W., WANG, Y., & SHI, J. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1), 331-335. 335, 2007.

HANAWALT. *Anal. Chem.*, 10, 475, 96, 1938 .

HEIDMANN, I., & CALMANO, W. Removal of Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Ag (I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 934-941, 2008.

HIZAL, J., & APAK, R. Modeling of copper²⁺ and lead²⁺ adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *Journal of colloid and interface science*, 295(1), 1-13, 2006.

HO Y. S. e MCKAY G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, v. 70, p.115 - 124, 1998.

HONG-KUI, W. A. N. G. "Treatment of Electroplating Wastewater Containing Heavy Metal." *Plating & Finishing* 3, 014, 2013.

HOWARD, G. J.; MIDGLEY, C. A. The formation and structure of suspension-polymerized styrene-divinylbenzene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 26, n. 11, p. 3845-3870, 1981.
lorque, p.588, 1981.

JENKINS, R. *et al.*,ii - Quantitative X-ray Spectrometry. Marcel Dekker, Nova

JIANG, M. Q., JIN, X. Y., Lu, X. Q., & CHEN, Z. L. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252(1), 33-39, 2010.

JOUENNE, C. A. *Traité de Céramic et Materiaux Mineraux*. Editions Septima, Paris, 1990.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. *Journal of Food Engineering*. 54, 103-110, 2002.

KABDAŞLI, I., ARSLAN, T., ÖLMEZ-HANCI, T., ARSLAN-ALATON, I., & TÜNAY, O. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. *Journal of hazardous materials*, 165(1), 838-845, 2009.

KHORMAEI, M., NASERNEJAD, B., EDRISI, M., AND ESLAMZADEH, T. "Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue," *J. Hazard. Mater.* 149, 269–274, 2007.

LADEIRA, A. C. Q.; PEREIRA, D. B. A. Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos. *Revista Metalurgia e Materiais*, v. 61, n. 3, p. 385-390, 2008.

LAGALY, G., & ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100, 105-128, 2003.

LAGER, G.A., Jorgensen, J.D., Rotella, F.J., *J. Appl. Phys.*, 53, 6751, 1982.

LALHRUAITLUANGA, H. *et al.*, Lead ²⁺ adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera* (bamboo)—A comparative study. *Journal of hazardous materials*, v. 175, n. 1, p. 311-318, 2010.

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glass mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361, 1918.

LIANG, Jian-Jie; HAWTHORNE, Frank C. Rietveld refinement of micaceous materials; muscovite-2M 1, a comparison with single-crystal structure refinement. *The Canadian Mineralogist*, v. 34, n. 1, p. 115-122, 1996.

LIMA, A. S., & CABRAL, A. E. B. Caracterização e classificação dos resíduos de construção civil da cidade de Fortaleza (CE). *Eng Sanit Ambient*, 18(2), 169-176, 2013.

LINHARES, L. A.; FILHO F. B. E.; IANHEZ R.; SANTOS E. A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. *Revista Tecnológica*, v. 17, p. 49-60, 2008.

LIU, C., BAI, R., & SAN LY, Q.. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms. *Water Research*, 42(6), 1511-1522, 2008.

LIU, Junguo, *et al.*, "Water conservancy projects in China: Achievements, challenges and way forward." *Global Environmental Change*, 2013.

LONG, Y., LEI, D., NI, J., REN, Z., CHEN, C., & XU, H. Packed bed column studies on lead ²⁺ removal from industrial wastewater by modified *Agaricus bisporus*. *Bioresource technology*, 152, 457-463, 2014.

LUCKHAM, P. F., & ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1), 43-92, 1999.

LUO, F.; LIU, Y.; LI, X.; XUAN, Z.; MA, J.; Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*, *Chemosphere* 64, 1122, 97, 2006.

MALEK, A., & FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. *AIChE Journal*, 42(11), 3191-3201, 1996.

MARTÍN-LARA, M. A., BLÁZQUEZ, G., RONDA, A., RODRÍGUEZ, I. L., & CALERO, M. Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb²⁺ removal by acid-treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 1006-1012, 2012.

MASEL, R.I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. New York – USA 1^a Ed. Editora. John Wiley & Sons Inc., 1996.

MATHIALAGAN, T.; VIRARAGHAVAN, T. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 94, n. 3, p. 291-303, 2002.

MERZOUK, B., GOURICH, B., SEKKI, A., MADANI, K., & CHIBANE, M. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique: A case study. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 215-222, 2009.

MEUNIER, A.; Clays, Berlin, Springer, 2005.

MHAMDI, M. *et al.*, Adsorption of lead onto smectite from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 3, p. 1686-1697, 2013.

MIETTINEN, T., RALSTON, J. & FORNASIERO, D. The limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering*, 23, 420-437, 2010.

MILANEZ, K. W. Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos. Tese de doutorado, UFSC, 2003.

MISONO, Makoto *et al.*, A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of their softness. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 29, n. 11, p. 2685-2691, 1967.

MOLLOY, M. W.; KERN, P. F.; *Am. Mineral.* 48, 583, 1961.

MONTAZER-RAHMATI, MEHDIM. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *Journal of hazardous materials*, v. 185, n. 1, p. 401-407, 2011.

MOREIRA, D. R. "Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia." Dissertação para a obtenção do título de mestre em engenharia e tecnologia de materiais, PUCRS, 2010.

MOREIRA, J. C., PERES, F., SIMÕES, A. C., PIGNATI, W. A., DE CARVALHO DORES, E., VIEIRA, S. N., & MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. *Ciênc. saúde coletiva*, 17(6), 1557-1568, 2012.

MUNAGAPATI, V. S. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} by *acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2, p. 357-365, 2010.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, MP. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, n. 12, p. 2222-2234, 98, 2002.

NADAROGLU, H., KALKAN, E., & DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, 251(1), 90-95, 2010.

NETO. V. O. S. Modificação química da casca do coco bruto (*cocos nucifera*) para remoção de Cu^{2+} de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. Tese de Doutorado Universidade Federal do Ceará- UFC, 2012.

OLGUN, A., & ATAR, N. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead $^{2+}$ and nickel $^{2+}$ onto clay mixture containing boron impurity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1751-1757, 2012.

OLIVEIRA A. M. B. M. paligorsquita como adsorvente para íons de metais de transição – estudos cinéticos e do equilíbrio tese de doutorado UFPB, 2011.

OUBAGARANADIN, J. U. K., & MURTHY, Z. V. P. Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu^{2+} on a clay containing montmorillonite. *Applied Clay Science*, 50(3), 409-413, 2010.

OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, HASAN B. Adsorptive removal of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of environmental management*, v. 92, n. 12, p. 3082-3090, 2011.

PAIVA, LB de; MORALES, A. R.; DÍAZ, FR VALENZUELA. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PALÁCIO, S. M., CEREJA, M., BORBA, F. H., MANENTI, D. R., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., & MÓDENES, A. N. Tratamento de efluente de cromagem por eletrocoagulação com eletrodo de aço inoxidável e eletrodo misto de aço inoxidável e alumínio. *ENGEVISTA*, 15(3), 249-255, 2013.

PAVASANT, P., APIRATIKUL, R., SUNGKHUM, V., SUTHIPARINYANONT, P., WATTANACHIRA, S., & MARHABA, T. F. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 97(18), 2321-2329, 2006.

PINHEIRO, M. H. T., LEMOS, V. P., DANTAS, K. D. G. F., & VALENTIM, T. L.. Speciation and chemisorption of Pb²⁺ on kaolin waste. *Química Nova*, 36(2), 272-278, 2013.

Portaria do ministério da saúde Nº 2914 DE 12/12/2011

POST, J.L.; CRAWFORD, S. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. *Applied Clay Science*; 36:232, 2007.

POTGIETER, J. H., POTGIETER-VERMAAK, S. S., & KALIBANTONGA, P. D. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, 19(5), 463-470, 2006.

PRASAD, M., XU, H. Y., & SAXENA, S. Multi-component sorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ onto low-cost mineral adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1), 221-229, 2008.

PREVÉY, P. S. (1986). The use of Pearson VII distribution functions in X-ray diffraction residual stress measurement. *Advances in X-ray Analysis*, 29, 103-111.

PURSELL, Christopher J. *et al.*, CO adsorption on supported gold nanoparticle catalysts: application of the temkin model. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 20, p. 11117-1125, 2012.

REDDY, D. *et al.*, Optimization of Cd²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 3, p. 1077-1086, 2012.

NASCIMENTO R. F. M. T., BRAGA A. C.R., CURI R. C. A dimensão da disponibilidade hídrica: uma análise entre a conjuntura brasileira e o relatório de desenvolvimento mundial da água. *AMBIÊNCIA*, v. 10, n. 1, p. 111-124, 2014.

REPO, E. Adsorption of Co²⁺ and Ni²⁺ by EDTA-and/or DTPA-modified chitosan: kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 161, n. 1, p. 73-82, 2010.

ROCHA, W. S. B.; Alleoni, L. R. F.; Regitano, J. B.; Casagrande, J. C.; Tornisiello, V. L.; *R. Bras. Ciênc. Solo*, 24, 649, 2000.

ROGINSKY, S. Z., and ZELDOVICH, J. , *Acta Physicochim. USSR*, 1, 554 1934.

ROSA, Mariana *et al.*, Phytoremediation: Strategies of Argentinean Plants Against Stress by Heavy Metals. In: *Bioremediation in Latin America*. Springer International Publishing,. p. 123-134, 2014.

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

RYBICKA H., E., Calmano, W., & Breger, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*, 9(5), 369-381, 1995.

SAHA, U. K.; TANIGUCHI, S.; SAKURAI, K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum-and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Science Society of America Journal*, v. 66, n. 1, p. 117-128, 2002.

SANTOS, E. P., & Dutra, A. J. B. Concentração de partículas minerais finas e ultrafinas por eletroflotação. *HOLOS*, 5, 20-29, 2011.

SANTOS, Kassia dos. Desenvolvimento e avaliação de sistemas de extração de compostos carbonilados em amostras de óleo mineral contaminado com PCBs. 2014.

SANTOS, R. P. S., *Cerâmica* (84), 26,128, 84, 1980.

SARI, A., & TUZEN, M. Cd ²⁺ adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. *Applied Clay Science*, 88, 63-72, 2014.

SARI, A., TUZEN, M., CITAK, D., & SOYLAK, M. 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb ²⁺ from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 283-291, 2007.

SCHEER, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimizaçãodo processo de adsorção para avaliação da separação de misturaslíquidas. Campinas, Tese de doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2002.

SCHNEIDER V. E., BETTIN F., JÚNIOR F. P. Situação das indústrias galvânicas na região nordeste do estado do rio grande do sul quanto ao passivo ambiental de lodos de estações de tratamento de efluentes. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

SDIRI, A., HIGASHI, T., HATTA, T., JAMOUISSI, 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*, 172(1), 37-46, 2011.

SEKHAR, C. K., KAMALA, C. T., CHARY, N. S., & ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. *International Journal of Mineral Processing*, 68(1), 37-45, 2003.

SEKINO, *Neues jahrb. Mineral., monatsh*, 189, 1973.

SILVA, A. A. Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista Estado da Paraíba (tese de doutorado, Universidade de São Paulo), 2011.

SILVA, M. L. G. Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas. Dissertação de mestrado. Teresina: UFPI, 2011.

SILVA, S. C. D. Tratamento químico e biológico de efluentes da indústria têxtil como forma de redução do impacto ambiental aos recursos hídricos: estudo de caso: Mar Indústria Têxtil e Tinturaria Ltda, 2012.

SING, S. K., EVERETT, D., HAUL, R., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., & Siemieniewski, T. Reporting physisorption data for gas/solid system. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619, 1985.

SINGH, Y. P.; SINGH, Jeevan; DAS, Ghanshyam. Removal of Dissolved Salts and Toxic Substances from Water Using Desert Desalting Kit. *Defence Science Journal*, v. 31, n. 3, p. 255-259, 2014.

SMITH, G. S.; ALEXANDER, L. E. REFINEMENT OF THE ATOMIC PARAMETERS OF-QUARTZ. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA*, V. 16, N. 6, P. 462-471, 1963.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*. 24(3):324-330, 99, 2001.

SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos de efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. Dissertação para obtenção de grau de mestre em saneamento ambiental, UFC, 2007.

SOUSA, F. W., Oliveira, A. G., RIBEIRO, J. P., ROSA, M. F., Keukeleire, D., & NASCIMENTO, R. F. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of environmental management*, 91(8), 1634-1640, 2010.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed. Sao Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda., v.1-3, 1992.

SOUZA, C. L. P., GONÇALVES C.V., SANTIAGO M. O. Alternativas para o resíduo da indústria de galvanoplastia. Universidade Federal do Ceará - Campus Cariri. IV Encontro Universitário da UFC no Cariri. Juazeiro do Norte-CE, 2012.

SPOSITO, G. Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(3), 652-654, 1980.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. 1 ed., Amsterdam, 1990.

SVAROVSKY, Y. L. *Powder testing guide methods of measuring the physicals*

SWANSON, H. E., TATGE, E. FUYAT, R.K. Standard x-ray diffraction powder patterns, 1953.

TAN, K. H.; Principles of soil chemistry, 2nd ed., M. Dekker: New York, 1993.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quím. Nova*. São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TEIXEIRA, R. N., NETO, V. O. S., OLIVEIRA, J. T., OLIVEIRA, T. C., MELO, D. Q., SILVA, M. A., & NASCIMENTO, R. F. Study on the use of Roasted Barley Powder for Adsorption of Cu²⁺ Ions in Batch Experiments and in Fixed-bed Columns. *BioResources*, 8(3), 3556-3573, 2013.

ULMANU, E. Marañón, Y. Fernández, L. Castrillón, I. Anger, D. Dumitriu Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents *Water, Air, Soil Pollut.*, 142, pp. 357–373, 2003.

UNUABONAH, E. I., ADEBOWALE, K. O., OLU-OWOLABI, B. I., YANG, L. Z., & Kong, L. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies. *Hydrometallurgy*, 93(1), 1-9, 2008.

VENGRIS, T. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*, 18(3), 183-190, 2001.

VENKATACHALAM, S. Electrogenerated Gas Bubbles in Flotation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 8, n. 1-4, p. 47-55, 1992.

VIDAL, E. L. F. Avaliação do comportamento de argila ativada na presença de água destilada, soluções salinas e inibidores de hidratação catiônicos. Dissertação de mestrado, UFRN, 2009.

VIEIRA, M. G. A., NETO, A. F., GIMENES, M. L., & Da Silva, M. G. C. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), 362-371, 2010.

VIOLA, Eduardo, and MATÍAS Franchini. "Os limiares planetários, a Rio+ 20 e o papel do Brasil." *Cadernos EBAPE*. BR 10.3, 470-a, 2012.

VOLESKY, Bohumil (Ed.). *Biosorption of heavy metals*. CRC press, 1990.

WANG, X. S., HUANG, J., HU, H. Q., WANG, J., & QIN, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni²⁺ from aqueous solutions by Na-mordenite. *Journal of hazardous materials*, 142(1), 468-476, 2007.

WEBB, P. A.; ORR, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, p 24, 1997.

WEBER JR., W.J, MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.*, 89, 31–42, 1963.

WENG, Chih-Huang *et al.*, Adsorption characteristics of copper²⁺ onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology*, v. 54, n. 2, p. 187-197, 2007.

WHITTEN, K. W.; GAILEY, K. D. *General Chemistry* Saunders College Publishing. Philadelphia, PA, p. 477, 1981.

WU, P., ZHANG, Q., DAI, Y., ZHU, N., DANG, Z., LI, P., WANG, X. Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Cr³⁺ ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite. *Geoderma*, 164(3), 215-219, 2011.

WU, W. WU, S. LI, N. XING, N. ZHU, P. LI, J. WU, C. Yang and Z. Dang, Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *J. Hazard. Mater.*, 169, 824–830, 2009.

WWW. Embrapa.br

WWW. Saude.gov.br

XAVIER, K. C. M., SILVA FILHO, E. C., SANTOS, M. S. F., SANTOS, M. R. M. C., & DA LUZ, A. B. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de guadalupe-pi. *holos-issn 1807-1600*, 5, 60-70, 2012.

YANG, Jian She, and LIAN Jun Li. "Research on Electroplating Wastewater Treatment and Operation Effect in Jiangmen." *Advanced Materials Research* 2904-2907, 2013.

YAVUZ, O., ALTUNKAYNAK, Y., GUZEI, F. Removal of copper, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water. Res.* 37, 948– 952, 2003.