

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DÉBORA MARTINS ARAGÃO

ADSORÇÃO DE Pb (II), Cd (II) E Cu (II) EM ARGILA CAULINÍTICA NATURAL E ARGILA NATURAL CONTENDO MONTMORILONITA

São Cristóvão/SE

2012

DÉBORA MARTINS ARAGÃO

ADSORÇÃO DE Pb (II), Cd (II) E Cu (II) EM ARGILA CAULINÍTICA NATURAL E ARGILA NATURAL CONTENDO MONTMORILONITA

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José do Patrocinio Hora Alves

São Cristóvão/SE 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Aragão, Débora Martins
A659a Adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulinítica e argila natural contendo montmorillonita / Débora Martins Aragão ; orientador José do Patrocínio Hora Alves. – São Cristóvão, 2012. 74 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2012

1. Química de materiais. 2. Adsorção. 3. Argila. 4. Montmorillonita. I. Alves, José do Patrocínio Hora, orient. II.Título.

CDU 544.723-032.61

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Débora Martins Aragão apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 27/07/2012.

Prof. Dr. José do Patrocinio Hora Alves DQI, UFS hel Profa. Dra. Maria Lara de Palmeira Macedo Arguelho Beatriz DQI, UFS Dra. Zaine Teixeira Camargo **ITPS**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar força e sabedoria para a realização deste trabalho.

À minha mãe (minha vida), Elizabete, por todo o apoio, amor e carinho, por seus conselhos e por sempre acreditar em meu potencial e me dar força nos momentos em que mais precisei.

Ao meu pai, Manuel (*in memoriam*), por ter me dado o dom da vida. Sei que está feliz por mim.

Às minhas irmãs, Daniela e Emanuela, pelo constante apoio e incentivo. A Izabelly, coisa mais linda de tia, por todos os momentos de descontração, tirando um pouco do meu nervosismo.

Ao meu noivo, Ricardo, por todo o amor, carinho e companheirismo, o qual, ao longo deste trabalho, deu-me todo apoio necessário, sempre me ouvindo, incentivando e compartilhando todos os momentos, até mesmo as apresentações que ele não entende, mas está em todas. Te amo!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Patrocinio Hora Alves, pela orientação acadêmica, paciência, pela oportunidade concedida em trabalhar no ITPS. Mesmo com o tempo limitado conversava comigo sobre os resultados do trabalho e sempre estava pronto a ajudar. Aprendi muito com o senhor. Obrigado!

À minha querida "madrinha", Prof^a. Dr^a. Maria de Lara Palmeira de Macedo Arguelho, pela orientação acadêmica por todos esses anos (desde a iniciação até o mestrado), por sua amizade, estímulo, paciência, conselhos e por sempre acreditar na minha capacidade. Obrigada!

Aos meus tios Aparecida e Anfrísio, que por todos esses anos me acolheram em sua residência e pelo incentivo.

A Abraão, que sempre acreditou e me apoiou nos momentos difíceis.

A todos do ITPS (Laboratório de Inorgânica, Solos, Água e Geoquímica), por me auxiliar sempre que precisei para realização dos experimentos. Uma equipe que sempre está pronta para ajudar.

Ao LQA, por todo suporte sempre que necessitei.

A todas as minhas amigas: Andreza, Dany, Lidiane, que sempre estão por perto para me dar apoio.

Aos meus primos e primas que me acompanham desde a graduação e me ajudam sempre que preciso.

À Jordana, uma amiga sempre disponível que me auxiliou desde o início do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, meus agradecimentos vão para todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho, seja através de uma conversa, uma indicação de artigo, dicas para a construção dele ou até mesmo uma ideia.

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis".

Fernando Sabino

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. ARGILAS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS	7
2.1 Argila Caulinita	10
2.2 Argila Montmorilonita	12
2.3 Utilização da argila Caulinita e Montmorilonita na remoção de metais traço	14
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo Geral	18
3.2 Objetivos Específicos	18
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 Argilas	20
4.2 Reagentes e Soluções	22
4.3 Ensaios de Adsorção	22
4.3.1 Efeito do tempo de contato	22
4.3.2 Efeito do pH	23
4.3.3 Isotermas de adsorção	23
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25

5.1 Efeito do Tempo de Contato	26
5.2 Efeito do pH	28
5.3 Isotermas de Adsorção	30
5.3.1 Isoterma de Langmuir	31
5.3.2 Isoterma de Freundlich	33
5.4 Estudo das isotermas no processo de adsorção para a argila caulinita natural	
	37
5.5 Estudo das isotermas no processo de adsorção para a argila natural contendo	
montmorilonita	41
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES	47
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química e características físicas da argila caulinita (AC) e	
argila contendo montmorilonita (AM) utilizadas como adsorventes	
	21
Tabela 2. Tipo de isoterma de acordo com o valor do fator de separação	33
Tabela 3. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de	
Pb(II), Cd(II) e Cu(II) em argila caulinita natural (AC) à temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C	
e pH da solução: 5,2 \pm 0,2	41
Tabela 4. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de	
Pb(II), Cd(II) e Cu(II) em argila natural contendo montmorilonita (AM) à	
temperatura de 25 \pm 1°C e pH da solução: 5,2 \pm 0,2	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Grupo tetraédrico; b) lâmina tetraédrica; c) grupo octaédrico e d)	
lâmina octaédrica. Extraído de Aguiar et. al. 2002	9
Figura 2. Estrutura cristalina da argila da Caulinita. <i>Extraído de Goldani, 2007</i>	11
Figura 3. Estrutura cristalina da argila da Montmorilonita. <i>Extraído de Goldani,</i> 2007	12
Figura 4. a) Argila caulinítica da Serra do Pinhão, Itabaiana-SE e b)Argila contendo montmorilonita de Nossa Senhora do Socorro-SE. <i>Extraído de Prado,</i> 2011	20
Figura 5. Efeito do tempo de contato sobre a adsorção de Pb(II), Cd(II) e Cu(II) em argila caulinita natural (AC) e argila natural contendo montmorilonita (AM). Concentração inicial: 20 mg L ⁻¹ ; pH da solução: 5,2 \pm 0,2; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura 25 \pm 1°C	27
Figura 6. Efeito do pH sobre a adsorção de Pb(II), Cd(II) e Cu(II) em argila caulinita natural (AC) e argila natural contendo montmorilonita (AM). Concentração inicial: 20 mg L ⁻¹ ; tempo de contato: 60 min para AC e 30 min para AM; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura ambiente $25 \pm 1^{\circ}$ C	28
Figura 7. Formas comuns de uma isoterma de adsorção. <i>Extraído de: Pino,</i> 2005	35
Figura 8. Classificação das isotermas. <i>Extraído de: Oliveira, 2008</i>	36
Figura 9. Isoterma não linear de Langmuir para a adsorção de Pb(II), Cd(II) e Cu(II) em argila caulinita natural. Concentração inicial: 20 a 140 mg L ⁻¹ ; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 60 minutos; velocidade de agitação: 150	
rpm e temperatura de 25 ± 1 °C	37

Figura 10. Isoterma não linear de Freundlich para a adsorção de Pb(II), Cd(II) e	
Cu(II) em argila caulinita natural. Concentração inicial: 20 a 140 mg L ⁻¹ ; pH da	
solução: 5,2 \pm 0,2; tempo de contato: 60 minutos; velocidade de agitação: 150	
rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C	38
Figura 11. Isoterma linear de Langmuir para a adsorção de Pb(II), Cd(II) e	
Cu(II) em argila caulinita natural. Concentração inicial: 20 a140 mg L ⁻¹ ; pH da	
solução: 5,2 \pm 0,2; tempo de contato: 60 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de 25 \pm 1°C	38
Figura 12. Isoterma linear de Freundlich para a adsorção de Pb(II), Cd(II) e	
Cu(II) em argila caulinita natural. Concentração inicial: 20 a140 mg L^{-1} ; pH da	
solução: 5,2 \pm 0,2; tempo de contato: 60 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de 25 \pm 1°C	39
Figura 13. Isoterma não linear de Langmuir para a adsorção de Pb(II), Cd(II) e	
Cu(II) em argila natural contendo montmorilonita. Concentração inicial: 20 a	
140 mg L ⁻¹ ; pH da solução: 5,2 \pm 0,2; tempo de contato: 30 minutos; velocidade	
de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C	42
Figura 14. Isoterma não linear de Freundlich para a adsorção de Pb(II), Cd(II) e	
Cu(II) em argila natural contendo montmorilonita. Concentração inicial: 20 a	
140 mg L ⁻¹ ; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 30 minutos; velocidade	
de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C	42
Figura 15. Isoterma linear de Langmuir para a adsorção de Pb(II), Cd(II) e	
Cu(II) em argila natural contendo montmorilonita. Concentração inicial: 20	
a140 mg L ⁻¹ ; pH da solução: 5,2 \pm 0,2; tempo de contato: 30 minutos;	
velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de 25 \pm 1°C	43
Figura 16. Isoterma linear de Freundlich para a adsorção de Pb(II), Cd(II) e	
Cu(II) em argila natural contendo montmorilonita. Concentração inicial: 20 a	
140 mg L ⁻¹ ; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 30 minutos; velocidade	
de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C	44

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AC- Argila caulinita
- AM- Argila contendo montmorilonita
- ITPS- Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe
- PF- Perdas ao fogo.
- Q_e Quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (mg g⁻¹)
- t- Tempo de contato (min)
- C_o Concentração inicial da solução do íon metálico (mg L⁻¹)
- C_e Concentração do metal em equilíbrio da solução (mg L^{-1})
- Q_e -Quantidade do metal adsorvida por unidade de peso de adsorvente (mg g⁻¹)
- Qo- Constante da capacidade de adsorção máxima em monocamada (mg g-1)
- b- Constante relacionada à energia de adsorção
- K_r- Fator de separação
- K_f- Constante relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente (mg g⁻¹)
- n- Constante relacionada com a intensidade de adsorção
- R²- Coeficiente de correlação
- V- Volume da solução
- m- Massa do adsorvente

RESUMO

A contaminação por metais tóxicos representa um sério problema ambiental. Inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas tendo como objetivo a remediação ambiental. A adsorção tem sido um dos processos mais utilizados por pesquisadores nos últimos anos para remover metais. No presente trabalho, foi estudada a utilização das argilas naturais do estado de Sergipe, contendo alto teor de caulinita e montmorilonita como materiais adsorventes para remoção do Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em solução aquosa. Foram investigadas as condições de adsorção incluindo tempo de contato, pH e isotermas de adsorção. Na utilização da argila caulinita natural, o equilíbrio de adsorção para os três metais foi alcançado em torno de 30 min, sendo utilizado nos experimentos o tempo de contato de 60 min. Inicialmente, o estudo foi desenvolvido no pH das soluções dos nitratos dos metais (pH 5,2 \pm 0,2), obtendo-se uma remoção máxima de 86,0 % para o Pb (II), 43,2 % para Cd (II) e 34,3 % para Cu (II). A avaliação do efeito do pH sobre a adsorção mostrou que o aumento do pH favorece a remoção até certo valor, acima do qual os íons metálicos são precipitados como hidróxidos insolúveis. O pH 7,0 foi determinado como sendo o mais adequado para a remoção do Pb (II) (99,9 %), Cd (II) (82,9 %) e Cu (II) (97,9 %). A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção obtidos para os três metais, com Q_0 de 1,51 mg g⁻¹ para o Pb (II); 0,85 mg g^{-1} para o Cd (II) e 0,42 mg g^{-1} para o Cu (II). Na aplicação da argila natural contendo montmorilonita, obtiveram-se altas percentagens de remoção para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II). O equilíbrio de adsorção foi alcançado nos primeiros minutos, sendo otimizado o tempo de contato de 30 min, com máxima adsorção de 99,54 %, 93,37 %, 99,48 % para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em pH natural das soluções dos respectivos metais (pH 5,2 \pm 0,2). No estudo de pH observou-se que a variação deste mesmo não alterou significativamente a adsorção dos metais. Entre os modelos aplicados, o de Langmuir mostrou-se mais adequado para os três adsorvatos estudados neste trabalho, com Q_0 de 6,98 mg g⁻¹ para o Pb (II); 1,48 mg g⁻¹ para o Cd (II) e 2,07 mg g⁻¹ para o Cu (II). Os resultados apresentados mostram que as argilas contendo alto teor de caulinita ou montmorilonita apresentam características apropriadas para sua aplicação no processo de adsorção do Pb (II), Cd (II) e Cu (II).

Palavras-chave: Adsorção, Argila caulinita, Argila contendo montmorilonita, Metais.

ABSTRACT

vi

The contamination by toxic metals has been a serious environmental problem. Many researches have been developed with the objective the environmental remediation. The adsorption has been one of the most used process by researchers to remove metals in recent years. In this work, it was studied the use of natural clays of the state of Sergipe, with high levels of kaolinite and montmorillonite as adsorbent materials to remove Pb (II), Cd (II) and Cu (II) in aqueous solution. It was investigated the adsorption conditions including contact time, pH and adsorption isotherms. Using kaolinite equilibrium of adsorption for the three metals was reached at about 30 min, and a contact time of 60 min was chosen. In the beginning of study was conducted at pH of metal nitrate solutions (pH 5.2 \pm 0.2) resulting in a maximum removal of 86.0 %, 43.2 % and 34.3 % for Pb (II), Cd (II) and Cu (II) respectively. The pH 7.0 was determined to be the most efficient for the removal of Pb (II) (99.9 %), Cd (II) (82.9 %) and Cu (II) (97.9 %). The Langmuir isotherm was the model with the best fit to the adsorption data obtained for the three metals, with Q_0 of 1.511 mg g⁻¹ for Pb (II); 0.853 mg g⁻¹ for Cd (II) and 0.417 mg g⁻¹ for Cu (II). In the application of natural clay containing montmorillonite, it was obtained; high removal percentages for Pb (II), Cd (II) and Cu (II). The adsorption equilibrium was reached in the first minutes and the contact time of 30 min was selected, with maximum adsorption of 99.54 %; 93.37 %; 99.48 % for Pb(II), Cd (II) and Cu (II) in natural pH of metal in the pH (pH 5.2 \pm 2). In pH study, it was observed that the pH variations did not alter significantly the adsorption of metals. Among the models applied, Langmuir was the best fitted one for the three adsorbents applied in this work with Q_0 of 6.98 mg g⁻¹ 1.48 mg g⁻¹ and 2.07 mg g⁻¹ for Pb (II), Cd (II) and Cu (II) respectively. The results show clays that have high levels either kaolinite or montmorillonite show appropriate features for application in the process of adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cu (II).

Keywords: Adsorption, Kaolinite clay, Montmorillonite clay containing, Metals.

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A poluição por metais traço é um dos mais sérios problemas ambientais da atualidade, uma vez que eles tendem a acumular-se nos organismos aquáticos. Em muitos rios e lagos, o lançamento antropogênico de metais traço já excede a quantidade que normalmente entra no ambiente aquático pela ação do intemperismo, e mesmo nos oceanos já é considerável o aporte resultante da atividade humana (Drever, J.I. 1997). Deste modo, tornou-se uma preocupação especial o tratamento de despejos para remoção de metais tóxicos.

Em face dos regulamentos de controle ambientais cada vez mais rigorosos, os metais tóxicos têm sido considerados poluentes prioritários e devem ser removidos das águas residuais, a fim de proteger os seres humanos e o meio ambiente (Fu; Wang, 2011).

Dentre as técnicas mais utilizadas para remoção de metais, destacam-se a precipitação química, troca iônica, filtração por membranas e adsorção (Tito *et al.*, 2009; Bhattacharyya; Gupta, 2008-a; Bhattacharyya; Gupta, 2006-a).

A precipitação química é o procedimento mais frequentemente utilizado na indústria para o tratamento de soluções residuais contendo metais traço (Tavares; Bendassolli, 2005). O método convencional consiste na elevação do pH do meio até valores acima de 9,0, promovendo condições de baixa solubilidade dos hidróxidos metálicos. Devido às condições de elevada supersaturação, os sólidos formados são coloidais e requerem etapas de coagulação/floculação para sua separação da fase líquida residual (Pereira *et. al.*, 2008). Uma desvantagem da precipitação química é a produção de uma considerável quantidade de lodo (lama), que é comumente classificado, segundo a norma ABNT-NBR 10004 como resíduos classe I, perigoso e tóxico. A disposição final desse resíduo gerado deve ser realizada em aterros industriais controlados; ou, quando possível, esse resíduo pode ser enviado para coprocessamento em fornos de clínquer, o que representa custos significativos de implantação e manutenção, consistindo, ainda, em um impacto ambiental negativo considerável. Esta técnica é normalmente aplicada para tratar efluentes com elevada concentração de metais, não sendo adequada quando o contaminante metálico está presente em nível de traço (Bhattacharyya; Gupta, 2008-a; Pereira *et. al.*, 2008).

A técnica de troca iônica baseia-se no emprego de resinas sintéticas ou naturais, que trocam seus cátions com os metais da solução. Por este motivo, periodicamente, as resinas precisam ser regeneradas com ácido ou base para remover os íons incorporados, permitindo o emprego das resinas em um novo ciclo de produção (Pino, 2005). Embora a troca iônica tenha sido muito aplicada para remover metais traço, ela apresenta alguns pontos negativos, como a regeneração da resina, que pode gerar uma poluição secundária e ainda constitui-se de uma técnica de alto custo, principalmente quando se precisa tratar grandes quantidades de despejos (Bhattacharyya; Gupta, 2008-a, Prado *et al.*, 2008).

O processo de filtração por membranas envolve a osmose reversa e a nanofiltração. Nos processos de separação com membranas sintéticas porosas filtram-se os sais dissolvidos na água. Para que a água passe pelas membranas é necessário pressurizá-la a mais de 10 kgf cm⁻². Este processo depende da passagem preferencial da água na superfície da membrana, composta geralmente por poros de acetato de celulose ou poliamida. O tamanho do poro empregado depende dos tamanhos atômicos e moleculares do soluto e do solvente utilizados na separação (Wang *et al.* 2003; Junior, 2007). A osmose reversa, embora seja uma técnica muito eficaz, requer um alto custo de manutenção, pois as membranas são facilmente inutilizadas, sendo necessária a reposição frequente, e seu funcionamento ocorre a altas pressões, gerando um elevado consumo de energia (Wang *et al.* 2003; Gupta; Suhas , 2009). Os sistemas de nanofiltração exigem uma menor pressão de operação do que a empregada na osmose reversa, tornando significativamente menores os custos globais do processo de tratamento, mas ainda assim esta é considerada uma técnica cara (Bandeira *et al.* 2004).

Dentre os processos físico-químicos usados para remoção de metais, a adsorção tem-se destacado pela elevada eficiência, baixo custo, facilidade de operação e aplicabilidade em concentrações muito baixas (Tito *et al.*, 2009; Bhattacharyya; Gupta, 2008-b; Rafatullah *et al.*, 2010; Aguado *et al.*, 2009). A adsorção pode ser entendida como o acúmulo químico ou físico de uma substância ou material, que envolve a transferência da molécula do soluto, o adsorvato, presente na solução, para uma superfície sólida, o adsorvente. (Pozza *et al.*, 2009; Parida *et. al.*, 2008; Annadurai *et. al.*, 2008), ou seja, é um proce9sso de acumulação e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos num gás ou líquido sobre superfícies sólidas. A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo

instantâneo, mas é geralmente governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface (Porpino, 2009).

Nos processos de adsorção na interface sólido/líquido, as moléculas do adsorvato migram para a superfície do adsorvente, ocasionando a mudança da concentração da solução. A adsorção ocorre também em interfaces líquido/gás, líquido/líquido, líquido/sólido e sólido/gás (Dabrowski, 2001).

A força de adsorção depende do tipo de interação entre o adsorvente e a espécie adsorvida (Parida *et. al.*, 2008; Annadurai *et. al.*, 2008), sendo que pode ocorrer de duas formas, adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimisorção.

A adsorção física é um fenômeno reversível e se dá por meio de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. A espécie adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície (Royer, 2007). Atkins (2008) afirma que na fisissorção existe uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, essas interações são de longo alcance, porém fracas, e que uma molécula fisicamente adsorvida retém sua identidade.

Na adsorção química, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorvato é menor na adsorção química do que na adsorção física. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude das forças de valência dos átomos da superfície (Atkins, 2008). A quimissorção é um fenômeno frequentemente irreversível, as forças de interação adsorvente-adsorvato são relativamente superiores quando comparadas às forças na fisissorção (Royer, 2007). A quimissorção é caracterizada por meio da formação de uma monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente, sendo que a fisissorção é comparada a um processo de condensação, o qual é reversível e normalmente acompanhado pelo decréscimo da energia livre de Gibbs e entropia do sistema (Dabrowski, 2001).

A técnica de adsorção vem sendo muito utilizada na remoção de diversos poluentes, pois é um processo que permite uma maior remoção, simplicidade de operação, biodegradabilidade dos adsorventes, além de possibilitar a recuperação do adsorvato e a reutilização do adsorvente (Cunha, 2010). Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção do adsorvato, devendo ainda ser considerada a disponibilidade e o custo do adsorvente (Royer, 2007).

Entre os materiais que têm sido muito utilizados como adsorventes, destacam-se o carvão ativado, a zeólita, a quitosana e as argilas.

O carvão ativado tem sido o adsorvente mais popular na remoção de metais traço em aplicações de tratamento de águas residuais em todo o mundo. Entretanto, apesar da sua intensa utilização, seu alto custo impede o amplo uso para o tratamento de efluentes em grande escala (Babel; Kurniawan, 2003; Suraj *et. al.* 1998; Debrassi *et.al.*, 2011).

A zeólita é um aluminosilicato cristalino com uma estrutura incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível. As zeólitas naturais também têm grande interesse na remoção de metais, principalmente devido a suas propriedades, tais como a capacidade de troca iônica, grande disponibilidade e baixo custo (Fungaro; Silva, 2002; Babel; Kurniawan, 2003).

A quitosana, um biopolímero obtido através da desacetilação da quitina e seus derivados têm sido amplamente empregadas para a remoção de íons metálicos e está sendo usada com sucesso no tratamento de águas residuais. A presença das hidroxilas e grupamentos amino favorecem a adsorção através de interações iônicas. A quitosana tem recebido considerável interesse para a remoção de metais traço porque são abundantemente disponíveis e podem ser produzidas a um custo pequeno (Chen *et. al.*, 2009; Debrassi *et.al.*, 2011; Babel; Kurniawan, 2003).

As argilas, compostas em sua maioria por argilominerais, componentes importantes no solo, vêm adquirindo bastante destaque na utilização como adsorvente. Elas possuem elevadas capacidades de sorção em sua superfície, devido à carga negativa sobre a sua estrutura, que fornece a capacidade de atrair os íons metálicos. Pode-se observar ainda que existem abundantes reservas desse material em todo o mundo, tornando-se um adsorvente de baixo custo e com isso bastante atrativo (Babel; Kurniawan, 2003). Entre os materiais adsorventes mais empregados na remoção de metais, Bhattacharyya e Gupta (2008-a) relataram que, ao realizar uma comparação de preços por kg, as argilas se encontram entre os adsorventes mais baratos.

Nesse estudo foi avaliada a possibilidade de utilização de argilas naturais, sem prétratamento, contendo caulinita e montmorilonita, abundantes no estado de Sergipe, nordeste do Brasil, como adsorventes de baixo custo, para remoção do Pb(II), Cu(II) e Cd(II), em solução aquosa. Esses metais estão presentes em vários produtos industrializados e são extremamente tóxicos, mesmo em níveis de concentração muito baixas. CAPÍTULO 2 ARGILAS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS

2. ARGILAS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS

As argilas são definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. De modo geral, o termo argilas refere-se às partículas do solo que têm diâmetro inferior a 2 µm. Quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (filossilicatos). Possuem também outros minerais misturados, tais como: quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009; Santos, 1975).

Esses minerais presentes nas argilas (exceto os filossilicatos) e a matéria orgânica são chamados de impurezas porque, na verdade, as características apreciáveis de uma argila são características peculiares de minerais conhecidos por argilominerais. O termo *argilominerais* é usado para designar especificamente os filossilicatos, que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas (Ranieri, 2007; Ferreira, 2009; Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009).

Existem vários tipos de argila na crosta terrestre e elas se diferenciam uma das outras por causa da diferente relação entre a sílica e a alumina, pela quantidade de água que faz parte de sua constituição e por sua estrutura (Ranieri, 2007).

Lopes (2006) afirma que, de acordo com a classificação das argilas recomendada pelo *"Comitê Internacional pour l'Étude des Argiles"*, com uma subdivisão para os argilominerais ocorre em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar; b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. A maior parte dos argilominerais encontrados na natureza apresenta estrutura lamelar.

A sílica ocorre na natureza com a fórmula empírica aproximadamente igual a SiO₂. A substituição parcial de átomos de silício por alumínio dá origem ao grupo dos aluminossilicatos, que têm as argilas como principal componente do grupo. Como o alumínio apresenta valência 3⁺, menor do que a do silício 4⁺, a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis. Os cátions Na⁺, K⁺ e Ca²⁺ são os mais comuns e estão livres para se moverem nos canais do retículo cristalino e podem ser trocados por outros cátions em solução. A outra fonte de carga negativa nos minerais ocorre nas arestas quebradas das folhas de silício e de alumínio, nas

bordas de certos minerais, como a caulinita, e na superfície dos óxidos de Fe e de Al, que também possuem hidroxilas expostas (Aguiar *et al.* 2002; Oliveira, 2008).

As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas de camadas/lamelas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos de átomos ou íons oxigênio e de íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si⁴⁺ e Al³⁺ nos grupos tetraédricos e Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺ nos grupos octaédricos (Aguiar *et. al.* 2002; Sartori *et. al.* 2011).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar camadas hexagonais contínuas, que são usualmente chamadas de folhas tetraédricas, e os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas chamadas de folhas octaédricas, como mostra a figura abaixo (Aguiar *et. al.* 2002).



Figura 1. a) Grupo tetraédrico; b) lâmina tetraédrica; c) grupo octaédrico e d) lâmina octaédrica. *Extraído de Aguiar et. al. 2002.*

As lâminas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias, de acordo com o número de lâminas tetraédricas e octeédricas: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; c) camadas 2:2 ou 2:1:1 (Aguiar *et. al.* 2002).

Por ser um material extremamente fino, a argila, muitas vezes, apresenta mineralogia mista, tornando-se difícil a sua identificação e classificação precisa. Verifica-se que os grupos específicos não ocorrem independentemente uns dos outros e que em determinada jazida é possível encontrar vários minerais de argila em íntima mistura. Estes minerais são denominados interestratificados ou camada misturada, porque as camadas específicas dentro de um determinado cristal poderão ser de mais de um tipo (Lopes, 2006).

Os minerais argilosos de camada mista são formados por diferentes tipos de argilas alternadas. As argilas interestratificadas estão presentes na maior parte de sedimentos do globo. As principais interestratificações ocorrem entre as camadas de biotita, ilita, montmorilonita, vermiculita, clorita e caulinita (Lopes, 2006).

É importante destacar que as argilas desempenham um papel importante no ambiente, atuando como um removedor natural de poluentes, fixando cátions e ânions por troca iônica e/ou adsorção. Os cátions proeminentes e ânions encontrados na superfície da argila são Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH^{4+} , Na^+ , e SO_4^{2-} , CI^- , PO_4^{3-} , NO^{3-} . Os íons fixados na superfície, entre camadas e dentro dos canais do retículo cristalino, podem ser trocados por meio de reação química por outros íons de forma relativamente fácil, sem afetar a estrutura cristalina da argila (Bhattacharyya; Gupta, 2008-a; Santos, 1975).

As argilas são usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. São usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores. O interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu preço inferior. A possibilidade de modificação química das argilas permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural (Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009).

2.1 Argila Caulinita

O argilomineral caulinita é o mais frequentemente encontrado na natureza e ainda é considerado um dos minerais mais abundantes em solos e sedimentos. Ele é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1, em que cada camada consiste em uma folha de

tetraedros, que contêm SiO₄ como átomo central, e uma folha de octaedros, que são ocupados principlamente por Al₂(OH)₆, também chamada de folha de gibsita, ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio comum. Esses dois tipos de folhas formam as lamelas e, portanto, as caulinitas são formados por lamelas 1:1. A fórmula química da cela unitária é Al₄Si₄O₁₀(OH)₈ e tem uma composição percentual de 46,54 % de SiO₂; 39,50 % de Al₂O₃ e 13,96 % de H₂O (Santos, 1975; Teixeira-neto; Teixeira-Neto, 2009).

Como consequência de sua estrutura, as partículas de caulinita não são facilmente quebradas, e as camadas desse argilomineral não são facilmente separáveis. Por isso, a maior atividade de sorção ocorre ao longo das bordas e superfícies da estrutura mineral. A Figura 2 mostra a estrutura cristalina da argila caulinita (Madejová, 2003; Guerra *et al.*, 2008; Trevino Coles, 2003).



Figura 2. Estrutura cristalina da Caulinita. Extraído de Goldani, 2007.

Embora a caulinita seja menos reativa, a adsorção depende do pH do meio. Tem uma capacidade de troca catiônica que varia de 3 a 15 meq por 100 g da caulinita. Nessa argila, a adsorção do metal é normalmente acompanhada da liberação de íons hidrogênio (H⁺) dos sítios localizados na borda dos minerais. A adsorção também pode ocorrer nos planos horizontais nas folhas de sílica e de alumina. O deslocamento de íons H⁺ na adsorção dos cátions de Pb (II), Cd (II), Cu (II) promove expansão, tensões internas, floculação, diminuição na resistência ao cisalhamento, aumento da condutividade hidráulica e compressibilidade. Além disso, a substituição de íons H⁺ por íons de metal pode alterar a distribuição das forças

de van der Waals dentro da estrutura da caulinita, levando à criação de espaços vazios na estrutura da argila (Santos, 1975; Bhattacharyya; Gupta, 2008-a).

2.2 Argila Montmorilonita

A montmorilonita é uma argila que possui unidade estrutural tipo 2:1, duas folhas de tetraedros de sílica ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais (Rosseto *et. al.*, 2009).

Elas têm deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições podem ser do Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos, do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^+ (ou uma vacância) nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado por cátions interlamelares hidratados alcalinos, Na⁺, K⁺ ou alcalinos terrosos Ca²⁺ e Mg²⁺ (Teixeira-Neto; Teixeira-Neto 2009).

A fórmula química da cela unitária para montmorilonita é $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$. nH₂O e uma composição percentual de 66,70 % de SiO₂; 28,30 % de Al_2O_3 e 5,0 % de H₂O (Santos, 1975; Bhattacharyya; Gupta, 2008-a). A Figura 3 apresenta a estrutura cristalina da argila montmorilonita.



Figura 3. Estrutura cristalina da Montmorilonita. Extraído de Goldani, 2007.

As argilas do grupo das esmectitas, do qual a montmorilonita faz parte, exibem uma alta capacidade de troca de cátions, que varia de 80 a 100 meq por 100 g de montmorilonita. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a sua estrutura cristalina. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente, influindo diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu consequente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares (Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009; Santos, 1975).

Essas argilas geralmente possuem em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem ser frequentemente atribuídas a variações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e composicionais, como variações na população das posições octaédricas (Santos, 1975).

A adsorção de metais na montmorilonita depende do pH e da concentração. Com o aumento do primeiro ou da segunda pode ocorrer a precipitação do metal. Neste processo de adsorção, os íons do adsorvato são ligados à superfície da argila através do compartilhamento de um ou vários ligantes (geralmente oxigênio) com os cátions do adsorvente como complexos isolados. Na estrutura da montmorilonita, ocorre inchaço na intercamada quando é exposta à água. O processo de inchaço depende das valências e dos raios atômico dos cátions trocáveis. O Al e Si são átomos expostos às arestas na estrutura cristalita e são parcialmente hidrolisados para silanol (SiOH) e aluminol (AlOH). Estes sítios insaturados de ponta são muito mais reativos do que os locais saturados basais (entre uma camada e outra). Na montmorilonita, a adsorção pode ocorrer tanto nos sítios da borda, o que leva a complexos de metal na esfera interna, como nos sítios planares do mineral de argila, que resultam em complexos metálicos na esfera externa (Bhattacharyya; Gupta, 2008-a; Quispe, 2007).

2.3 Utilização das argilas Caulinita e Montmorilonita na remoção de metais traço

Vários trabalhos têm usado argilas para remoção de metais traço. A seguir, destacamse alguns, relacionados principalmente com a utilização de argilas caulinita e montmorilonita (Zhu *et. al.*, 2011, Yavuz *et. al.*, 2003, Subramanian e Gupta 2006, Gu *et. al.*, 2010, Salem; Sene, 2011).

Wu et. al. (2011) estudaram a adsorção do Cu(II), Cd(II) e Cr(III) em argila montmorilonita modificada e natural. Nos dois casos, a capacidade de adsorção seguiu esta ordem: Cr (III) > Cu (II) > Cd (II), com valores mais elevados obtidos para a argila modificada. O modelo de Langmuir proporcionou melhor correlação dos dados de equilíbrio em comparação ao modelo de Freundlich, tanto para argila natural como para a modificada.

A adsorção do Cu (II) em argila caulinita e montmorilonita, natural e modificada (ativação-ácida), foi investigada por Bhattacharyya e Gupta (2011). Em todas as condições, o equilíbrio de adsorção foi alcançado em 360 min, e o processo de adsorção foi mais bem descrito pelo modelo da monocamada de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção foi de 9,2 e 10,1 mg g⁻¹ para a caulinita natural e modificada, respectivamente. Para a montmorilonita foram obtidos os valores de 31,8 mg g^{-1} para a argila natural e de 32,3 mg g^{-1} para a argila modificada. Observa-se ainda que a montmorilonita apresentou uma maior eficiência na remoção do metal, mas um ganho muito pequeno com a ativação. Em relação à adsorção de Cd (II), Co (II), Cu (II), Ni (II) e Pb (II), a montmorilonita natural e modificada mostrou uma forte depedência com o pH, aumentando sua quantidade de adsorção por unidade de massa no equilíbrio (Qe) com o aumento do pH, sendo que para Cu (II) e Pb (II) em pH > 6,0 e para o Ni (II) e Co (II) em pH > 8,0; ocorreu precipitação dos metais como hidróxidos e para o Cd (II) não obteve precipitação. A constante da capacidade máxima de adsorção (Q_0) de Langmuir da montmorilonita modificada foi de 33,2 mg g⁻¹ para o Cd (II); 29.7 mg g^{-1} para o Co (II); 32.3 mg g^{-1} para o Cu (II); 34.0 mg g^{-1} para o Pb (II) e 29.5 mg g^{-1} para o Ni (II), mostrando-se pouco maior quando comparada à capacidade máxima de adsorção da montmorilonita natural, que foi de 32,7 mg g⁻¹ para o Cd (II); 28,6 mg g⁻¹ para o Co (II); 31,8 mg g^{-1} para o Cu (II); 33,0 mg g^{-1} para o Pb (II) e 28,4 mg g^{-1} para o Ni (II). Para todos os metais os dados se ajustaram bem tanto ao modelo de Langmuir quanto ao de Frendlich, indicando uma superfície não uniforme (Bhattacharyya; Gupta, 2007).

Oubagaranadin e Murthy (2010) avaliaram a adsorção do Cu (II) em argila contendo montmorilonita. Os testes foram realizados em pH 2,5 e a adsorção do Cu (II) sobre a argila foi modelada usando vários tipos de isotermas. Os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir, sendo obtida uma capacidade de adsorção de 31 mg g⁻¹.

Jiang *et. al.* (2009) analisaram o comportamento da argila caulinita modificada com 25 % de sulfato de alumínio e a caulinita natural, na remoção do Pb (II) em solução aquosa. Os resultados mostraram que a quantidade de Pb (II) adsorvido sobre a caulinita modificada (20 mg g⁻¹) foi mais do que 4,5 vezes superior ao adsorvido na caulinita não modificada (4,2 mg g⁻¹). Em ambos os casos, a isoterma de Langmuir descreveu melhor os dados experimentais. Bhattacharyya e Gupta (2006-b) também investigaram a adsorção do Pb (II) em argilas caulinita e montmorilonita natural e modificadas (ativação ácida). O modelo de Langmuir foi o mais adequado aos dados experimentais, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 11,52 e 12,33 mg g⁻¹ para a caulinita natural e modificada, respectivamente, e de 31,06 para a montmorilonita natural e de 31,35 mg g⁻¹ para a montmorilonita modificada.

Jiang *et. al.* (2010) estudaram a adsorção de Pb (II), Cd (II), Ni (II) e Cu (II) em solução aquosa utilizando como adsorvente a argila caulinita natural. Foi observado que o aumento do pH favoreceu a remoção de íons metálicos e obteve uma adsorção máxima em 30 min para Pb (II), Cd (II), Ni (II) e Cu (II). Além disso, os resultados aplicados nos modelos de isoterma para Langmuir e Freundlich resultaram em melhores ajustes para o modelo de Freundlich em comparação com o de Langmuir, obtendo um coeficiente de correlação (R²) de 0,991; 0,989; 0,988 e 0,991 para Freundlich e de Langmuir de 0,898; 0,956; 0,981 e 0,952 para o Pb (II), Cd (II), Ni (II) e Cu (II), respectivamente.

A caulinita e a montmorilonita foram utilizadas por Bhattacharyya e Gupta (2008-b) como adsorventes de Fe (III), Co (II) e Ni (II) em meio aquoso. A adsorção aumentou com o pH, e o tempo de equilíbrio foi 300, 240 e 180 min para o Fe (III), Co (II) e Ni (II), respectivamente. A montmorilonita mostrou uma capacidade de adsorção bem superior para os íons metálicos. Os valores obtidos pelo modelo de Langmuir variaram de 28,4 a 28,9 mg g⁻¹, enquanto para a caulinita a variação foi de 10,4 a 11,2 mg g⁻¹.

Unuabonah *et. al.* (2008) modificaram a argila caulinita com tetraborato de sódio. Com isso, a capacidade de adsorção passou de 16,16 mg g⁻¹ para 42,92 mg g⁻¹ para Pb (II) e de 10,75 mg g⁻¹ para 44,05 mg g⁻¹ para Cd (II). Os resultados se adequaram muito bem ao modelo de adsorção de Langmuir, indicando que o adsorvente possui sítios homogêneos de adsorção.

O comportamento de montmorilonita e vermiculita para adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foi avaliado por Abollino *et. al.* (2008). A adsorção dos íons metálicos em ambos os minerais de argila diminuiu com a redução do pH. A capacidade de remoção dos íons metálicos mostrou-se muito mais elevada na vermiculita do que na montmorilonita, enquanto que a ordem de afinidade dos íons metálicos foi $Pb^{2+} = Cd^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+}$ para montmorilonita e $Pb^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+}$ para a vermiculita.

Bhattacharyya e Gupta (2008-a) relataram que a adsorção do Cd (II) depende do pH da solução aquosa e que a quantidade adsorvida aumentou com a diminuição da acidez. Ao aumentar o pH da solução a partir de 1,0 para 10,0, a variação da adsorção foi de 4,3-29,5 % para caulinita natural e de 74,7 a 94,5 % para montmorilonita natural. Eles afirmaram ainda que a montmorilonita alcança uma capacidade de adsorção bem superior à da caulinita com Q_o de 9,9 mg g⁻¹ para caulinita e 32,7 mg g⁻¹ para montmorilonita e que, comparando os modelos de Languir e Freundlich, o primeiro, da monocamada, adequa-se melhor.

Como foram expostos anteriormente, as argilas são classificadas de acordo com sua estrutura lamelar. Quando são aplicadas como adsorventes elas possuem capacidades distintas. As argilas (1:1) do grupo da caulinita apresentam menor capacidade na adsorção de íons em comparação ao grupo (2:1) da montmorilonita, pois, para este último grupo, as camadas são facilmente separáveis, apresentando uma maior capacidade de adsorver volume de íons e água (Lopes, 2006).

CAPÍTULO 3 OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

• Investigar a adequabilidade de utilizar argilas naturais do estado de Sergipe para remover Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em solução aquosa;

3.2 Objetivos específicos

• Estudar a adsorção do Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulinita natural;

• Estudar a adsorção do Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila natural contendo montmorilonita;

• Avaliar o efeito do tempo de contato e o pH sobre o processo de adsorção na argila caulinítica e na argila contendo montmorilonita;

• Gerar as isotermas de adsorção com base nos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich seguindo a metodologia linear e não linear e determinar os parâmetros de adsorção.

CAPÍTULO 4 MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Argilas

A argila caulinita (AC) foi originária da área de lavra, localizada na Serra do Pinhão, município de Itabaiana, e a argila contendo montmorilonita (AM) foi procedente do depósito argiloso situado no município de Nossa Senhora do Socorro, ambos no estado de Sergipe. As amostras foram secas a 80°C por 3 h, pulverizadas e passadas em peneira de 75 µm antes de serem usadas como adsorventes. A análise por difratometria de raios X mostrou que a argila AC contém caulinita, haloisita e quartzo, enquanto a argila AM tem caulinita, haloisita, montmorilonita e quartzo. As características químicas e físicas dessas argilas são mostradas na Tabela 1 (Prado, 2011).



b)



Figura 4. a) Argila caulinítica da Serra do Pinhão, Itabaiana-SE, e b) Argila contendo montmorilonita de Nossa Senhora do Socorro-SE. *Extraído de Prado (2011)*.

Tabela 1. Composição química e características físicas da argila caulinita (AC) e argila contendo montmorilonita (AM) utilizadas como adsorventes.

	Amostra AC	Amostra AM
SiO ₂ (%)	74,3	59,2
Al ₂ O ₃ (%)	19,7	14,4
Fe ₂ O ₃ (%)	1,02	4,79
TiO ₂ (%)	0,96	0,66
P ₂ O ₅ (%)	0,07	0,16
CaO (%)	0,05	4,02
MgO (%)	0,59	2,64
Na ₂ O (%)	0,18	0,48
K ₂ O (%)	2,01	3,11
PF (%)	1,09	10,5

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

18,2	17,9
80,4	78,9
1,45	3,24
27,3	31,3
	18,2 80,4 1,45 27,3
4.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções estoques dos metais (200 mg L⁻¹) foram preparadas dissolvendo a quantidade estequiométrica dos nitratos $[Cd(NO_3)_2, Cu(NO_3)_2, Pb(NO_3)_2]$ em água deionizada (sistema Milipore Mili-Q) e as demais soluções foram preparadas pela diluição da solução estoque. Para correção de pH foram utilizadas soluções NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polietileno.

4.3 Ensaios de Adsorção

4.3.1 Efeito do tempo de contato

No estudo do tempo de contato foi utilizada uma massa de 0,5 g das argilas (AC e AM) e 20 mL da solução dos metais (Pb (II), Cd (II) e Cu (II)) numa concentração de 20 mg L⁻¹, no pH da própria solução do nitrato que se manteve em 5,2 \pm 0,2. O sistema foi mantido em agitação de 150 rpm com o auxílio de uma mesa agitadora (MARCONI, MA376), à temperatura ambiente ($25 \pm 1^{\circ}$ C), nos tempos de contato de 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min. Este procedimento foi realizado com base no artigo Jiang *et. al.* (2010). Os brancos, sem adição das argilas, foram utilizados para o controle da concentração inicial dos metais e os experimentos foram executados em duplicata. Concluído o tempo de agitação, as soluções foram filtradas utilizando papel de filtração rápida e guardadas em frascos de polietileno para posterior determinação da concentração dos metais por absorção atômica.

A quantidade do metal adsorvido, Q_e (em mg do metal/g do adsorvente), foi calculada pela equação 1:

$$Q_e = V(C_o - C_e)/m \tag{1}$$

Onde V (L) é o volume de solução usado; C_o (mg L⁻¹), a concentração inicial da solução de íon metálico; C_e (mg L⁻¹) é a concentração final após o tempo de agitação, e m (g) é a massa de argila utilizada.

A percentagem de remoção do metal adsorvido foi calculada de acordo com a equação 2:

% Remoção =
$$(C_o - C_e)/C_o \ge 100$$
 (2)

4.3.2 Efeito do pH

O efeito do pH sobre a adsorção foi investigado usando 20 mL da solução dos íons metálicos e 1,0 g do adsorvente, mantidos sob agitação constante de 150 rpm, $25 \pm 1,0^{\circ}$ C por um período de 60 min para AC e 30 min para AM (tempo de equilíbrio). O pH das soluções foi ajustado no intervalo de 2,0 a 8,0 com soluções NaOH 0,1 mol L⁻¹ ou HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Após o tempo de contato, as soluções foram filtradas e os metais determinados por absorção atômica. Os brancos, sem adição das argilas, foram utilizados para o controle da concentração inicial dos metais, e os experimentos foram executados em duplicata. Este procedimento foi realizado com base no artigo Jiang *et. al.* (2010).

4.3.3 Isotermas de Adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção foi utilizada uma massa de 1,0 g da argila, 20 mL das soluções dos metais nas concentrações 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 140 mg L⁻¹ e agitação de 150 rpm durante 60 min para AC e 30 min para AM e temperatura de $25 \pm 1,0^{\circ}$ C. Em seguida, as amostras foram filtradas e os metais determinados por absorção atômica. Os brancos, em cada uma das concentrações e sem adição das argilas, foram utilizados para o controle da concentração inicial dos metais. Os experimentos foram executados em duplicata.

Para determinação dos metais por absorção atômica, as soluções foram enviadas para serem analisadas no Laboratório de Água do Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe/ITPS.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Efeito do tempo de contato

De acordo com Shinzato *et al.* (2009), esse estudo revela a influência do tempo de agitação no processo de adsorção. A Figura 5 mostra a variação da percentagem de adsorção dos íons Pb (II), Cd (II) e Cu (II), na argila caulinítica (AC) e na argila contendo montmorilonita (AM), com o tempo de contato. Observa-se, para ambas as argilas, que a adsorção inicial foi muito rápida, e o equilíbrio de adsorção foi atingido em poucos minutos. Foi escolhido um tempo de contato de 60 minutos a ser usado nos estudos posteriores para a argila AC e de 30 minutos para argila AM.

Quando um adsorvente está em contato com o meio que o rodeia de certa composição, a adsorção ocorre, e após determinado tempo, o adsorvente e sua vizinhança alcançam o equilíbrio (Golin, 2007).

Esse equilíbrio de adsorção ocorre devido à saturação nos sítios de adsorção, ou seja, ele é obtido quando o número de íons que chega à superfície é igual ao número de íons que deixa a superfície do adsorvente. As moléculas adsorvidas trocam energia com a estrutura atômica da superfície desde que o tempo de adsorção seja suficiente para que elas tenham um equilíbrio com a superfície atômica (Toledo *et. al.* 2011; Golin, 2007).

A interação dos metais com a AC resultou em uma capacidade máxima adsorvida de 86,0 %, 43,2 % e 34,3 % para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente, indicando uma preferência na adsorção de Pb (II) > Cd (II) > Cu (II). Jiang *et al.* (2010), estudando a adsorção em caulinita natural de Fujian/China, com pH natural da solução e tempo de contato de 2-240 min, obtiveram a mesma preferência de adsorção com uma maior remoção, 92 % para o Pb (II), 68 % para o Cd (II) e 53 % para o Cu (II).

A adsorção dos metais na argila AM apresentou uma saturação nos primeiros minutos, sendo observada uma capacidade máxima de adsorção de 99,54 %, 93,37 %, 99,48 % para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente, indicando uma preferência na adsorção de Pb (II) >

Cu (II) > Cd (II). Essa remoção foi bem superior aos valores reportados por Bhattacharyya; Gupta (2007), para uma argila montmorilonita em solução de pH natural, 77,9 % para o Pb (II), 79,2 % para o Cd(II) e 74,9 % para o Cu (II). E ainda para a mesma argila modificada foi removido 84,5 %, 84,8 % e 78,3 % para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente. O tempo de adsorção usado foi semelhante ao desse trabalho, e a adsorção máxima ocorreu em 40 minutos. Os autores explicam ainda, que a taxa de adsorção inicial, para todos os metais, foi muito elevada, devido à disponibilidade, no início, de um grande número de sítios de adsorção, que vão sendo reduzidos à medida que vão sendo preenchidos até atingir o equilíbrio. É importante destacar a superior capacidade de adsorção da argila contendo montmorilonita, que foi mais de duas vezes maior que os valores obtidos para a argila caulinítica, para o Cd (II) e Cu (II).

De acordo com outros estudos, a montmorilonita tem frequentemente apresentado uma capacidade de adsorção muito superior quando comparada à caulinita, chegando a ter valores três ou mais vezes maiores (Bhattacharyya; Gupta, 2008-a).



Figura 5. Efeito do tempo de contato sobre a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulinita natural (AC) e argila natural contendo montmorilonita (AM). Concentração inicial: 20 mg L⁻¹; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura $25 \pm 1^{\circ}$ C.

5.2 Efeito do pH

O estudo do efeito do pH da solução sobre a adsorção dos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) foi avaliado no intervalo de pH de 2,0 a 8,0, numa concentração de 20 mg L^{-1} e os resultados são mostrados na Figura 6.

Esse experimento é de suma importância, uma vez que a remoção de íons metálicos em soluções aquosas por adsorção depende do pH da solução, pois este afeta tanto o grau de ionização das espécies quanto as características da superfície do adsorvente (Júnior *et. al.*, 2009).



Figura 6. Efeito do pH sobre a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulinita natural (AC) e argila natural contendo montmorilonita (AM). Concentração inicial: 20 mg L⁻¹; tempo de contato: 60 min para AC e 30 min para AM; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura ambiente $25 \pm 1^{\circ}$ C.

Na Figura 6, observa-se que para a argila caulinita em pH mais baixo a adsorção não é muito efetiva, aumentando com o aumento do pH, sendo alcançadas as percentagens de adsorção máxima em pH 7,0 durante 60 min, obtendo-se uma variação na adsorção entre pH

2,0 a pH 7,0 de 46,63-99,9 % ; 6,13-82,9 % e 4,61-97,9 % para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente. Unuabonah *et. al.* (2008) explicaram por que a adsorção aumenta com o aumento do pH. Eles afirmam que em pH baixo os sítios ativos do adsorvente ficam carregados positivamente, aumentando assim a concorrência entre os íons dos adsorvatos e o H^+ para os sítios de adsorção disponíveis. Com o aumento do pH ocorre uma diminuição dessa competição, pois os sítios ativos da superfície do adsorvente tornam-se mais negativamente carregados, ocorrendo um aumento na adsorção dos íons metálicos carregados positivamente.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os relatos da literatura. Adebowale *et al.* (2006) estudaram a remoção do Pb (II) e Cd (II) em presença de 1 g de argila caulinita natural a 300 mg L⁻¹ por 3 h e mostraram que o aumento do pH provocou o aumento na adsorção dos íons metálicos; e Jiang *et al.* (2010) também obtiveram o mesmo comportamento ao estudar o Cu (II) com a argila caulinita a 25 g L⁻¹ como adsorvente em 20 mg L⁻¹ da solução do metal por 1 h. Unuabonah *et. al.* (2007) conseguiram uma adsorção máxima de 94 % para o Pb (II) e 80 % para o Cd (II), utilizando argila caulinita modificada em solução aquosa dos íons metálicos a 500 mg L⁻¹ e em pH 7,0. Bhattacharyya; Gupta (2008-a) obtiveram uma remoção de 75,27 % para o Cu²⁺ empregando argila caulinita natural com solução a 5 g L⁻¹ em pH 6,0.

Bhattacharyya e Gupta (2006-b); Bhattacharyya e Gupta (2008-a), ao estudarem a adsorção de metais utilizando a argila montmorilonita como material adsorvente, relatam que, com o aumento do pH, houve um aumento na quantidade dos metais adsorvidos. No entanto, no presente estudo a variação do pH contribuiu pouco na quantidade dos metais adsorvidos conforme pode ser averiguado na Figura 6, sendo esta variação de 99,3-99,4 %; 88,8-93,2 %; 99,8-99,9 % para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente, entre os pHs de 2,0 a 8,0.

Abolino *et.al.* (2008) relataram que, utilizando 1,0 g de uma argila montmorilonita natural como adsorvente no estudo de pH, variando de 2,5 a 8,0 obtiveram adsorção máxima de 100 % para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II) a 20,7 mg L⁻¹;11,2 mg L⁻¹ e 6,4 mg L⁻¹, respectivamente, em pH 8,0, o que está de acordo com os resultados deste trabalho em relação à percentagem de adsorção, onde foi averiguada uma máxima remoção de 99,4 %; 93,2 % e 99,9 % em pH 5,0 para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente, em 30 min.

A capacidade de adsorção depende da natureza e da localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na caulinita, a adsorção está restrita à superfície externa, enquanto na montmorilonita a adsorção pode ocorrer tanto na esfera externa quanto nas intercamadas, devido á carga negativa do alumínio hexacoordenado (Aguiar *et. al.*, 2002).

A adsorção na argila montmorilonita é controlada por dois mecanismos diferentes: (1) A adsorção independente do pH, usualmente atribuída à troca catiônica nas intercamadas, como resultado da interação eletrostática entre os íons e a carga permanente da argila, e (2) A adsorção dependente do pH, que é resultante da reação de complexação na superfície através dos grupos SiO⁻ e AlO⁻. A adsorção por troca catiônica predomina à baixa força iônica, em baixo pH (Kraepiel *et. al.*, 1999). É provável que esse seja o processo predominante no caso da argila montmorilonita em estudo, por isso a adsorção não depende do pH para os metais Pb (II), Cd (II) e Cu (II).

Além disso, com base na Tabela 1, as características químicas das argilas empregadas reforçam a percepção dessa hipótese, tendo em vista que, na presença de matéria orgânica natural, a adsorção em pHs menores geralmente aumenta devido ao maior efeito de formação de complexo (superfície-metal-ligante) (Guta; Bhattacharyya, 2012). No entanto, no presente trabalho possivelmente a matéria orgânica da argila contendo montmorilonita já possui forte interação com os sítios de adsorção que seriam influenciados pela presença de H⁺, ou seja, superfície-ligante, sendo que possivelmente o principal mecanismo é o da troca iônica dos cátions interlamelares, tais como Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ observados em maiores quantidades na AM em relação à AC.

5.3 Isotermas de adsorção

A curva isotérmica de adsorção é fundamental para investigar a interação entre o adsorvente e os adsorvatos (Toledo *et al.*, 2011). As isotermas de adsorção foram geradas a partir do experimento realizado com argila caulinita natural (AC) e argila natural contendo montmorilonita (AM) em presença das soluções aquosas dos metais Pb (II), Cd (II) e Cu (II),

com concentrações variando de 20 a 140 mg L^{-1} e um tempo de contato de 60 min para AC e 30 min para AM.

Quando um adsorvente é mantido em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto, ocorre adsorção até o equilíbrio ser atingido. O equilíbrio é caracterizado por certa concentração do soluto no adsorvente, e outra forma está associada à concentração final do soluto na fase líquida. Em sistemas simples pode-se traçar uma curva de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase líquida. Essas curvas são chamadas de isoterma de adsorção (Barbosa, 2011).

Uma isoterma de adsorção é um método simples e prático. Ela mostra a distribuição do adsorvato entre a fase adsorvente e a fase da solução no equilíbrio. É plotada a quantidade do adsorvato adsorvido por unidade de massa da argila pela concentração do adsorvato remanescente na solução (Golin, 2007).

De acordo com Yang; Al-Duri (2005), por meio das isotermas, a adsorção pode ser avaliada quantitativamente; e essas isotermas são uma estimativa da capacidade máxima de adsorção, propiciando informações fundamentais para analisar a afinidade e a capacidade de um adsorvente. Logo, os parâmetros obtidos a partir das isotermas de equilíbrio geralmente fornecem algumas percepções, sendo importantes para estabelecer uma correlação mais adequada das curvas de equilíbrio de adsorção, de maneira a aperfeiçoar as condições para projetar sistemas de adsorção (Royer, 2008).

Foram empregados nesse estudo os modelos de Langmuir e de Freundlich, que são os mais frequentemente usados na literatura para descrever o equilíbrio de adsorção (Shinzato *et. al.*, 2009; Pereira; Tagliaferro *et al.*, 2011).

5.3.1 Isoterma de Langmuir

Em 1916, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar predizer o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície em função da pressão do fluido, sendo provavelmente o mais conhecido e aplicado. O modelo de Langmuir pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a àquelas que envolvem combinação química (Pino, 2005)

A partir dessa isoterma muitas outras equações foram propostas mais tarde, nas quais os ajustes dos resultados experimentais foram baseados nessa equação. Atualmente, a equação de Langmuir ainda tem um importante papel tanto nas teorias de adsorção química quanto nas teorias de adsorção física (Golin, 2007).

O modelo original de Langmuir está baseado na adsorção em monocamada (a adsorção ocorre na superfície do sólido). Dessa forma, mesmo que a superfície esteja totalmente coberta, o número de moléculas adsorvidas não pode exceder o número de sítios ativos presentes na superfície do sólido. A monocamada de adsorção protege completamente a ação das forças de adsorção e assim inibe a formação de uma outra camada (Ozkaya, 2006).

O modelo de isoterma de Langmuir admite que no adsorvente existe um número definido de sítios ativos idênticos, e cada sítio retém apenas uma molécula do adsorvato, que a energia de adsorção não depende da quantidade de material adsorvido e ainda que as espécies adsorvidas não reagem com o meio e nem entre si, sendo a adsorção restrita a uma monocamada (Carvalho *et. al.*, 2010; Rodrigues; Silva, 2009).

Essa isoterma tem sido bastante utilizada por diversos autores para a adsorção de íons metálicos em argila, óxidos metálicos, solos, etc (Usman, 2008; Veli; Alyüz, 2007; Ma *et. al.*, 2010). Ela assume energia uniforme de sorção na superfície e não a transmigração do adsorvato no plano da superfície. As expressões de Langmuir podem ser apresentadas de acordo com as equações 3 e 4 (Unuabonah *et al.*, 2007):

$$Q_e = Q_o b C_e / 1 + b C_e \quad (forma n \tilde{a} o linear) \tag{3}$$

$$C_e/Q_e = 1/Q_ob + C_e/Q_o \text{ (forma linear)}$$
(4)

Onde Q_e é a quantidade do metal adsorvida por unidade de peso de adsorvente (mg g⁻¹); C_e é a concentração do metal em equilíbrio na solução (mg L⁻¹), Q_o é a constante de capacidade de adsorção máxima em monocamada (mg g⁻¹) e b (L mg⁻¹) é a constante relacionada à energia de adsorção.

A isoterma de Langmuir pode ser utilizada também para averiguar se o sistema de adsorção é "favorável" ou "desfavorável", empregando uma constante adimensional. O fator de separação adimensional, também chamado de parâmetro de equilíbrio, é apresentado na equação 5 (Unuabonah *et al.*, 2007):

$$K_r = 1 / 1 + bC_o$$
 (5)

 K_r é o fator de separação adimensional; C_o , a concentração inicial de íons do metal (mg L⁻¹) e b é a constante de Langmuir (L mg⁻¹). De acordo com a Tabela 2, o parâmetro, K_r , indica a forma da isoterma:

Valores de K _r	Tipo de isoterma
K _r > 1	Não favorável
$K_r = 1$	Linear
$0 < K_r < 1$	Favorável
$K_r = 0$	Irreversível

Tabela 2. Tipo de isoterma de acordo com o valor do fator de separação.

Adaptado de: Unuabonah et al., 2007.

5.3.2 Isoterma de Freundlich

Em 1907, Freundlich apresentou sua equação para o cálculo de isotermas de adsorção (Pino, 2005). O modelo da isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, e por esta razão assume uma capacidade de adsorção em multicamadas

(Geremias *et. al.*, 2010; Sciascia *et.al.*, 2011). A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato, o que difere da equação de Langmuir (Goldani, 2007; Soares, 2004). As isotermas nesse modelo são descritas pelas equações 6 e 7 (Adebowale *et. al.*, 2006):

$$Q_e = K_f C_e^{-1/n}$$
(Forma não linear) (6)

$$Log Q_e = log K_f + 1/nlog C_e (forma linear)$$
(7)

 Q_e é a quantidade do metal adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg g⁻¹), C_e , a concentração do íon do metal em equilíbrio na solução (mg L⁻¹), K_f é a constante relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente (mg g⁻¹) e n é a constante relacionada com a intensidade de adsorção.

Os gráficos gerados com a utilização do experimento variando a concentração e aplicados nas equações 4 e 6 são chamados de isotermas de Langmuir e Freundlich respectivamente, e servem para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre a argila e os metais em estudos (Goldani, 2007).

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 7, apresentando informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Davis *et. al.*, 2003).



Figura 7. Formas comuns de uma isoterma de adsorção. Extraído de Pino (2005).

A forma das isotermas de adsorção vai depender da natureza do adsorvato. Na isoterma linear, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (Davis *et. al.*, 2003).

Hinz (2001) afirma que, segundo a classificação de Giles, as isotermas de adsorção baseiam-se nas suas inclinações iniciais e em suas curvaturas, nas quais, as isotermas são classificadas na adsorção sólido-líquido em quatro tipos: S, L, H e C. Estas, por sua vez, apresentam subclasses, dependendo do comportamento em concentração mais alta, como mostra a Figura 8.



Figura 8. Classificação das isotermas. Extraído de Oliveira (2008).

A caracterização das classes é a seguinte:

• S: A curva inicial é convexa ao eixo de concentração, e isso é freqüentemente seguido por um ponto de inflexão levando a uma isoterma na forma S, sugerindo uma "adsorção cooperativa", que ocorre se a interação adsorvato-adsorvato for mais forte que a interação adsorvato-adsorvente.

• L (Langmuir): Caracterizada por uma região inicial côncava ao eixo de concentração, são as mais comuns e representam adsorção em monocamadas. Reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorvato e o adsorvente e normalmente, é referente ao processo de quimissorção.

• H (alta afinidade): Resulta de uma adsorção extremamente forte em concentrações muito baixas, indicando forte interação entre o adsorvato e o adsorvente (isto é, quimissorção). Essa isoterma pode ocorrer na isoterma do tipo L. Nesse caso considera-se um fato extremo.

• C (constante de partição): Tem inicialmente uma porção linear que indica partição constante do soluto entre solução e adsorvente e ocorre com adsorventes

microporosos. A isoterma do tipo C sugere uma afinidade relativa constante das moléculas do adsorvato com o adsorvente (Carvalho *et. al.*, 2010; Oliveira, 2008).

5.4 Estudo das isotermas no processo de adsorção para a argila caulinita natural

As isotermas de Langmuir e de Freundlich não lineares para Pb (II), Cd (II) e Cu (II) são mostradas nas Figuras 9 e 10. Ao compará-las com a Figura 7, pode-se afirmar que as isotermas de Langmuir apresentam-se como extremamente favoráveis para os três metais, e as isotermas de Freundlich mostram uma adsorção favorável.

Apesar da existência possível de sítios diferentes e com diferenças de energia na argila caulinita, o modelo de Langmuir, de monocamada uniforme, foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, fato já confirmado pelo modelo linear. Logo, o modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado para a caulinita na adsorção dos íons metálicos.



Figura 9. Isoterma não linear de Langmuir para a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulinita natural. Concentração inicial: 20 a 140 mg L⁻¹; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 60 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C.



Figura 10. Isoterma não linear de Freundlich para a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulinita natural. Concentração inicial: 20 a 140 mg L⁻¹; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 60 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C.

As Figuras 11 e 12 apresentam as isotermas de adsorção linear de Langmuir e Freundlich para Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente.



Figura 11. Isoterma linear de Langmuir para a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulinita natural. Concentração inicial: 20 a 140 mg L⁻¹; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 60 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C.



Figura 12. Isoterma linear de Freundlich para a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulinita natural. Concentração inicial: 20 a 140 mg L⁻¹; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 60 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C.

Os parâmetros de adsorção calculados pelas equações de Langmuir e Freundlich linearizadas e ajustadas pelo método de mínimos quadrados são mostrados na Tabela 3. Observa-se que a isoterma de Langmuir apresentou um melhor ajuste dos dados experimentais, com coeficientes de correlação (R^2) de 0,998; 0,998; 0,995, enquanto na linearização pela isoterma de Freundlich resultou em 0,924; 0,951 e 0,949 para o Pb (II); Cd (II) e Cu (II), respectivamente. Estes resultados são satisfatórios quando comparados com os dados da literatura, onde Jiang *et. al.* (2009), ao estudar a adsorção do Pb (II) obtiveram uma linearidade de 0,997 e 0,867 para o modelo de Langmuir e Freundlich, respectivamente, com variação da concentração de 50 a 800 mg L⁻¹ por 1 h a 150 rpm sobre 25 g L⁻¹ da caulinita. Bhattacharyya e Gupta (2008-a) avaliaram a adsorção do Cu (II) em presença da argila caulinita que resultou nos coeficientes de correlação 0,99 e 0,98 para Langmuir e Freundlich com variação da concentração inicial de 10 a 250 mg L⁻¹, em 360 min e pH de 5,7. Gupta e Bhattacharyya (2008) observaram a adsorção do Cd (II) com 2 g L⁻¹ da caulinita, variando a concentração do metal 10 a 50 mg L⁻¹, em pH 5,5 durante 240 min, o que resultou em coeficientes de correlação de Langmuir e Freundlich.

Outras constantes a serem analisadas de acordo com os modelos aplicados neste trabalho são Q_o e K_f, as quais estão relacionadas com a capacidade de adsorção. O Q_o apresentou 1,511; 0,853 e 0,417 mg g⁻¹ e o K_f 0,332; 0,218 e 0,157 mg g⁻¹ para o Pb (II), Cd (II) e Cu(II), respectivamente, indicando a seletividade da argila em relação aos metais em estudo, sendo a sequência Pb (II) > Cd (II) > Cu (II). Como a constante do modelo de Langmuir foi superior à de Freundlich, o que está de acordo com os coeficientes de correlação, o modelo de monocamada de Langmuir mostrou uma maior conformidade com a capacidade da caulinita de adsorver os íons metálicos.

A constante relacionada à energia de adsorção, b, apresentou os valores de 0,157 L mg^{-1} ; 0,138 L mg^{-1} ; 0,184 L mg^{-1} para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente. Gupta e Bhattacharyya (2008) explicam que os maiores valores de b indicam que a formação do complexo adsorvato-adsorvente ocorre com interações mais fortes, sendo que no presente estudo as maiores interações ocorreram entre o Cu (II) e a AC. Jiang *et. al.* (2010), ao estudarem a interação do Pb (II), Cd (II) e Cu (II) com a argila caulinita natural, obtiveram uma preferência de adsorção de Pb(II) > Cu (II) > Cd (II) em valores de Q_o da isoterma de Langmuir e alcançaram valores de b de 0,374 L mg^{-1} para o Pb (II); 0,234 L mg^{-1} para o Cd (II) e 0,073 L mg^{-1} para o Cu (II), confirmando, portanto, segundo o modelo, que os valores de b independem da preferência de adsorção, o que foi observado no presente estudo.

Os valores do fator de separação, K_r, para este trabalho variaram de 0,065-0,757 para o Pb (II); 0,083-0,643 para o Cd (II) e 0,051-0,490 para o Cu (II). Segundo Unuabonah *et al.* (2007), o $0 < K_r < 1$ indica uma adsorção favorável. Logo, pode-se afirmar que a adsorção para os três metais na AC resultou numa adsorção favorável. Os valores de n, constante relacionada à intensidade de adsorção, foram de 2,782; 1,778 e 4,662 para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente. Valores superiores a 1 indicam uma adsorção favorável (Rodrigues; Silva, 2009; Jiang *et. al.*, 2010). Isso está de acordo com os resultados obtidos para os valores de K_r.

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulinita natural (AC) à temperatura de $25\pm 1^{\circ}$ C e pH da solução: 5,2 ± 0,2.

Argila	Íon	Langmuir			Freundlich		
		Qo	b	R^2	K _f	n	R^2
		$(mg g^{-1})$	$(L mg^{-1})$		$(mg g^{-1})$		
	Pb (II)	1,511	0,157	0,998	0,332	2,782	0,924
AC	Cd (II)	0,853	0,138	0,998	0,218	1,778	0,951
	Cu (II)	0,417	0,184	0,995	0,157	4,662	0,949

5.5 Estudo das isotermas no processo de adsorção para a argila natural contendo montmorilonita

As Figuras 13 e 14 mostram as isotermas de Langmuir e de Freundlich não lineares para Pb (II), Cd (II) e Cu (II). Comparando essas duas figuras com a Figura 7, pode-se afirmar que as isotermas de Langmuir apresentam-se como favorável para o Pb (II) e extremamente favorável para o Cd (II) e Cu (II). Já para as isotermas de Freundlich ocorre uma adsorção favorável para os três adsorvatos. Este comportamento foi semelhante ao estudo de Bhattacharyya; Gupta (2008-a) para o Pb (II) com argila montmorilonita modificada; ao estudo de Bhattacharyya; Gupta (2007) para o Cd (II) em presença da argila montmorilonita e ao estudo de Oubagaranadin; Murthy (2010) na interação do Cu (II) em argila montmorilonita para os dois modelos de isotermas empregadas no presente trabalho.

Assim como na AC, os dados alcançados para a AM tiveram um bom ajuste nos dois modelos, indicando que os sítios de adsorção foram não uniformes e não específicos. No entanto, ao averiguar as Figuras 13 e 14, percebe-se que o modelo de Langmuir mostrou um ajuste melhor para a argila natural contendo montmorilonita em presença dos adsorvatos em estudo.



Figura 13. Isoterma não linear de Langmuir para a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila natural contendo montmorilonita. Concentração inicial: 20 a 140 mg L⁻¹; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 30 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C.



Figura 14. Isoterma não linear de Freundlich para a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila natural contendo montmorilonita. Concentração inicial: 20 a 140 mg L⁻¹; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 30 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C.

Verifica-se, com os dados obtidos para o dois modelos aplicados, que a isoterma de Langmuir é a que possui um melhor ajuste (maior coeficiente de correlação) no processo de adsorção dos metais em estudo com a argila natural contendo montmorilonita.

As Figuras 15 e 16 mostram as isotermas de adsorção linear de Langmuir e Freundlich para Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente.



Figura 15. Isoterma linear de Langmuir para a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila natural contendo montmorilonita. Concentração inicial: 20 a 140 mg L⁻¹; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 30 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de 25 $\pm 1^{\circ}$ C.



Figura 16. Isoterma linear de Freundlich para a adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila natural contendo montmorilonita. Concentração inicial: 20 a 140 mg L⁻¹; pH da solução: $5,2 \pm 0,2$; tempo de contato: 30 minutos; velocidade de agitação: 150 rpm e temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C.

Por meio das equações linearizadas de Langmuir e Freundlich, os parâmetros de adsorção foram calculados e ajustados pelo método de mínimos quadrados. Os valores apresentados na Tabela 4 mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se melhor aos dados experimentais, quando comparado ao modelo de Freundlich, obtendo-se coeficientes de correlação de 0,999 para o Pb (II); 0,993 para o Cd (II) e 0,996 para o Cu (II), enquanto que para o modelo de Freundlich os coeficientes de correlação foram de 0,998; 0,987; 0,966 para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente. Esses dados estão de acordo com a literatura onde Gupta e Bhattacharyya (2008), em seus estudos, encontraram para o modelo de Langmuir coeficiente de correlação de 0,98 para o Pb (II) e 0,99 para o Cd (II) e para o modelo de Freundlich, o coeficiente de correlação foi de 0,99 para o Cd (II) e 0,99 para o Cd (II), variando a concentração dos metais de 10 a 50 mg L⁻¹, em pH 5,5 durante 240 min para o Cd (II) e em pH 5,7 durante 180 min para o Pb (II). Oubagaranadin e Murthy (2010) estudaram a interação do Cu (II) com argila natural contendo montmorilonita e esta interação resultou em

um coeficiente de correlação de 0,9998 para o modelo de Langmuir e 0,9942 para o modelo de e Freundlich com variação de concentração de 2,5 a 60 mg L^{-1} em pH 2,5 por 3 h.

Os valores de Q_o obtidos pelas isotermas de Langmuir para os metais em estudo refletem a capacidade de adsorção máxima pela argila natural contendo montmorilonita, apresentando um valor de 6,978 mg g⁻¹ para o Pb (II); 1,484 mg g⁻¹ para o Cd (II) e 2,067 mg g⁻¹ para o Cu(II), e para o K_f por meio das isotermas de Freundlich obteve-se 4,932 mg g⁻¹ para o Pb (II); 0,406 mg g⁻¹ para o Cd (II) e 2,827 para o Cu (II) mostrando uma seletividade do adsorvente em relação aos adsorvatos em estudo com esta sequência: Pb > Cu > Cd. Observa-se que a constante relacionada à capacidade de adsorção de Langmuir foi superior à de Freundlich. Embora o K_f do Cu (II) seja um pouco superior ao Q_o, o R² da isoterma de Langmuir apresenta maior valor em relação ao R² de Freundlich. Portanto, pode-se afirmar que o modelo de Langmuir descreve o processo de adsorção entre os íons metálicos e a AM.

De acordo com o modelo de Langmuir, foi encontrada a constante relacionada à energia de adsorção, b, apresentando os valores de 1,126 L mg⁻¹; 0,435 L mg⁻¹; 8,924 L mg⁻¹ para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II). Como foi explicado anteriormente, pode-se afirmar que interações mais fortes ocorreram entre o Cu (II) e AM, seguido pelo Pb (II) e por fim para o Cd (II). Bhattacharyya e Gupta (2007), ao investigar a interação do Pb (II); Cd (II) e Cu (II) indicou uma preferência de Pb> Cd > Cu, no entanto apresentaram valores de b de 206,6 mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹ para o Pb (II); 191,7 mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹ para o Cd(II) e 192,8 mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹ para o Cu (II). Portanto, os valores de b dependem da argila que está sendo utilizada como material adsorvente e independe do Q_o da preferência.

O K_r, fator de separação, apresentou os valores de 0,007-0,051 para o Pb (II); 0,024-0,155 para o Cd (II) e 0,001-0,006 para o Cu (II), sugerindo uma adsorção favorável para os três metais, e os valores encontrados para constante relacionada à intensidade de adsorção, n, foram 1,164; 1,952 e 1,942 para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II). Como foi discutido anteriormente, valores de n maiores que 1 indicam uma adsorção favorável, confirmando os resultados obtidos para o fator de separação.

uu 501	uçuo.	5,2 ± 0,2							
Ar	gila	Íon	Langmuir			Freundlich			
			Qo	b	R^2]	Х _f	n	R^2
			$(mg g^{-1})$	$(L mg^{-1})$		(mg	g g ⁻¹)		
		Pb (II)	6,978	1,126	0,999	4,9	32	1,164	0,998
A	М	Cd (II)	1,484	0,435	0,993	0,4	-06	1,953	0,987

0,996

8,924

Cu (II)

2,067

2,827

1,942

0,966

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila natural contendo montmorilonita (AM) à temperatura de $25\pm 1^{\circ}$ C e pH da solução: $5,2\pm0,2$.

Ao estudar as duas argilas (AC e AM) como material adsorvente, averigua-se que ambas podem ser usadas para remover Pb (II), Cd (II) e Cu (II). Esse é um material de baixo custo, o que se torna viável para uma aplicação industrial, uma vez que a argila empregada foi utilizada sem nenhuma modificação. No entanto, observou-se que a argila contendo montmorilonita tem uma maior eficiência de remoção, na qual, de acordo com o modelo de Langmuir, a capacidade de adsorção para a AM foi de 4,6; 1,7 e 4,9 vezes maior que a AC para o Pb (II), Cd (II) e Cu (II), respectivamente. Essa adsorção superior de AM em relação à AC deve-se, como já foi discutido anteriormente, à sua estrutura, já que AM trata-se de uma argila 2:1 e AC 1:1. Essa lamela a mais facilita a adsorção dos íons metálicos em contato com a superfície da argila. Outro fator importante que influencia essa diferença de adsorção é que a AM possui cargas negativas em sua superfície externa. Já com a AC isso não acontece.

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

• De modo geral, as argilas estudadas apresentaram potencialidade para aplicação na remoção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em águas e efluentes, um aspecto ainda inexplorado dessa matéria-prima natural e abundante na região de Sergipe.

• Os resultados mostraram que a argila caulinita natural (AC) e argila natural contendo montmorilonita (AM) podem ser usadas para remover Pb (II), Cd (II) e Cu (II) de soluções aquosas, podendo empregá-las numa aplicação industrial. A seletividade da adsorção dos metais para AC foi Pb (II) > Cd (II) > Cu (II) e para AM foi Pb (II) > Cu (II) > Cd (II).

• O tempo de equilíbrio foi alcançado rapidamente para os dois adsorventes, sendo 60 min para a AC e 30 min para AM.

• O aumento do pH da solução favoreceu a remoção, ocorrendo uma adsorção máxima de 99,9 % para o Pb (II); 82,9 % para o Cd (II) e 97,9 % para o Cu (II) em pH 7,0 para AC. Já que para AM o pH praticamente não interfere na adsorção dos metais, ocorrendo uma adsorção máxima de 99,4 % para o Pb (II); 93,2 % para o Cd (II) e 99,9 % para o Cu (II) em pH 5,0. Os experimentos foram realizados em pH ácido, sendo muito favorável na adsorção, pois em pH básico os metais podem precipitar.

• Os dados obtidos se ajustaram aos modelos de Langmuir e Freundlich, mas o melhor ajuste foi obtido com a equação de Langmuir, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 1,511 mg g⁻¹ para o Pb (II); 0,853 mg g⁻¹ para o Cd (II) e 0,417 para o Cu (II) em presença da AC. Já a adsorção dos metais com a AM resultou em uma capacidade máxima de adsorção de 6,978 mg g⁻¹ para o Pb (II), 1,484 mg g⁻¹ para o Cd (II) e 2,067 mg g⁻¹ para o Cu (II), evidenciando a homogeneidade do sistema e que a interação adsorvente–adsorvato ocorreu preferencialmente em uma monocamada.

• De acordo com os resultados, percebeu-se uma preferência de adsorção das duas argilas testadas para o Pb (II), sendo este fato bastante favorável, já que, é um dos contaminantes mais comuns na natureza e possui efeito tóxico sobre humanos, plantas e animais, sendo observados efeitos após uma exposição aguda a níveis relativamente baixos.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science** 38, 227–236, 2008.

ADEBOWALE, K. O.; UNUABONAH, I. E.; OLU-OWOLABI, B. I. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials B134**, 130-139, 2006.

AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; ARENCIBIA, A.; LINDO, M.; GASCÓN, V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous sílica. **Journal of Hazardous Materials** 163, 213–221, 2009.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quim. Nova** 25, 1145-1154, 2002.

ANNADURAI G.; Ling, L. Y. Lee, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: Isoterm, Kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, 152, 337-346, 2008.

ATKINS P.; PAULA J. Físico-química Vol. 2. 8 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2008.

BABEL, S; KURNIAWAN; T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials** B97, 219–243, 2003.

BANDEIRA, L. F. M; ARAÚJO, R. V. V.; LEMOS, F. A. Estudo de Reuso de água industrial após remoção de metais pesados e íons sulfatos, 2004. Disponível

em:http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004/23Artigo%20JIC%202004 %20Luiz%20Fernando%20e%20Ramon.pdf. Acesso em: 30/11/2011.

BARBOSA, C. D. E. S. Utilização de Zeólita NH₄-Y como adsorvente de bário em água produzida: Estudo Cinético e Termodinâmico. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2011.

BHATTACHARYA, K. G.; GUPTA S. S. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology** 50, 388–397, 2006-a.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA S. S. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 277, 191–200, 2006-b.

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

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 140, 114-131, 2008-a.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. **Applied Clay Science** 41, 1-9, 2008-b.

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

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética. **Quim. Nova** 33, 358-363, 2010.

CHEN, D.; HU, B.; HUANG, C. Chitosan modified ordered mesoporous silica as microcolumn packing materials for on-line flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination of trace heavy metals in environmental water samples. **Talanta** 78, 491–497, 2009.

CUNHA, G. C. Avaliação da potencialidade da humina na adsorção/dessorção dos trihalometanos. São Cristóvão. **Dissertação de Mestrado em Química**. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

DABROWSKI, A. Adsorption-from theory to pratice. Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135-224, 2001.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, **Water Research**, 37, p. 4311-4330, 2003.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T. e RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*- carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 5, 764-770, 2011.

DREVER, J.I. The geochemistry of natural waters; 3^a ed.USA, Prentice Hall, 1997. 436p.

FARIAS, L. A.; FÁVARO D. I. T. Vinte anos de química verde: Conquistas e desafios. **Quim. Nova** Vol. 34, No. 6, 1089-1093, 2011.

FERREIRA, M. J. D. Argilominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes para corantes catiônicos. **Dissertação de mestrado em Química**. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

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

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 6B, 1081-1085, 2002.

GEREMIAS, R.; LAUS, R.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; Rejeito de Mineração de Carvão como Adsorvente para Remoção da Acidez, Fe (III), Al (III) E Mn (II) em Drenagem Ácida. **Quim. Nova** Vol.33, No. 8, 1677-1681, 2010.

GOLDANI, E. Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão. **Dissertação de Mestrado em Química,** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

GOLIN, D. M. Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

GU, X.; EVANS, L. J.; BARABASH, S. J. Modeling the adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) onto montmorillonite. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 74, 5718–5728, 2010.

GUERRA D. L.; SOUSA J. A.; AIROLDI, C.; VIANA; R. R. Avaliação da eficiência de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido em adsorção com o Zn(II) em meio aquoso – cinética do processo de adsorção. **Cerâmica** 54, 273-279, 2008.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. **Journal of Environmental Management** 87, 46–58, 2008.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Jornal of Environmental Management 90, 2313-2342, 2009.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 6698-6723, 2012.

HINZ, C.; Description of sorption data with isotherm equations, Geoderma, 99, 225-243, 2001.

JIANG, M-q.; JIN, X-y.; LU X-Q.; CHEN Z-1. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. **Desalination** 252, 33–39, 2010.

JIANG, M.-q.; WANG, Q.-p.; JIN, X.-y.; CHEN, Z.-l. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials** 170, 332–339, 2009.

JUNIOR, I. L. C. Cinética de bioacumulação do íon Pb⁺² na macrófita aquática *Pistia Stratiotes*. Toledo. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química,** Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Paraná, 2007.

JÚNIOR, O. K.; GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P.; GIL, L. F.; Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). Carbohydrate Polymers 77, 643–650, 2009.

KRAEPIEL, A. M. L.; KELLER, K.; MOREL, F. M. M. A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science 210, 43–54, 1999.

LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by Mg^{2+}/K^+ type orange peel adsorbents. **Journal of Hazardous Materials** 174, 756–762, 2010.

LOPES, T. J. Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais. **Tese de Doutorado em Engenharia Química**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

MA, L.; XU, R.; JIANG, J. Adsorption and desorption of Cu(II) and Pb(II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China. **Journal of Environmental Sciences** 22(5) 689–695, 2010.

MADEJOVÁ, J. Review FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy** 31, 1–10, 2003.

MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; SOUSA F. W.; NASCIMENTO R. F. ; BRITO E. S. Utilização de bagaço de caju como bioadsorvente na remoção de metais pesados de efluente industrial. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação

Tecnológica, João Pessoa, PB, 2007. Anais, João Pessoa, 2007, Disponível em:http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080220_104937_MEIO-160.pdf. Acesso em: 17/04/2012.

OLIVEIRA, M. M. Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ em vermiculita e suas caracterizações. **Dissertação de mestrado em Química**. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.

OUBAGARANADIN, J. U. K.; MURTHY, Z.V.P. Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu (II) on a clay containing montmorillonite. **Applied Clay Science** 50, 409–413, 2010.

OZKAYA, B., Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, **Journal of Hazardous Materials** 129, 158-163, 2006.

PARIDA, S.K.; DASH, S.; PASTEL, S.; Mishra, B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface. **Bioresource Technology**, 99, 1503-1508, 2008.

PEREIRA, A. N.; BRETZ, J. S.; MAGALHÃES, F. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Engenharia Sanitária Ambiental** 13, No 3, 263-270, 2008.

PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de nióbio hidratado. **Quim. Nova** Vol. 32, No. 1, 7-11, 2009.

PINO, G. A. H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Rio de Janeiro. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica,** Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

PORPINO, K. K. P. Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*. **Dissertação de Mestrado em Química.** Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; COSTA, E. T. S.; ZULIANI, D. Q.; MOTTA, P. E. F.; MARTINS, R. S.; OLIVEIRA L. C. A. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Quim. Nova** Vol.32, No. 1, 99-105, 2009.

PRADO, P. F.; CUNHA C.; D.; LEITE S. G. F.; OLIVEIRA F. J. S. Remoção de óleo e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retortado. **Série Tecnologia ambiental**. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 2008.

PRADO, C. M. O. Caracterização Química e Mineralógica das Argilas Utilizadas na Produção de Cerâmica Vermelha no Estado de Sergipe. São Cristóvão. **Dissertação de Mestrado em Química.** Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2011.

QUISPE, N. B. P. Estudos de nanocompósitos de poli(tereftalato de butileno) reciclado e argila montmorilonita orgânicamente modificada. **Tese de Doutorado em Engenharia Química.** Universidade Estadual de Campinas- Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2007.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN O.; HASHIM R.; AHMAD A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials** 177, 70–80, 2010.
RANIERI, M. G. A. Caracterização tecnológica das argilas da cidade de Cunha para fins de cerâmica artística. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica.** Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá-Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de Íons Fosfato em Óxido de Nióbio Hidratado. **Quim. Nova** Vol. 32, No. 5, 1206-1211, 2009.

ROSSETTO, E.; BERALDIN, R.; PENHA F. G.; PERGHER, S. B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Quim. Nova** Vol. 32, No. 8, 2064-2067, 2009.

ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente *Araucaria angustifólia* como biossorvente. Porto Alegre. **Dissertação de Mestrado em Química.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Química. Porto Alegre, 2008.

SALEM, A; SENE, R. A. Removal of lead from solution by combination of natural zeolite– kaolin–bentonite as a new low-cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal** 174, 619– 628, 2011.

SANTOS, P.S. Tecnologia das argilas. Edgard Blucher, São Paulo, 1975.

SANTOS, A. D., Argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactante aplicadas na adsorção do azul de metileno e pnitrofenol em solução aquosa. **Dissertação de Mestrado em Química.** Universidade Estadual do Centro-Oeste, Unicentro-PR, Guarapuava, 2010.

SARTORI, R. A.; MORAIS, L. C., CONSOLIN-FILHO N.; MARQUES, D. D.; GESSNER,F. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. Quim. Nova, Vol. 34, No. 4, 584-588, 2011.

SCIASCIA, L.; LIVERI, M. L. T.; MERLI, Marcello. Kinetic and equilibrium studies for the adsorption of acid nucleic bases onto K10 montmorillonite. **Applied Clay Science** 53, 657–668, 2011.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; ANDRADE S. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Quim. Nova** Vol. 32, No. 8, 1989-1994, 2009.

SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (K_D) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. **Tese de Doutorado.** Escola Superior da Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 2004.

SURAJ, G.; IYER, C.S.P.; LALITHAMBIKA, M. Adsorption of cadmium and copper by modified Kaolinites. **Applied Clay Science** 13, 293–306, 1998.

SUBRAMANIAN, B.; GUPTA, G. Adsorption of trace elements from poultry litter by montmorillonite clay. Journal of Hazardous Materials B 128, 80–83, 2006.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de Chumbo, Cádmio e Prata em Óxido de Nióbio (V) Hidratado Preparado pelo Método da Precipitação em Solução Homogênea. **Quim. Nova** Vol. 34, No. 1, 101-105, 2011.

TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa no CENA/USP. **Quim. Nova** Vol. 28, No. 4, 732-738, 2005.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quim. Nova** Vol. 32, No. 3, 809-817, 2009.

TITO, G. A.; CHAVES L. H. G. Adsorção de Cromo (III) em Bentonita Natural. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia** 6, 291-305, 2009.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; ROSÁRIO, R. H.; NETO, J. O. M. Adsorção de Arsênio (V) pelo Compósito Magnético Hidrotalcita - óxido de ferro. **Quim. Nova** Vol. 34, No. 4, 561-567, 2011.

TORRES, R. F. Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura. Fortaleza. **Dissertação de Mestrado em Ciências Marinhas e Tropicais.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

TREVINO J. C. M.; COLES C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science** 23, 133–139, 2003.

UNUABONAH, E. I.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O.; OFOMAJA, A.E.. Adsorption of lead and cadmium íons from aqueous solutions by tripolyphosphateimpregnated Kaolinite clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 292, 202-211, 2007. UNUABONAH, E.I.; ADEBOWALE, K.O.; OLU-OWOLABI B.I.; YANG, L.Z.; KONG, L.X. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraboratemodified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies. **Hydrometallurgy** 93 1–9, 2008.

UNUABONAH, E. I.; OLU-OWOLABI, B. I.; FASUYI, E. I.; ADEBOWALE, K. O. Modeling of fixed-bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer– clay composite adsorbent. Journal of Hazardous Materials 179, 415–423, 2010.

USMAN, A. R. A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. **Geoderma** 144, 334–343, 2008.

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

WANG Y. H.; LIN S. H.; JUANG R. S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. Journal of Hazardous Materials B 102 291–302, 2003.

WU, P.; ZHANG, Q.; DAI, Y.; ZHU, N., DANG, Z.; LI, P.; WU, J.; WANG, X. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Camontmorillonite. **Geoderma** 164, 215–219, 2011.

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

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

ZHU, J.; COZZOLINO, V.; PIGNA, M.; HUANG, Q.; CAPORALE, A. G.; VIOLANTE, A. Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. **Chemosphere** 84, 484–489, 2011.