



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

HENRIQUE SANTANA DE CARVALHO NEVES

**REMOÇÃO DE ÍONS Cd (II) POR ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA EM
VERMICULITA**

Campinas-SP

2020

HENRIQUE SANTANA DE CARVALHO NEVES

**REMOÇÃO DE ÍONS Cd (II) POR ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA EM
VERMICULITA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Coorientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO
HENRIQUE SANTANA DE
CARVALHO NEVES E ORIENTADO
PELA PROFA. DRA. MELISSA
GURGEL ADEONATO VIEIRA.

Campinas-SP

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

N414r Neves, Henrique Santana de Carvalho, 1992-
Remoção de íons Cd (ii) por adsorção e troca iônica em vermiculita /
Henrique Santana de Carvalho Neves. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Coorientador: Reginaldo Guirardello.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Troca iônica. 3. Sodificação. 4. Vermiculita. 5. Cádmiu. I.
Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. II. Guirardello, Reginaldo, 1961-. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Removal of Cd (ii) ions by adsorption and ion exchange in vermiculite

Palavras-chave em inglês:

Adsorption
Ion exchange
Sodium treatment
Vermiculite
Cádmiu

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]
Vieira, Melissa Gurgel Adeodato
Marcelino Luiz Gimenes
Edson Antonio da Silva

Data de defesa: 15-12-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-1181-664>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1097025750242121>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Henrique Santana de Carvalho Neves aprovada em 15 de dezembro de 2021 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

DEQ/ UEM

Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

DEQ / UNIOESTE

*A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus queridos pais, Fred e Izabel, por todo apoio, amor e compreensão que me deram para seguir a carreira profissional e acadêmica de minha escolha. Juntamente com minha irmã, Gabriela, acompanharam todos os meus passos me proporcionando sempre condições espirituais e financeiras para atingir os méritos que conseguir. Não teria chegado onde cheguei sem vocês.

Agradeço à professora Melissa Gurgel Adeodato Vieira por ter aceitado ser minha orientadora, fornecendo todos os subsídios necessários para desenvolvimento dessa dissertação. Com os seus incentivos e paciência nos momentos em que eu me sentir limitado, conseguir finalizar esse trabalho com êxito e excelência. Agradeço ao professor Reginaldo Guirardello por sua coorientação na área de modelagem.

Aos pesquisadores do laboratório LEA/LEPA, que foram verdadeiros companheiros nessa jornada, sobretudo Talles, Giani e Tiago que sempre contribuíram construtivamente para os trabalhos do grupo de pesquisa com muita dedicação e experiencia. Ao LRAC pela colaboração com a análise de caracterização sendo sempre atenciosos com minhas dúvidas.

Aos meus companheiros de residência da república MJ, que com a sua diversidade, sempre trouxeram momentos de alegria e conhecimentos em várias áreas científicas, ajudando a me desenvolver pessoalmente e academicamente. Aos meus colegas de mestrado Zé, Larissa, Igor e Túlio, agradeço por ter seguido essa jornada junto com vocês sempre compartilhando conselhos, conhecimentos e, sobretudo, a companhia. Aos meus amigos que fiz durante a vida, morando em Brumado, Salvador, Aracaju e na Colômbia, sobretudo Gil, que é considerado um irmão para mim me apoiando em todos os meus projetos e vindo me visitar sempre que pode, de onde quer que ele esteja.

À Dolomil Industrial Ltda pela doação da argila Verde-lodo para este estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 (Processo 33003017034-P8), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Brasil (FAPESP) (Processos 2017/18236-1 e 2019/11353-8) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Proc. 406193/2018-5) pelo suporte financeiro concedido e apoio à realização do trabalho.

RESUMO

Com o grande desenvolvimento industrial e tecnológico nas últimas décadas, a poluição ambiental tem se tornado um problema cada vez mais preocupante. Nesse contexto, a contaminação por metais tóxicos destaca-se por gerar bioacumulação, se tornando um risco ao meio ambiente e à saúde pública. O cádmio é um dos poluentes mais tóxicos, mesmo em baixas concentrações, podendo se acumular no fígado e nos rins dos animais. Dentre as técnicas empregadas para atender as legislações ambientais cada vez mais restritas, a adsorção e a troca iônica se destacam por apresentar baixo custo de operação e permitir a possibilidade de recuperação do material adsorvente e dos metais adsorvidos. Diversos argilominerais apresentam boa afinidade com metais tóxicos e elevada área superficial. Este estudo visou avaliar o processo de adsorção e troca iônica do cádmio em vermiculita expandida e após tratamento com sódio, sistema selecionando em teste de afinidade adsorptiva, visando intensificar a capacidade de troca iônica do material argiloso. Para isso foram realizados estudos cinético, de equilíbrio e termodinâmico. No estudo cinético, o tempo de equilíbrio foi de 45 e 10 minutos para a vermiculita expandida e sodificada, respectivamente, em que a massa aplicada da última foi suficiente para total remoção em todas as concentrações iniciais estudadas. Os modelos de pseudosegunda ordem e de transferência de massa em filme externo obtiveram os melhores ajustes, que juntamente com o gráfico de difusão intrapartícula, indicaram que as duas etapas são controladoras da adsorção. No estudo de equilíbrio, foram obtidas isotermas a 25, 35 e 45 °C. Na temperatura ambiente a vermiculita expandida apresentou máxima capacidade de adsorção de 41,37 mgCd.g⁻¹ e a sodificada 53,93 mgCd.g⁻¹, representando uma melhora de 30,37% que pode ser até dobrada em temperaturas mais elevadas (45 °C). Os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Raduskevch foram ajustados aos dados experimentais, no qual o primeiro apresentou melhor ajuste fornecendo uma boa interpretação fenomenológica. Valores de grandezas termodinâmicas (ΔS , ΔH e ΔG) mostraram que o processo para as duas argilas é espontâneo, endotérmico e a natureza das ligações apresentam características de fisissorção e quimissorção para a faixa de temperatura estudada. Na avaliação da capacidade de troca catiônica, foi observado que 97% dos íons trocáveis da vermiculita expandida são Mg²⁺ e 98% da sodificada são Na⁺, tornando possível a avaliação dos dois sistemas como binário. O estudo cinético da troca iônica revelou que o sistema com vermiculita expandida apontou uma troca iônica estequiométrica e a sodificada desorveu apenas 72% do esperado teoricamente, fato explicado pela acidez da solução de tratamento com sódio (pH = 3) que levou à exposição de outros sítios. No equilíbrio de troca iônica, o modelo de Langmuir binário foi ajustado às isotermas da vermiculita expandida e o Langmuir-Freundlich binário às isotermas da vermiculita sodificada. Os modelos selecionados obtiveram bons ajustes para faixas estudadas. As caracterizações foram realizadas antes e após adsorção de Cd²⁺ nos materiais avaliados. As técnicas de difração de raios X (DRX), análise de grupos funcionais (FTIR) e as análises térmicas (TG, DTG e DTA) indicaram uma boa resistência química e ao calor. As micrografias (MEV), densidades aparente e real (porosimetria de Hg e picnometria a He) e a área específica superficial (BET) demonstraram que após cada tratamento ou contaminação o material argiloso sofre contração em sua estrutura. Todas as análises identificaram uma melhora na eficiência do adsorvente após o tratamento com sódio, viabilizando estudos posteriores com efluentes reais e industriais.

Palavras-chave: adsorção, troca iônica, sodificação, vermiculita, cádmio.

ABSTRACT

With the great industrial and technological development in recent decades, the environmental pollution has become an increasingly worrying problem. In this context, contamination by toxic metals stands out for generating bioaccumulation, becoming a risk to the environment and public health. Cadmium is one of the most toxic pollutants, even at low levels, and can accumulate in the liver and kidneys of animals. Among the techniques used to comply with the increasingly strict environmental legislation, adsorption and ion exchange stand out for presenting low operating costs and allowing the possibility of recovering the adsorbent material and the adsorbed metals. Several clay minerals have a good affinity for toxic metals and a high surface area. This study aimed to evaluate the process of adsorption and ion exchange of cadmium in expanded vermiculite and after treatment with sodium, a system identified in an adsorptive affinity test, to intensify the ion exchange capacity of the clay material. For this, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies were carried out. In the kinetic study, the equilibrium time was 45 and 10 minutes for expanded and sodified vermiculite, respectively, in which the applied mass of the latter was sufficient for total removal in all initial concentrations studied. The models of pseudo-second order and mass transfer in external film obtained the best adjustments, which together with the inter-particle diffusion graph, indicated as two stages are adsorption controllers. In the equilibrium study, isotherms were obtained at 25, 35 and 45 °C. At room temperature, the expanded vermiculite had a maximum adsorption capacity of 41.37 mgCd.g⁻¹ and the sodified 53.93 mgCd.g⁻¹, representing an improvement of 30.37% that can even be doubled at higher temperatures (45 °C). The Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Dubinin-Raduskevch models were adjusted to the experimental data, where the first presented a better fit for a good phenomenological interpretation. Values of thermodynamic quantities (ΔS , ΔH and ΔG) suggested that the process for the two clays is spontaneous, endothermic and the nature of the bonds present characteristics of physisorption and chemisorption for the studied temperature range. In the assessment of the cation exchange capacity, it was observed that 97% of the exchangeable ions in the expanded vermiculite are Mg²⁺ and 98% of the sodified are Na⁺, making it possible to evaluate the two systems as binary. The kinetic study of ion exchange revealed that the system with expanded vermiculite pointed to a stoichiometric ion exchange and the sodified ion desorbed only 72% of the expected theoretically, a fact explained by the acidity of the sodium treatment solution (pH = 3) which led to the exposure of others sites. About ion exchange equilibrium, the Langmuir binary model and the Langmuir-Freundlich binary model were adjusted to the isotherms of expanded vermiculite and sodium treated, respectively. The selected models obtained good fits for the studied ranges. The characterizations were carried out before and after cadmium adsorption in the studied materials. The techniques of X-ray diffraction (XRD), the analysis of functional groups (FTIR) and the thermal analyzes (TG, DTG and DTA) indicated a good chemical and heat resistance. The micrographs (SEM), apparent and true densities (Hg porosimetry and He pycnometry) and surface area (BET) demonstrate that after each treatment or contamination the clay material undergoes contraction in its structure. All analyzes identified an improvement in the efficiency of the adsorbent after treatment with sodium, enabling further studies with real and industrial effluents.

Keywords: adsorption, ion exchange, sodification, vermiculite, cadmium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática das etapas do processo de adsorção	27
Figura 3.2 – Tipos de isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.	33
Figura 3.3 – Etapas de transferência de massa do mecanismo de troca iônica.	37
Figura 3.4 – Representação esquemática das isotermas de troca iônica	38
Figura 4.1 – Esquema representativo das etapas realizadas no presente estudo.	49
Figura 5.1 – Diagrama de especiação metálica do Níquel.	57
Figura 5.2 – Diagrama de especiação metálica do Cádmio.....	58
Figura 5.3 – Diagrama de especiação metálica do Zinco.....	58
Figura 5.4 – Diagrama de especiação metálica do Cobre.....	58
Figura 5.5 – Evolução do pH da solução de Níquel no teste de afinidade.	60
Figura 5.6 – Evolução do pH da solução de Cádmio no teste de afinidade.	60
Figura 5.7 – Evolução do pH da solução de Zinco no teste de afinidade.....	61
Figura 5.8 – Evolução do pH da solução de Cobre no teste de afinidade.	61
Figura 5.9 – Perfil do potencial zeta da vermiculita expandida.	62
Figura 5.10 – Perfil do potencial zeta da vermiculita sodificada.	63
Figura 5.11 – Cinética de adsorção de Cd^{2+} em: (a) vermiculita expandida, e (b) vermiculita sodificada.....	65
Figura 5.12 – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 1 mmol.L^{-1} com vermiculita expandida.....	66
Figura 5.13 – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 1 mmol.L^{-1} com vermiculita sodificada.	67
Figura 5.14 – Experimentos de equilíbrio adsortivo utilizando a vermiculita expandida (a) e sodificada (b).	73
Figura 5.15 – Ajustes dos modelos de equilíbrio monocomponente de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich para as isotermas com Ver a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), VNa a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b), Ver a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c), VNa a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d), Ver a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (e) e VNa a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (f).	74
Figura 5.16 – Ajuste da equação de Van't Hoff para obtenção de grandezas termodinâmicas para os sistemas Cd^{2+} com Ver (a) e Cd^{2+} com VNa (b)	79
Figura 5.17 – Quantidade removida em função da temperatura na adsorção do Cd^{2+} por vermiculita expandida e sodificada.	81
Figura 5.18. Massa de adsorvente necessária (W) para remoção de diferentes percentuais de Cd^{2+} de um efluente com 1 mmolCd.L^{-1} . (a) Vermiculita expandida <i>in natura</i> ; (b) Vermiculita sodificada.....	83
Figura 5.19 – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 1 mmol/L de Cd^{2+} com vermiculita expandida.....	85
Figura 5.20 – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 1 mmol/L de Cd^{2+} com vermiculita sodificada.....	86
Figura 5.21 – Ajuste do modelo Langmuir binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Mg^{2+} em vermiculita expandida a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pH 6.	88
Figura 5.22 – Ajuste do modelo Langmuir-Freundlich binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Na^{2+} em vermiculita sodificada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pH 6.	90
Figura 5.23. Espectros de difração de raios X para os adsorventes aplicados antes do processo adsortivo. (a) Vermiculita expandida; (b) Vermiculita sodificada.	92

Figura 5.24. Espectros de difração de raios X para os adsorventes contaminados com Cd^{2+} . (a) Vermiculita expandida; (b) Vermiculita sodificada.	93
Figura 5.25. Micrografias de vermiculita expandida. Ampliações: (a) 50x; (b) 150x; (c) 2500x; (d) 150x (região da superfície lamelar).	94
Figura 5.26. Micrografias da vermiculita contaminada com Cd^{2+} . Ampliações: (a) 50x; (b) 150x; (c) 2500x; (d) 1000x (região da superfície lamelar com mapeamento do cádmio representado em vermelho).	95
Figura 5.27. Micrografias da vermiculita sodificada. Ampliações: (a) 50x; (b) 400x; (c) 2500x; (d) 1000x (região da superfície lamelar com mapeamento do sódio representado em azul).	96
Figura 5.28. Micrografias da vermiculita sodificada contaminada com Cd^{2+} . Ampliações: (a) 50x; (b) 400x; (c) 2500x; (d) 1000x (região da superfície lamelar com mapeamento do cádmio e do sódio representados em vermelho e azul, respectivamente).	97
Figura 5.29 – (a) Vermiculita expandida <i>in natura</i> (Ver) e (b) Vermiculita sodificada (VNa).	98
Figura 5.30. Espectro na região do infravermelho (FT-IR) da vermiculita expandida. .	99
Figura 5.31. Espectro na região do infravermelho (FT-IR) da vermiculita sodificada.	100
Figura 5.32. Espectro na região do infravermelho (FT-IR) da vermiculita <i>in natura</i> contaminada com Cd^{2+}	100
Figura 5.33. Espectro na região do infravermelho (FT-IR) da vermiculita sodificada contaminada com Cd^{2+}	101
Figura 5.34. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 na vermiculita expandida antes (Ver) e após contaminação com Cd^{2+} (Ver+Cd).....	104
Figura 5.35. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 na vermiculita sodificada antes (VNa) e após contaminação com Cd^{2+} (VNa+Cd).....	104
Figura 5.36. Análises termogravimétricas da vermiculita expandida.	105
Figura 5.37. Análises termogravimétricas da vermiculita expandida pós-adsorção. ...	106
Figura 5.38. Análises termogravimétricas da vermiculita sodificada.	106
Figura 5.39. Análises termogravimétricas da vermiculita sodificada pós-adsorção. ...	106
Figura 1A – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) Boyd (d) para cinética de 1,5 mmol/L com vermiculita expandida.	123
Figura 1B – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 2 mmol/L com vermiculita expandida.	124
Figura 1C – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 1,5 mmol/L com vermiculita sodificada.	125
Figura 1D – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 2 mmol/L com vermiculita sodificada.	126
Figura 2A – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 1,5 mmol/L com vermiculita expandida.....	127
Figura 2B – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 2 mmol/L com vermiculita expandida.....	128
Figura 2C – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 1,5 mmol/L com vermiculita sodificada.....	128
Figura 2D – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 2 mmol/L com vermiculita sodificada.....	129

Figura 3A – Ajuste do modelo Langmuir binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Mg^{2+} em vermiculita expandida a 35 °C e pH 6.	130
Figura 3B – Ajuste do modelo Langmuir binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Mg^{2+} em vermiculita expandida a 45 °C e pH 6.	131
Figura 3C – Ajuste do modelo Langmuir-Fraundlich binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Na^{2+} em vermiculita sodificada a 35 °C e pH 6.	131
Figura 3D – Ajuste do modelo Langmuir-Fraundlich binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Na^{2+} em vermiculita sodificada a 45 °C e pH 6.	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Padrões de lançamento de efluente para os diversos metais pesados.	19
Tabela 2.1 – Principais tipos de argila e suas aplicações.	24
Tabela 2.2 – Composição química das principais argilas com aplicação industrial.	25
Tabela 3.3 – Alguns modelos de ajuste ao equilíbrio binário de troca iônica.	42
Tabela 3.4 – Resultados de estudos de adsorção e de troca iônica de íons Cd(II) em adsorventes convencionais e alternativos.	47
Tabela 4.1 – Análises da caracterização da Vermiculita.	53
Tabela 5.1 – Resultados do teste de afinidade em percentual removido e quantidade adsorvida (q).	59
Tabela 5.2 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de modelos cinéticos de adsorção monocomponente para os ensaios com vermiculita expandida em diversas concentrações iniciais.	69
Tabela 5.3 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de modelos cinéticos de adsorção monocomponente para os ensaios com vermiculita sodificada em diversas concentrações iniciais.	70
Tabela 5.4 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos de equilíbrio monocomponente da vermiculita expandida para diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C).	75
Tabela 5.5 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos de equilíbrio monocomponente da vermiculita sodificada para diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C).	76
Tabela 5.6 – Grandezas termodinâmicas obtidas da lei de Henry aplicada a isotermas de adsorção de Cd ²⁺ em vermiculita expandida (Ver).	80
Tabela 5.7 – Grandezas termodinâmicas obtidas da lei de Henry aplicada a isotermas de adsorção de Cd ²⁺ em vermiculita sodificada (VNa).	80
Tabela 5.8 – Valores de ΔH e ΔS encontrados na literatura para adsorção de íons Cd ²⁺ em diversos adsorventes convencionais e não-convencionais.	82
Tabela 5.9 – Capacidade de troca catiônica (CTC) e capacidade de cada metal trocável da vermiculita expandida sodificada.	84
Tabela 5.10 – Percentual teórico da troca iônica durante o equilíbrio dos experimentos cinéticos.	87
Tabela 5.11 – Parâmetros ajustados do modelo de Langmuir binário aos dados experimentais de equilíbrio da troca iônica de Cd ²⁺ com Mg ²⁺ em vermiculita expandida.	89
Tabela 5.12 – Parâmetros ajustados do modelo de Langmuir-Freundlich binário aos dados experimentais de equilíbrio da troca iônica de Cd ²⁺ com Na ⁺ em vermiculita sodificada.	91
Tabela 5.13 – Percentual atômico dos elementos detectados por EDX para as amostras de vermiculita expandida e sodificada, antes a após a contaminação com Cd ²⁺	98
Tabela 5.14 – Relação entre os grupos funcionais e os principais picos encontrados no espectro da análise de FT-IR para os adsorventes antes a após adsorção (MARCOS e RODRÍGUEZ, 2014).	102
Tabela 5.15 – Densidades e porosidades obtidas dos adsorventes antes e após a contaminação, obtida pelas técnicas de porosimetria de mercúrio e picnometria de gás hélio.	102
Tabela 5.16 – Valores estimados da área superficial, volume de micro e mesoporos dos adsorventes pré e pós-adsorção, obtidos pelo método de BET.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC_c : critério de Akaike corrigido

B : coeficiente da reta (constante de Boyd), em $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

BET: método de fisissorção de N_2 de Brunauer, Emmet e Teller

BJH: Barrett-Joyner-Halenda

B_t : função matemática de F do modelo de Boyd

$C(t)$: concentração do adsorbato na fase fluida em um tempo t , em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

C^* : concentração do adsorbato na camada fluida em equilíbrio com a superfície do adsorvente, em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

C : constante relacionada à resistência no filme externo do modelo de difusão intrapartícula, em $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

C_0 : concentração inicial do adsorbato na fase fluida, em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

C_{Na^+} : concentração de Na^+ em solução, deslocado pelo NH_4^+ , na determinação do CTC, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

$C_{e,i}$: concentração do adsorbato (i) na fase líquida em equilíbrio, em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

C_t : concentração equivalente total de íons em solução, em $\text{Eq} \cdot \text{m}^{-3}$

CTC: capacidade de troca catiônica, em $\text{mEq} \cdot (100\text{g de argila})^{-1}$

D_i : coeficiente de difusão efetiva (modelo de Boyd), em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

DMR: desvio médio relativo

D-R: Modelo de Dubinin Radushkevich

DRX: difração de raios X

DSC: calorimetria exploratória diferencial

E : energia livre de sorção, em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

EDS: espectroscopia de energia dispersiva de raios X

f_{Na^+} : fator de conversão para equivalentes do íon saturado, $23\text{g} \cdot \text{Eq}^{-1}$ para o sódio

F : fração de sítios ativos ocupados em um tempo qualquer

FEQ: Faculdade de Engenharia Química

F_{obj} : função objetivo para o ajuste dos modelos de equilíbrio de troca iônica

FTIR: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

K : constante de Henry

K' : constante empírica de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção
 k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem em min^{-1}
 k_2 : constante de taxa de adsorção de pseudossegunda ordem em $\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$
 K_d : coeficiente de difusão intrapartícula em $\text{mmol.g}^{-1}(\text{min}^{1/2})^{-1}$
 K_i : expoente empírico do modelo de Langmuir-Freundlich, onde i é o íon relacionado
 K_L : constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção, em L.mmol^{-1}
 K_{RP} : constante empírica de Redlich-Peterson
 K_{TM} : é o coeficiente de transferência de massa no filme externo, em min^{-1}
 m : massa de adsorvente utilizada no ensaio, em g
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
 n : constante empírica de Freundlich relacionada com a heterogeneidade dos sítios
 N : é o número total de pontos coletados em um mesmo experimento;
 p : é o número de parâmetros ajustáveis no modelo proposto;
 pH_{ZPC} : potencial zeta
 q : quantidade adsorvida, em mmol.g^{-1}
 q_0 : concentração do adsorbato em um tempo infinito, em mmol.g^{-1}
 $q_{Cd,i}^{calc}$: capacidade de adsorção de Cd^{2+} calculada pelo modelo no ponto i , em mmol.g^{-1}
 $q_{Cd,i}^{exp}$: capacidade de adsorção do Cd^{2+} experimental no ponto i , em mmol.g^{-1}
 $q_{ML,i}^{calc}$: concentração em fase sólida do metal leve (ML = Mg ou Na) calculada pelo modelo no ponto i , em mmol.g^{-1}
 $q_{ML,i}^{exp}$: concentração em fase sólida do metal leve (ML = Mg ou Na) experimental no ponto i , em mmol.g^{-1}
 $q_{e,i}$: quantidade de adsorbato (i) retido no sólido no equilíbrio, em mmol.g^{-1}
 $\overline{q_{exp}}$: média das capacidades de adsorção de um mesmo experimento, em mmol.g^{-1} ;
 q_{max} : capacidade máxima de adsorção, em mmol.g^{-1}
 q_{max} : quantidade máxima soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, $\text{mmol}_{\text{metal}}.(\text{g}_{\text{adsorvente}})^{-1}$
 q_i : capacidade equivalente total na fase sólida, em Eq.g^{-1}
 q_i : quantidade de adsorbato retido no tempo t em mmol.g^{-1}
 R : constante dos gases ideais, em $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 r : diâmetro médio das partículas, em cm
 R^2 : coeficiente de determinação
 R_L : fator de separação de Langmuir

T : temperatura em K

TG: termogravimetria

TMFE: modelo de Transferência de Massa em Filme Externo

V : volume de solução, em L

V_{ads} : volume de gás adsorvido, pelo método BET, até a pressão relativa (P/P_0) indicada nos parênteses, em $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$V_{\text{NH}_4^+}$: volume utilizado de solução de acetato de amônio $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, na determinação do CTC, em mL

Ver: vermiculita expandida

Ver+Cd: vermiculita expandida contaminada com cádmio

V_{mes} : volume de mesoporos, em $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

V_{mic} : volume de microporos, em $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

VNa: vermiculita tratada com sódio

VNa+Cd: vermiculita tratada com sódio e, posteriormente, contaminada com cádmio

z_i : carga do íon i envolvido na troca iônica

α_{RP} : constante empírica de Redlich-Peterson

β : constante associada à energia livre de sorção (E), em $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$

β_{RP} : constante empírica de Redlich-Peterson

ΔG : variação da energia de Gibbs, em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔH : variação de entalpia, em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔS : variação da entropia, em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ε : potencial de Polanyi

ε_p : porosidade da partícula

$\rho_{aparente}$: densidade aparente obtida pela porosimetria de mercúrio

ρ_{real} : densidade real obtida pela picnometria de gás hélio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Adsorventes	23
3.2. Argilas e argilominerais.....	23
3.3. Vermiculita	26
3.4. Adsorção	26
3.5. Troca iônica	28
3.6. Modelos da cinética adsortiva.....	29
3.6.1. <i>Modelo de pseudoprimeira ordem</i>	29
3.6.2. <i>Modelo de psseudossegunda ordem</i>	29
3.6.3. <i>Modelo de difusão intrapartícula</i>	30
3.6.4. <i>Modelo de Boyd</i>	30
3.6.5. <i>Modelo de difusão em filme externo</i>	31
3.7. Modelos de isothermas de equilíbrio adsortivo	32
3.7.1. <i>Isoterma de Langmuir</i>	34
3.7.2. <i>Isoterma de Freudlich</i>	35
3.7.3. <i>Isoterma de Dubinin-Radushkevich</i>	35
3.7.4. <i>Isoterma de Redlich-Peterson</i>	36
3.8. Estudo do mecanismo de troca iônica.....	36
3.8.1. <i>Modelagem de isothermas de troca-iônica</i>	39
3.9. Estudo termodinâmico	43
3.10. Estudos de adsorção e de troca iônica de cádmio	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1. Materiais e equipamentos utilizados na pesquisa	48

4.2.	Especiação metálica	49
4.3.	Preparo dos adsorventes <i>in natura</i> e sodificado	50
4.4.	Testes de afinidade.....	50
4.5.	Ensaio de adsorção	51
4.5.1.	<i>Estudo cinético</i>	51
4.5.2.	<i>Estudo de equilíbrio</i>	52
4.6.	Caracterização pré e pós-processo adsorvivo	52
4.6.1.	<i>Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e quantidade íons trocáveis</i>	54
4.6.2.	<i>Determinação do potencial zeta (pH_{ZPC})</i>	54
4.7.	Tratamento estatístico dos ajustes dos modelos	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1.	Especiação metálica	57
5.2.	Testes de afinidade.....	59
5.3.	Determinação do potencial zeta (pH _{ZPC}).....	62
5.4.	Estudo do processo adsorvivo	63
5.4.1.	<i>Cinética de adsorção</i>	64
5.4.2.	<i>Isotermas de adsorção</i>	72
5.4.3.	<i>Termodinâmica do processo</i>	78
5.4.4.	<i>Projeto simplificado de adsorção em batelada</i>	82
5.5.	Estudo do processo de troca iônica.....	83
5.5.1.	<i>Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)</i>	83
5.5.2.	<i>Avaliação da cinética de troca-iônica</i>	84
5.5.3.	<i>Avaliação do equilíbrio de troca-iônica</i>	87
5.6.	Caracterização antes e após processo adsorvivo.....	92
5.6.1.	<i>Cristalinidade</i>	92
5.6.2.	<i>Análise morfológica</i>	93

5.6.3. <i>Investigação dos grupos funcionais</i>	99
5.6.4. <i>Análise da porosidade e área superficial</i>	102
5.6.5. <i>Análise termogravimétrica</i>	105
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	108
6.1. Conclusões	108
6.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	110
7. REFERÊNCIAS	111
APÊNDICE I.....	1123
APÊNDICE II.....	127
APÊNDICE III	130

1. INTRODUÇÃO

Após a revolução industrial no século XX, a geração de resíduos tem se tornado um problema grave alcançando hoje dimensões globais. A água é um dos mais importantes recursos afetados, que apesar da abundância, apenas 0,5% da água do planeta está disponível para sua exploração direta. O rápido desenvolvimento industrial e a criação de novas tecnologias têm tornado os corpos hídricos cada vez mais contaminados para uso humano e do meio ambiente (AHMARUZZAMAN, 2011).

Os contaminantes podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos. O último é representado principalmente pelos metais tóxicos. Diversas são as formas de descarte e contaminação de efluentes por esses metais como: descarte de lodos de estações de tratamento de esgoto (ETE), baterias, couro, tintas, fertilizantes, pesticidas, resíduos municipais, resíduos de minas e de indústrias de processamento de ligas metálicas. Uma grande variedade de resíduos industriais e urbanos contem estes contaminantes que podem afetar de maneira irreversível os ecossistemas (PARK *et al.*, 2019; WADHAWAN *et al.*, 2020).

Os principais metais lançados por essas indústrias são: cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco, os quais podem causar doenças graves, como câncer, mesmo em concentrações baixíssimas. Estes micropoluentes podem ser bioacumulados, ou seja, acumulam-se em toda a cadeia alimentar causando sérios riscos à saúde humana (DA'NA, 2017). No último século, a bioacumulação tem se tornado um grave problema ambiental devido a grandes emissões de metais em corpos hídricos ou diretamente no solo, como ocorre nos lixões. Alguns desses metais, como o Cu e o Zn, podem ser essenciais para o metabolismo de vários organismos vivos, no entanto se tornam tóxicos em níveis excessivos. Já outros, como o Cd e o Hg, são tóxicos mesmo em baixíssimas concentrações diminuindo a taxa de reprodução e crescimento de diversos organismos aquáticos. De fato, a bioacumulação ocorre geralmente pela facilidade de várias espécies de plantas subaquáticas acumularem esses metais provenientes dos sedimentos contaminados, além de micro-organismos presentes nos biofilmes e no plâncton absorverem facilmente esses íons dissolvidos. Contudo, os animais que se alimentam dessas plantas e do plâncton, assim como todos os indivíduos dessa cadeia alimentar terão uma concentração de metais pesados em seus tecidos muito maior que a

concentração do meio, caracterizando a bioacumulação (GENG *et al.*, 2019; BORISOVA *et al.*, 2016).

A Resolução Nº 430 do CONAMA de 2011 delimita os padrões de lançamento desses efluentes industriais no Brasil, onde as empresas infratoras estão sujeitas à multa. A Tabela 1.1 apresenta as concentrações máximas permitidas dos principais metais tóxicos em efluentes lançados.

Tabela 1.1 – Padrões de lançamento de efluente para os diversos metais pesados.

Metal	Hg²⁺	Cr⁶⁺	Ag⁺	Cd²⁺	Pb²⁺	Cu²⁺	Cr³⁺	Ni²⁺	Zn²⁺
Padrão (mg.L⁻¹)	0,01	0,1	0,1	0,2	0,5	1	1	2	5

Fonte: CONAMA, 2011.

Dentre os metais tóxicos supracitados, destaca-se o cádmio, que apresenta elevada toxicidade mesmo em baixíssimas concentrações (0,003-0,005 mg.L⁻¹), onde esse padrão é maior apenas que o Hg²⁺ segundo a Organização Mundial da Saúde e outras legislações pelo mundo (UDDIN, 2017). A sua toxicidade está relacionada com sua capacidade de acumular no corpo humano, principalmente no fígado e nos rins podendo gerar danos diversos e irreversíveis a esses órgãos devido ao longo tempo que o corpo leva para eliminá-lo. Além disso, é considerado cancerígeno e pode causar fibrose pulmonar, dispneia, doença pulmonar crônica e degeneração testicular (AHMARUZZAMAN, 2011).

Efluentes contendo este metal podem ser gerados por indústrias de galvanoplastia, tintas, resíduos de bateria, lixo eletrônico, combustão de carvão e produção e uso de fertilizantes fosfatados (UDDIN, 2017). Na cidade de Limeira (SP), na região da grande Campinas, localiza-se maior polo de produção de bijuterias da América Latina, em que é comum a aplicação do processo de galvanoplastia. Portanto, é de grande relevância ambiental o estudo de processos mais efetivos e de baixo custo para a remoção desses metais nessa região (LACORTE *et al.*, 2013). Como observado na Tabela 1.1, o cádmio apresenta um dos mais baixos padrões de lançamento, necessitando de técnicas de tratamento que produzam água com o mais elevado nível de pureza.

Diversas técnicas vêm sendo empregadas com o objetivo de atender às legislações ambientais, que têm se tornado cada vez mais restritas. Tratamentos

tradicionais são aplicados juntamente com tecnologias modernas de refino com o intuito de obter uma maior remoção dos metais tóxicos e outros materiais dissolvidos, além de reduzir o custo do tratamento desse tipo de efluente. Os métodos que são mais comumente utilizados na remoção de metais tóxicos são os tratamentos químicos convencionais como coagulação/floculação, precipitação química e flotação; os métodos remoção com membranas como osmose reversa e ultrafiltração; e técnicas que envolvem a transferência de fase dos íons como adsorção e troca iônica. Muitas dessas técnicas apresentam elevado custo de operação e podem não apresentar a eficiência desejada, ou como no caso da precipitação, necessitar de grande quantidade de produtos químicos que podem contaminar o meio ambiente caso não sejam bem aplicadas (DA'NA, 2017; BOAMAH *et al.*, 2015).

A técnica de adsorção tem atraído interesse do setor industrial devido ao seu baixo custo, elevada eficiência e à sua simplicidade operacional. Além disso, diversos materiais tem o potencial de serem aplicados, a depender de sua afinidade com o poluente que se deseja remover (DA'NA, 2017; FU e WANG, 2011). Na literatura científica brasileira, destaca-se o estudo com argilominerais, por existirem em abundância, e apresentarem um elevado potencial de remoção de íons metálicos, óleos, corantes, dentre outros (SNELWAR; SCALABRIN, 2009). Diversas modificações químicas e físicas foram reportadas em argilominerais melhorando sua capacidade adsorptiva (DA'NA, 2017; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Os estudos dos processos adsorptivos desses materiais geralmente consiste em realizar experimentos cinéticos e de equilíbrio, em sistema estático ou dinâmico, e posteriormente avaliar diversos parâmetros obtidos a partir do ajuste de modelos teóricos e/ou empíricos. Grande parte da literatura dessa área utiliza modelos muito simples para explicar sistemas complexos. Cantuaria *et al.* (2014) utilizaram o modelo teórico de equilíbrio Langmuir para explicar a adsorção de prata em argila bentonita tipo Verde-lodo e Galindo *et al.* (2013) aplicaram o modelo cinético de pseudosegunda ordem para a adsorção de chumbo e cádmio em argila bentonita tipo Fluidgel. Esses modelos são amplamente aplicados em artigos de adsorção com matrizes complexas, no entanto, eles não consideram os efeitos dos íons trocáveis existentes no adsorvente. Um dos objetivos do presente trabalho consiste em implementar um modelo de troca-iônica em um sistema com vermiculita expandida ou sodificada com cádmio, de forma que o

mecanismo seja descrito com mais precisão (KEBABI *et al.*, 2017; SIROUX *et al.*, 2018).

No laboratório LEPA/LEA da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, estudos adsorptivos em sistema estático e dinâmico foram realizados aplicando argilominerais para remoção de metais tóxicos, como: adsorção de zinco com argila bentonita tipo Fluidgel com modificações químicas e térmicas (ALMEIDA NETO, VIEIRA e SILVA, 2014); argila bentonita tipo Bofe para remoção de níquel (VIEIRA *et al.*, 2016); tratamento da argila bentonita tipo Bofe calcinada com sódio para remoção de cobre (SOEIRO *et al.*, 2017); e adsorção competitiva de zinco e cobre em vermiculita expandida (FREITAS, ALMEIDA e VIEIRA, 2017). Neste trabalho investigou-se o processo de adsorção e de troca iônica de íons cádmio com vermiculita, com e sem tratamento químico, definidos em um teste de afinidade adsorptiva. Portanto, este trabalho visa ao melhor entendimento dos mecanismos de adsorção e troca iônica de Cd^{2+} por um adsorvente alternativo, eficiente e de baixo custo como a vermiculita. Além disso, é proposto um tratamento químico com sódio no adsorvente para avaliar uma possível melhoria na sua eficiência de remoção de Cd^{2+} .

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar o processo de remoção de íons Cd(II) por adsorção e troca iônica em vermiculita expandida com e sem tratamento químico com sódio. Esta dissertação tem os seguintes objetivos específicos em etapas sequenciais para caracterizar o sistema, sendo essas:

- Estudo da especiação metálica dos íons tóxicos Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} pelos programas Hydra e Medusa;
- Realização de testes de afinidade adsorptiva com diversas soluções de metais tóxicos (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) e materiais adsorventes (argilas bentonitas Bofe, Verde-lodo, Fluidgel e Vermiculita expandida);
- Sodificação da Vermiculita expandida para comparação do comportamento do material *in natura* e sodificado;
- Estudo cinético do processo de adsorção de Cd^{2+} em vermiculita expandida *in natura* e sodificada, e modelagem matemática;
- Obtenção de isotermas de adsorção em sistema batelada a diferentes temperaturas e modelagem matemática;
- Estudo termodinâmico com a Vermiculita *in natura* e sodificada;
- Estudos cinéticos e de equilíbrio da troca-iônica de Cd^{2+} com os íons trocáveis presente na Vermiculita expandida *in natura* e sodificada, e modelagem matemática;
- Caracterização dos adsorventes antes e após a adsorção de Cd(II).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos envolvidos na literatura sobre o processo de remoção, por adsorção e troca iônica, de metais tóxicos por argilominerais, com ênfase na vermiculita. Destaca-se a problemática ambiental da emissão de Cd^{2+} em corpos hídricos e os principais estudos reportados na literatura sobre a adsorção desse metal tóxico.

3.1. Adsorventes

Segundo Burakov (2018), diversos materiais vêm sendo utilizados na adsorção, podendo ter origem mineral, orgânica ou biológica. Dentre os principais exemplos utilizados estão o carvão ativado, zeólitas, subprodutos industriais, resíduos sólidos da agricultura, biomassa, materiais poliméricos e argilominerais. Nos últimos 20 anos, os nanomateriais como nanotubos de carbono e grafeno também vem sendo utilizados no refino de águas residuárias.

As propriedades de determinadas argilas são comparáveis com a de zeólitas para remoção de metais tóxicos. Por exemplo, a bentonita, um dos três principais grupos das argilas (caulinitas, esmectitas ou bentonitas, mica), apresenta elevado potencial de troca iônica, elevada seletividade e regenerabilidade. Muitos tipos de argilas apresentam ótimas propriedades para aplicação em colunas industriais de adsorção, como: alta área superficial, plasticidade, alto potencial zeta, propriedades de troca catiônica, resistência mecânica e química (ASÇI *et al.*, 2007).

3.2. Argilas e argilominerais

O termo argila, apesar de poder apresentar diferentes definições a depender do ramo científico, geralmente são partículas do solo que quando umedecidos apresentam certa plasticidade. Diversos tipos de minerais podem existir na sua composição como: quartzo, feldspato, silicatos lamelares de magnésio e alumínio (filossilicatos), carbonatos, óxidos metálicos; e podendo possuir até matéria orgânica incorporada em sua estrutura (TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009). São rochas sedimentares originadas da modificação dos silicatos de alumínio por agentes naturais do intemperismo, se apresentando em abundância no solo e possuindo grande importância devido a sua elevada atividade química (DANA, 1986).

A classificação das argilas geralmente está relacionada com as aplicações desses materiais, que dependem das suas propriedades físico-químicas, como: composição química e mineralógica, distribuição granulométrica das partículas, teor de cátions trocáveis e de sais solúveis, natureza e teor da matéria orgânica, textura da partícula, silificação, etc (GRIM, 1953). Devido à variedade dessas propriedades nas argilas, sua classificação é uma tarefa complexa, pois cada argila apresenta uma característica própria. Segundo Harvey & Murray (2006) as principais classificações de argilas estão apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Principais tipos de argila e suas aplicações.

Argila	Características	Composição	Aplicação
Bentonita	Granulação muito fina, podendo ser sódica ou cálcica, com brilho semelhante ao de pérolas	Minerais do grupo esmectita	Cosméticos, farmacêutica, agente espessante e gelificante, tratamento de efluentes
Bola	Elevada plasticidade, muito fina	Principalmente caulinita lamelar	Cerâmica branca fina (louças e porcelanas)
Comum	Granulometria fina, plasticidade em presença de água	silicatos de alumínio hidratado	Indústria cerâmica, tijolos, telhas, canalização, cimento Portland, tintas, etc
Terra fuller	Elevada área superficial, alto poder de adsorção, baixa plasticidade	Esmectitas ou palygorskita-sepiolita	Agente descorante, adsorvente, diluente de inseticidas e pesticidas
Caulim	Branca, partículas finas	Minerais do grupo caulim	Cerâmica branca, papel, borracha, catalisadores, zeolitas
Palygorskita e Sepiolita	Elevada área superficial e alta capacidade de adsorção, alta viscosidade	Silicatos hidratados de magnésio e ferro	Adesivos, transportadores agrícola, antiaglomerante, suporte de catalisadores, tintas
Refratárias	Resistência a altas temperaturas	Diversa, composto essencialmente por caulinita	Tijolos refratários e isolantes, utensílios domésticos

Fonte: Elaborado pelo autor a partir de Cogo (2011).

As argilas são formadas principalmente por argilominerais, que são partículas cristalinas com dimensões menores que 2 μm . A composição e o arranjo dos argilominerais, assim como materiais amorfos (Ex: matéria orgânica), conferem as

propriedades da argila. Existem cerca de 40 argilominerais que são compostos essencialmente por óxidos metálicos, principalmente por sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), além de óxido férrico (Fe₂O₃), de magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na₂O), potássio (K₂O), entre outros. Cada argilomineral apresenta uma composição de óxidos conforme a Tabela 2.2 e uma distribuição de cargas iônicas diferentes (MOORE; REINOLDS, 1997).

Tabela 2.2 – Composição química das principais argilas com aplicação industrial.

Mineral	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₂	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	H ₂ O ⁺	Total
Caulinita	46,90	37,40	0,65	-	0,27	0,29	0,84	0,14	0,18	-	12,95	99,92
Haloisita	44,75	36,94	0,31	-	-	0,11	0,60	-	-	2,53	14,89	100,13
Montmorilonita	51,14	19,76	0,83	-	3,22	1,62	0,11	0,04	-	14,81	7,99	99,52
Saponita	44,00	10,60	Traços	-	24,30	2,00	-	-	-	12,60	6,20	99,70
Clorita	23,68	25,20	-	-	26,96	0,28	-	-	-	-	11,70	99,52
Vermiculita	34,04	15,37	8,01	-	22,58	-	-	-	-	-	19,93	99,93
Sepiolita	54,83	0,28	0,45	-	24,51	0,55	0,03	0,35	-	8,18	10,74	99,92
Palygorskita	51,17	13,73	1,55	0,30	6,40	2,89	-	-	-	10,29	13,24	99,58
Atapulgita	55,03	10,24	3,53	-	10,49	-	0,47	-	-	9,73	10,13	99,62

Fonte: Grim (1953).

Na literatura foram encontrados diversos estudos de aplicações de materiais argilosos para remoção de metais tóxicos. Zacaroni *et al.* (2015) investigaram a aplicação de argila natural para remoção de cobre (II) da cachaça, atingido uma remoção (68,7%) menor que a do carvão ativado (98,3%), porém com uma cinética três vezes mais rápida. Segundo Liu *et al.* (2007), a vermiculita *in natura* provou ser um adsorvente potencial para remoção de chumbo (II), onde o pH afetou fortemente o processo. De acordo com Vijayaraghavan *et al.* (2015), o estudo da adsorção de um sistema quaternário (Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺) em vermiculita revelou uma severa competição entre os íons tóxicos pelos sítios ativos do material.

A modificação das argilas também pode elevar significativamente a sua capacidade de remoção. Bhattacharyya *et al.* (2006) estudaram a adsorção de íons ferro (III) por argila natural e com ativação ácida, elevando a capacidade adsorviva após este tratamento. Argila bentonita natural foi modificada quimicamente por ácido clorídrico, nítrico e fosfórico seguido de uma lavagem com hidróxido de sódio, aumentando a capacidade de remoção devido a abertura de novos poros no material (SHAWABKEH *et al.*, 2007). A vermiculita foi modificada por óxido de manganês para remoção de prata, elevando em cerca de 10 vezes a adsorção na superfície, por causa do aumento da carga negativa superficial (SARI; TUZEN, 2013).

3.3. Vermiculita

A vermiculita origina-se de rochas ígneas, podendo ser encontrada principalmente em locais com o relevo montanhoso. Existe em abundância no Brasil, com reserva no Piauí, Bahia, Goiás e Paraíba. Em 2007, a produção mundial de vermiculita foi de 510.000 toneladas de vermiculita, onde o Brasil é o 5º maior produtor mundial do mineral com 5% do valor total produzido (POTTER, 2007). Os principais usos da vermiculita estão relacionados com os setores da agricultura (alimentação animal, fertilizantes, pesticidas); construção civil (concreto isolante térmico e acústico); horticultura (germinador de semente); e indústria (filtração, dispersão, adsorvente, isolante térmico) (CURBELO, 2002).

Este mineral é um silicato pertencente à família das micas, contendo ferro, alumínio e calcário como principais substâncias da sua composição. Possui uma densidade baixa com partículas laminadas. Em diversas aplicações o processo de expansão é realizado, elevando sua área superficial. Aquecendo a vermiculita em temperaturas superiores a 150 °C, ela libera moléculas de água o que causa o aumento da distância das lâminas, expandindo o volume do material em até 20 vezes (MARTINS, 2000). Geralmente, apresentam como cátions trocáveis interlamelares o magnésio, sendo que a fórmula da sua célula unitária é:



3.4. Adsorção

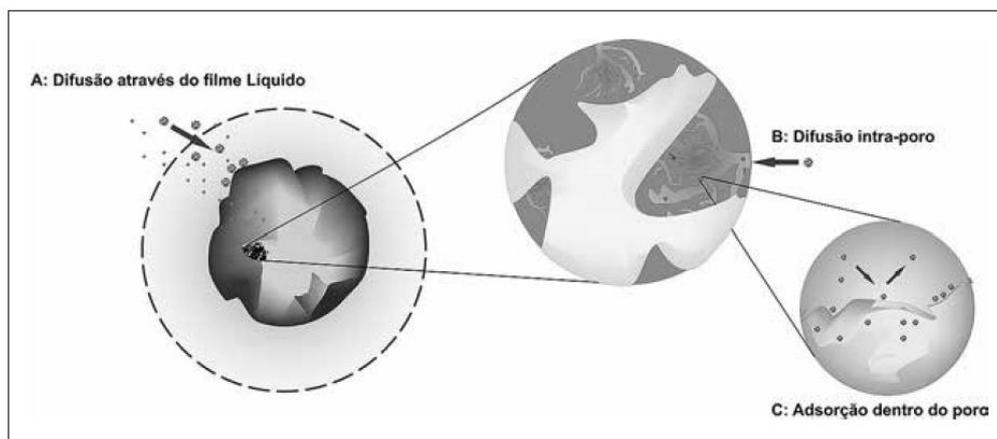
A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que ocorre de forma que é estabelecido um contato entre uma solução e um material adsorvente sólido por um tempo determinado. A concentração do composto presente no meio líquido é maior do

que na superfície do sólido, gerando uma força motriz para que a transferência ocorra. O processo de adsorção tem sido amplamente utilizado devido à elevada eficiência de remoção, baixo custo dos materiais adsorventes e flexibilidade de aplicação no projeto. (TREYBAL, 1955).

Para que esse processo ocorra, o adsorvente deve apresentar boa interação com o adsorbato, podendo ser de duas formas: adsorção química ou física. A adsorção química ou quimissorção ocorre de forma que o adsorbato reaja quimicamente com o adsorvente alterando a natureza química do mesmo. Já a adsorção física ou fisissorção ocorre devido a atrações intermoleculares eletrostáticas como as forças de Van der Waals. Geralmente a quimissorção é um processo irreversível devido as elevadas forças de interação, alterando a natureza química da superfície do adsorvente. A fisissorção apresenta uma natureza reversível, sendo mais amplamente utilizada nos processos industriais, pois permitem a recuperação do adsorvente e do adsorbato. Do ponto de vista termodinâmico, geralmente a quimissorção apresenta calor de reação acima de 20 kcal/mol e a fisissorção possui um calor abaixo de 10 kcal/mol envolvido no processo (RUTHVEN, 1984).

Em princípio o processo de adsorção ocorre em três diferentes etapas que podem apresentar a resistência controladora do processo ou ser instantânea. A primeira etapa (A) consiste na transferência de massa no filme externo ou camada limite exterior a partícula. A segunda (B) representa a difusão das moléculas no interior dos poros do material adsorvente. Por fim, as moléculas são adsorvidas na superfície interior dos poros (C). As etapas A, B e C estão representadas esquematicamente na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Representação esquemática das etapas do processo de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

3.5. Troca iônica

A troca iônica é um processo que opera de maneira similar a adsorção, no entanto, quimicamente ocorre uma dessorção simultânea de íons, na qual a carga liberada é equivalente a adsorvida. É um processo altamente reversível que apresenta uma cinética rápida. Tanto a adsorção quanto a troca iônica são processos que ocorrem na superfície do material, portanto são aplicados materiais com elevadas áreas superficiais em sua forma granular. Uma forma de classificar os trocadores está relacionada à carga superficial do trocador podendo apresentar grupos de caráter básico ou ácido, denominando trocadores aniônicos e catiônicos, respectivamente. Vale ressaltar que essa classificação depende do pH em que o material está submetido (WEBER JR *et al.*, 1985).

Esses processos apresentam um bom desempenho na remoção de diversos contaminantes, além disso, em diversos casos permitem a recuperação do adsorvente para sua reutilização e do adsorbato caso ele tenha um alto valor agregado. Todavia, apresenta como desvantagem a formação de novos resíduos caso a recuperação não seja desejada (WEBER JR, *et al.* 1985).

Os ensaios em escala laboratorial do processo de adsorção e de troca iônica são de extrema importância para se determinar a natureza dos diversos mecanismos que contribuem para a taxa global de transferência de massa, além de se obter diversos parâmetros necessários para aplicação em escala industrial. Uma etapa importante para avaliar o processo é o estudo cinético que consiste em avaliar o avanço da adsorção em função do tempo, contribuindo na determinação do mecanismo de remoção existente. O estudo do equilíbrio de adsorção objetiva descrever a relação do equilíbrio entre a concentração do adsorbato entre a fase sólida e fluida, representada por isotermas de adsorção. A partir desses dados pode-se determinar a máxima capacidade de adsorção e obter dados termodinâmicos a partir de isotermas em diversas temperaturas. O estudo em sistema dinâmico pode ser realizado em uma coluna de leito fixo por apresentar uma simples operação e possibilidade de ciclo de adsorção e dessorção para regeneração do efluente. O estudo em escala de bancada é, portanto, imprescindível para o projeto em escala industrial (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.6. Modelos da cinética adsotiva

A partir do ensaio cinético é possível descrever o comportamento da remoção do metal em função do tempo, determinando assim o tempo de operação em que a partícula deve permanecer em contato com o adsorvente, parâmetro importante para processos em batelada. A temperatura e o pH são variáveis com uma influência significativa no comportamento cinético, podendo ser otimizados no projeto. Diversos modelos cinéticos podem ser aplicados a depender do mecanismo de transferência de massa apresentado (RUTHVEN, 1984).

3.6.1. Modelo de pseudoprimeira ordem

Na maior parte dos estudos cinéticos os dados são melhores representados pelo modelo de pseudoprimeira ordem, na qual se considera a resistência à transferência de massa na superfície do sólido é um fator dominante (LAGERGREN, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Sendo que:

q_e : quantidade de adsorbato retido no sólido no equilíbrio em mmol.g^{-1} ;

q_t : quantidade de adsorbato retido no tempo t em mmol.g^{-1} ;

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem em min^{-1} .

3.6.2. Modelo de psseudossegunda ordem

Quando o mecanismo apresenta um comportamento de forças motrizes não lineares, é provável que o modelo de psseudossegunda ordem se ajuste melhor aos dados experimentais. Esse modelo é descrito pela Equação 3.2 (HO e McKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.2)$$

Sendo que:

k_2 : constante de taxa de adsorção de psseudossegunda ordem em $\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

3.6.3. Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula considera que a difusão superficial na partícula é instantânea, e, portanto, a transferência é governada pela difusão interna na partícula. Nesse modelo plota-se os dados da quantidade adsorvida (q) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$), de acordo com a equação 3.3 (WEBER; MORRIS, 1963).

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (3.3)$$

Em que:

K_d : coeficiente de difusão intrapartícula em $\text{mmol.g}^{-1}(\text{min}^{1/2})^{-1}$;

C : constante relacionada à resistência no filme externo, em mmol.g^{-1} .

O gráfico pode apresentar multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas são limitantes do processo. A espessura da camada limite externa pode ser estimada a partir do coeficiente linear do gráfico formado. No entanto, esse modelo tem como deficiência não levar em consideração parâmetros importantes como a porosidade e o diâmetro da partícula

3.6.4. Modelo de Boyd

Boyd *et al.* (1947) também propuseram um modelo que se pode estimar se o mecanismo é governado pela transferência de massa no filme externo ou pela difusão intrapartícula. Quando a transferência de massa no filme externo é limitante do processo de transferência, pode-se aplicar um balanço de massa na fase líquida, considerando que a transferência no filme externo apresenta comportamento linear em relação ao gradiente de concentração. Outras hipóteses simplificadoras e isothermas de equilíbrio podem ser aplicadas para descrever a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Para o tratamento dos dados através do modelo de Boyd, deve-se aplicar as Equações 3.4, 3.5 e 3.6:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \cdot \exp(-B_t) \quad (3.4)$$

Em que $F = \frac{q_t}{q_0}$.

Sendo que:

q_0 : concentração do adsorbato em um tempo infinito, em mmol.g^{-1} ;

q_t : quantidade de adsorbato retido no tempo t , em mmol.g^{-1} ;

F : fração de sítios ativos ocupados em um tempo qualquer;

B_t : função matemática de F .

Simplificando a Equação 3.5 para B_t ficar em função de F tem-se:

$$B_t = -0,477 - \ln(1 - F) \quad (3.5)$$

Com posse dessa equação é possível calcular os valores de B_t a partir dos dados experimentais de quantidades adsorvidas em função do tempo. Posteriormente, traça-se o gráfico de B_t versus t , conhecido como gráfico de Boyd. Caso se obtenha uma reta que passa pela origem, conclui-se que o processo de difusão intrapartícula é a etapa que limita o processo de adsorção. O coeficiente angular dessa reta é a constante de Boyd (B), que é utilizada para calcular o coeficiente de difusão de acordo com a Equação 3.7.

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (3.6)$$

Sendo que:

B : coeficiente da reta (constante de Boyd), em $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$;

r : diâmetro médio das partículas, em cm ;

D_i : coeficiente de difusão efetiva, em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

3.6.5. Modelo de difusão em filme externo

O modelo de difusão em filme externo leva em consideração a resistência à transferência de massa na camada limite formada entre o seio da fase fluida e a superfície do material adsorvente. As considerações necessárias para simplificar a formulação desse modelo são: a superfícies do adsorvente é homogênea; a concentração do adsorbato na fase fluida é uniforme; a difusão intrapartícula é desprezível frente a transferência no filme externo; a dessorção é desprezível; o volume da solução permanece constante e o equilíbrio na interface do adsorvente com o soluto é estabelecido instantaneamente (PURANIK *et al.*, 1999).

O modelo é desenvolvido a partir de um balanço de massa no sistema em batelada e do modelo da taxa de transferência de massa no filme externo, representados pelas Equações 3.7 e 3.8.

$$q_t = (C_0 - C(t)) \frac{V}{m} \quad (3.7)$$

$$\frac{dC}{dt} = -K_{TM}(C(t) - C^*) \quad (3.8)$$

Sendo que:

C_0 : é a concentração inicial do adsorbato na fase fluida, em mmol.L⁻¹;

$C(t)$: é a concentração do adsorbato na fase fluida em um tempo t , em mmol.L⁻¹;

C^* : é a concentração do adsorbato na camada fluida em equilíbrio com a superfície do adsorvente, em mmol.L⁻¹;

K_{TM} : é o coeficiente de transferência de massa no filme externo, em min⁻¹.

Derivando a Equação 3.7 e substituindo a Equação 3.8 é obtido um modelo que relaciona a taxa de adsorção com o coeficiente de difusão no filme externo, representada pela Equação 3.9.

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{V}{m} \cdot K_{TM} \cdot (C(t) - C^*) \quad (3.9)$$

Como se assume que o equilíbrio na interface do adsorvente é instantâneo algum modelo de equilíbrio pode ser aplicado para o cálculo do valor de C^* . Portanto, o perfil de adsorção é obtido a partir da resolução dessa equação, onde a condição inicial para a concentração na fase fluida é C_0 e para a fase fluida em equilíbrio com a superfície do adsorvente (C^*) é 0.

3.7. Modelos de isothermas de equilíbrio adsorativo

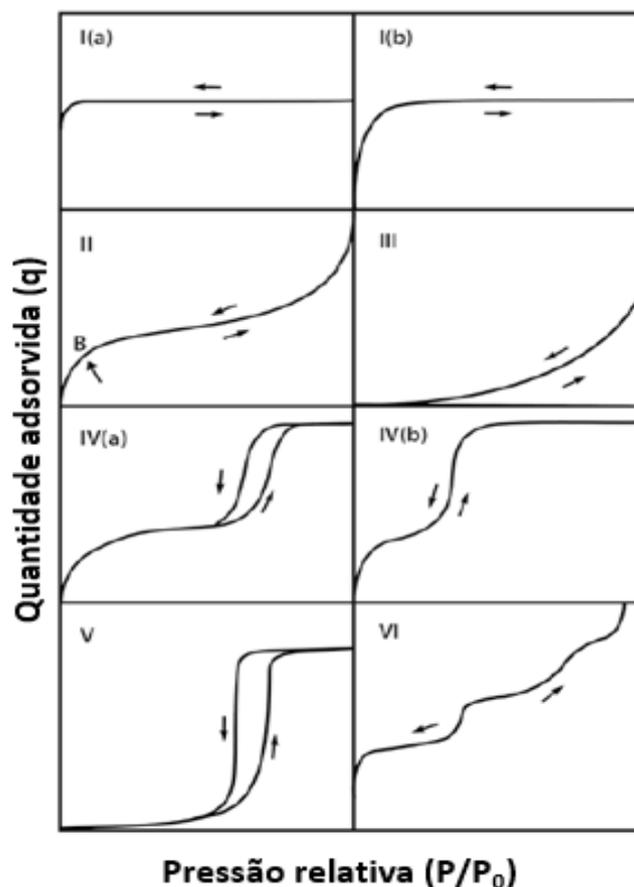
A isothermas de adsorção tem como objetivo descrever o comportamento dos dados de equilíbrio da adsorção. Os diversos tipos de isothermas estão representados na Figura 3.2, de acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

Essa classificação de isothermas foi proposta por Brunauer *et al.* (1938) que desenvolveram o método de determinação de área superficial por fisissorção de N₂ (BET). Nessa análise, pode-se analisar a natureza porosa da partícula a partir de dados de pressão injetada de N₂ na amostra *versus* quantidade adsorvida.

A isoterma tipo I é conhecida como isoterma de Langmuir que indica que a adsorção ocorre principalmente em microporos em um sólido com uma pequena

superfície externa. Quando a isoterma é mais próxima de I(a) significa que a adsorção ocorreu em microporos estreitos ($D < 1$ nm) e quando for de I(b) os microporos serão mais largos, ou até mesoporos ($D < 2,5$ nm). A isoterma tipo II ocorre na teoria multicamada de *Brunauer, Emmett e Telles* (BET), onde se sugere que o adsorvente apresenta a superfície macroporosa ou não porosa. A isoterma tipo III ocorre quando as moléculas do adsorbato apresentam uma maior afinidade entre si do que com o adsorvente, tornando o processo desfavorável. O tipo IV indicam a formação de multicamadas em adsorventes mesoporosos, em que IV(a) ocorre histereses e IV(b) não ocorre devido à possível forma cônica ou cilíndrica dos poros. O tipo V se deve as interações fracas entre o adsorvente e o adsorbato, onde em altas pressões as moléculas se agrupam nos poros. Já o tipo VI é pouco encontrado em adsorventes comuns, pois indica a formação de multicamadas em superfícies altamente uniformes e não porosas (ROUQUEROL *et al.* 1999; THOMMES *et al.*, 2015). Com o estudo de equilíbrio, pode-se determinar a capacidade máxima de adsorção em determinadas temperaturas (COONEY, 1999).

Figura 3.2 – Tipos de isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.



Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015).

3.7.1. *Isoterma de Langmuir*

O modelo mais simples e mais antigo que descreve o comportamento do equilíbrio na adsorção é o de Langmuir (1918). Esse modelo apresenta diversas simplificações como as apresentadas a seguir:

- A adsorção ocorre em monocamada;
- As moléculas são adsorvidas em número fixo de sítios bem definidos;
- A superfície do adsorvente é totalmente homogênea;
- Cada sítio pode conter somente uma molécula da espécie a ser adsorvida;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes e moléculas adsorvidas não tem interação com os sítios vizinhos.

A partir dessas simplificações Langmuir (1918) utilizou a expressão matemática representada pela Equação 3.10 para descrever a relação entre a quantidade adsorvida e a quantidade em solução, no equilíbrio de um processo de adsorção.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.10)$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, $\text{mmol}_{\text{soluto}} \cdot (\text{g}_{\text{adsorvente}})^{-1}$;

q_{max} : quantidade máxima soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa de adsorção, $\text{mmol}_{\text{metal}} \cdot (\text{g}_{\text{adsorvente}})^{-1}$;

K_L : constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção, $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$;

C_e : concentração soluto na fase líquida não adsorvida em equilíbrio com a fase sólida, $\text{mmol}_{\text{soluto}} \cdot (\text{L}_{\text{solução}})^{-1}$.

As constantes K_L e q_{max} apresentam significados físicos importantes. O valor de K_L está relacionado com a razão entre as taxas de sorção e dessorção do adsorbato. Já o q_{max} representa a capacidade máxima que é possível ser adsorvida de um determinado soluto em uma temperatura específica. Este modelo é muito aplicado devido a sua simplicidade e fornecimento de parâmetro físicos importante para o processo, apesar de possuir limitação em muitas situações.

O fator de separação (R_L) é um indicativo comumente utilizado para avaliação da efetividade do processo de adsorção estudado. Este parâmetro é calculado pela Equação 3.11, e é desejável que seu valor se apresente entre 0 e 1 para isotermas ditas favoráveis. Em outros casos, quando o valor de R_L é igual a 1 a isoterma é linear e para

valores maiores que 1 há um indicativo que o adsorbato tem maior afinidade pela fase líquida (ERDOGAN *et al.*, 2005).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (3.11)$$

Em que C_0 é a concentração mais alta de adsorbato aplicada.

3.7.2. *Isoterma de Freundlich*

Outro modelo comumente encontrado na literatura é a isoterma empírica de Freundlich (1926). Este modelo pode ser aplicado quando o sistema não obedece às hipóteses de Langmuir como adsorção em superfícies heterogêneas ou formação de multicamada. No entanto, este modelo não prevê a saturação do adsorvente. Esse modelo aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os diferentes tipos de sítios presentes na superfície do material e pode ser descrito pela Equação 3.12.

$$q_e = K' C_e^{1/n} \quad (3.12)$$

No qual os parâmetros K' e n são constantes empíricas de Freundlich. O parâmetro K' está relacionado com a capacidade de adsorção e n com a heterogeneidade dos sítios do sólido.

3.7.3. *Isoterma de Dubinin-Radushkevich*

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) vem sendo aplicado para adsorção monocomponente em argilas. Em vantagem aos modelos de Langmuir e Freundlich essa isoterma apresenta fatores mais realistas, não considerando hipóteses como homogeneidade da superfície do material e que o potencial de adsorção é constante (DABROWSKI, 2001). A Equação 3.13 que descreve a isoterma de equilíbrio.

$$\ln(q_e) = \ln(q_{max}) - \beta \varepsilon^2 \quad (3.13)$$

No qual os parâmetros são definidos por:

q_e : concentração do soluto no adsorvente, em equilíbrio em mmol.g^{-1} ;

q_{max} : capacidade máxima de adsorção, em mmol.g^{-1} ;

β : constante associada à energia livre de sorção (E), em $\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$;

ε : potencial de Polanyi.

O potencial de Polanyi é expresso pela Equação 3.14:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (3.14)$$

Em que:

R: constante dos gases ideias, em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T: temperatura em K;

Ce: concentração do soluto em equilíbrio, em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

O valor da constante β está diretamente associada a energia livre de sorção (E), que é determinada pela Equação 3.15.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3.15)$$

Este parâmetro auxilia na determinação do tipo de adsorção. Quando os valores de E são menores que $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, possivelmente está ocorrendo adsorção física, já para valores entre 8 e $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ é indicado a presença de troca iônica (RIEMANN e WALTON, 1970).

3.7.4. Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo semi-empírico de Redlich-Peterson pode ser aplicado em diversos tipos de adsorvente para amplas faixas de concentração. Este modelo combina particularidades dos modelos de Langmuir e Freudilich, por isso é considerado um modelo semi-empírico (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Este modelo pode ser expresso pela Equação 3.16.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (3.16)$$

Em que K_{RP} , α_{RP} e β_{RP} são os parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

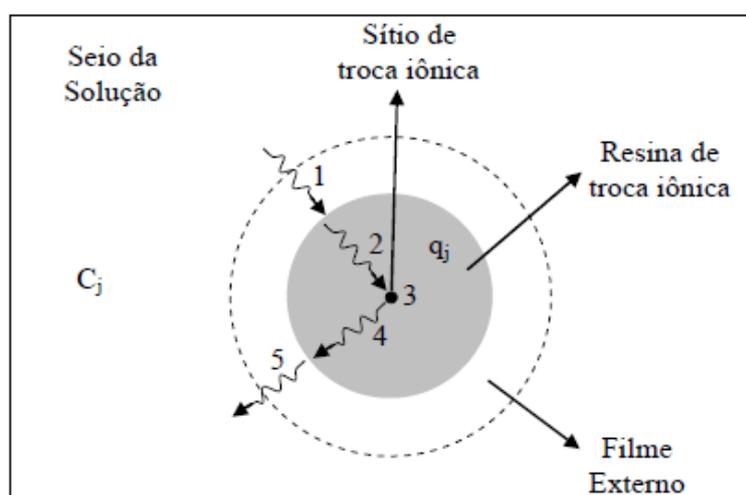
3.8. Estudo do mecanismo de troca iônica

Em diversos trabalhos, a modelagem matemática da remoção de metais tóxicos por argilominerais considerou apenas o mecanismo de adsorção. No entanto, a troca iônica é o mecanismo majoritário na aplicação de materiais argilosos em tratamento de efluentes, e, portanto, é coerente que seja considerado o efeito dos metais liberados no processo (SIROUX *et al.*, 2018). A reação de troca iônica ocorre quando íons livres em

solução são permutados com íons trocáveis presentes no material adsorvente com carga semelhante. O calor produzido nesse processo é cerca de 2 kcal.mol^{-1} , valor pequeno comparado a adsorção, explicando elevada reversibilidade do processo (AMPHLETT, 1964).

O processo de troca iônica pode ser descrito em cinco etapas, duas a mais do que o mecanismo de adsorção (Figura 3.1), referente a liberação do metal trocável. As etapas do mecanismo de troca iônica são apresentadas na Figura 3.3.

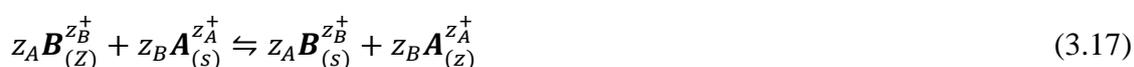
Figura 3.3 – Etapas de transferência de massa do mecanismo de troca iônica.



Fonte: Borba, 2009.

As etapas numeradas na Figura 3.3 podem ser descritas como: (1) Transferência do íon do seio da solução para a superfície externa do trocador, através do filme externo; (2) Difusão interna dos íons, através dos poros do trocador, até atingir o sítio de troca iônica; (3) Troca iônica no sítio ativo; (4) Difusão interna do íon liberado até superfície externa do trocador; (5) Transferência do íon liberado através do filme externo até o seio da solução. Cada etapa apresenta uma resistência a transferência de massa, que pode ser relevante ou não na resistência global (Borba, 2009).

Uma forma de representar o equilíbrio de troca iônica é através do estudo das espécies em solução e dos íons trocáveis presentes no adsorvente. De acordo com Breck (1974), o processo de troca iônica é representado pela Equação 3.17.



Em que o índice “z” se refere ao adsorvente e “s” se refere à solução e z_A e z_B são as cargas dos íons.

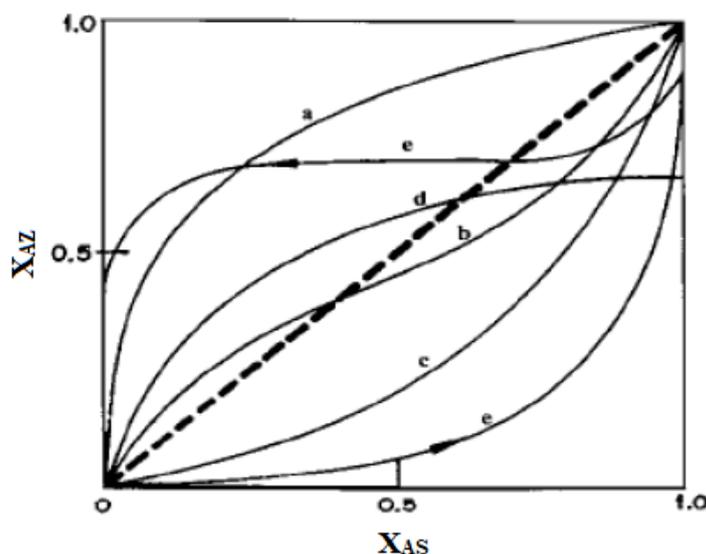
A partir das composições dos íons removidos e os íons trocados em solução é possível determinar as frações de cátions equivalentes na fase líquida (X_{AS}) e no adsorvente (X_{AZ}) a partir da Equação 3.18 e 3.19.

$$X_{AS} = \frac{n^{\circ} \text{ equivalente de cátion (A) em solução}}{n^{\circ} \text{ total de equivalentes de cátion em solução}} \quad (3.18)$$

$$X_{AZ} = \frac{n^{\circ} \text{ equivalente de cátion (A) no adsorvente}}{n^{\circ} \text{ total de equivalentes de cátion no adsorvente}} \quad (3.19)$$

As isotermas de troca-iônica podem ser representadas por um gráfico de X_{AZ} versus X_{AS} de um determinado íon metálico em solução em uma temperatura específica. As isotermas de troca iônica podem ser classificadas em 5 tipos de perfis diferentes como apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Representação esquemática das isotermas de troca iônica.



Fonte: Adaptado de Breck (1974).

Na Figura 3.4 são apresentados os tipos de isotermas que possuem as seguintes diferenças: a isoterma “a” indica que o adsorvente apresenta seletividade para o cátion em solução A em relação aos íons trocáveis; já a isoterma “b” é uma sigmoide, onde ocorre uma reversão da seletividade no momento em que a curva cruza a diagonal do

gráfico; a isoterma “c” indica a não seletividade, ou seja, uma maior afinidade de adsorvente com os cátions trocáveis. Além desses comportamentos, também pode ocorrer da troca não ser completa, representada pelo cruzamento da curva com um dos eixos (isoterma “d”) ou ocorrência de histerese (isoterma “e”), que significa que duas fases sólidas do adsorvente podem estar em equilíbrio com a solução. A presença de inflexões na isoterma indica que o material pode apresentar dois ou mais tipos de sítios de troca (BRECK, 1974; COLELLA, 1996).

O estudo do mecanismo de troca iônica envolve a realização de experimentos cinéticos e de equilíbrio em batelada. Esses experimentos devem ser realizados em condições controladas, como pH, tempo de contato, taxa de agitação, concentração inicial dos íons em solução e temperatura para obtenção de dados consistentes que possam fornecer informações do sistema trocador/íon contaminante. A obtenção desses dados é de grande importância na investigação de sistemas contínuos e em projetos de escala industrial. Para realização do estudo econômico dessa operação, deve-se otimizar parâmetros como a proporção de trocador iônico/volume de efluente tratado e o tempo de contato visando o melhor custo-benefício para o projeto (CRINI e BADOT, 2008).

3.8.1. Modelagem de isotermas de troca-iônica

O ajuste de modelos de troca iônica aos dados experimentais de isotermas permite a avaliação da seletividade do trocador em relação aos íons envolvidos no processo. Muitos desses modelos fornecem dados termodinâmicos, assim como estimam o número total de sítios envolvidos na troca e o coeficiente de seletividade (BRECK, 1974).

Cada uma das etapas da Figura 3.3 possuem equações fenomenológicas que descrevem transferência de massa, expressas de forma adequada para cada fase e reação. A transferência no filme externo, descrita em termo de fluxo (J), do íon A é expressa pela primeira lei de Fick (Equação 3.20).

$$J_A = -D_A \nabla C_A \quad (3.20)$$

Em que J_A é o fluxo do íon A ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D_A é o coeficiente de difusão de A ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e ∇C_A é o gradiente de concentração de A através do filme externo. No estudo da troca iônica, ocorre de maneira simultânea a liberação do íon B. Portanto, o fluxo

vetorial é oposto ao de A. A condição de eletroneutralidade deve ser satisfeita, resultando na soma dos fluxos das cargas como nula.

$$z_A J_A + z_B J_B = 0 \quad (3.21)$$

Isso sugere que a contração equivalente total dos íons presentes na solução (C_t , em Eq.m⁻³) deve permanecer constante, seguindo a Equação 3.22.

$$z_A C_A + z_B C_B = C_t \quad (3.22)$$

A etapa de difusão interna no trocador também pode ser equacionada em termos da lei de Fick, respeitando a condição de eletroneutralidade e capacidade equivalente total no sólido (q_t , em Eq.g⁻¹) constante. Em geral, o coeficiente de difusão interno é menor do que este valor para o filme externo, pois o íon pode encontrar maior resistência devido a forças eletrostáticas do material no caminho até o sítio de troca. Além disso, deve-se realizar uma agitação adequada do sistema com o objetivo de reduzir a resistência a transferência de massa no filme externo. No entanto, diversos fatores como a região dos sítios de troca, tamanho da partícula e a força iônica podem influenciar o sistema e qualquer uma das etapas pode ser controladora da troca iônica (RUTHVEN, 1984).

Na maior parte dos casos, a operação é controlada pelos processos difusivos, o que faz que o equilíbrio possa ser considerado instantâneo em relação a difusão no sítio de troca. Em alguns casos podem ocorrer reações complexas na etapa da troca iônica propriamente dita, e esta deve contribuir com a resistência na fase sólida. Nesses casos, a troca iônica pode ser descrita como uma cinética de reação reversível representada pela Equação 3.23.

$$\frac{dq_A}{dt} = k_d C_A^{z_B} q_B^{z_A} - k_i q_A^{z_B} C_B^{z_A} \quad (3.23)$$

Em que q_A e q_B (Eq.g⁻¹) são as concentrações de A e de B na fase sólida, respectivamente; C_A e C_B (Eq.m⁻³) são as concentrações de A e de B na fase líquida, respectivamente; e k_d e k_i são as constantes cinéticas de reação direta e inversa, respectivamente.

Frequentemente, a reação no sítio de troca é instantânea e o equilíbrio pode ser descrito através de dois tipos de abordagem: a partir da Lei de Ação das Massas ou de

modelos matemáticos de isothermas similares aos de adsorção. No primeiro caso, a abordagem envolve um tratamento termodinâmico dos dados de equilíbrio, em que a não idealidade das fases é considerada (MOREIRA e FERREIRA, 2005). A Lei de Ação das Massas é baseada na definição da constante de equilíbrio e da eletroneutralidade de uma reação de reversível, conforme a reação da Equação 3.17, resultando na Equação 3.24.

$$K_{AB} = \left(\frac{\gamma_{T_A} y_A}{\gamma_{S_A} c_A} \right)^{Z_B} \left(\frac{\gamma_{T_B} y_B}{\gamma_{S_B} c_B} \right)^{Z_A} \quad (3.24)$$

Em que γ é o coeficiente de atividade do íon em determinada fase, o subscrito “T” é referente à fase do trocador iônico e “S” à fase da solução. Esse tipo de modelagem apresenta maior complexidade, visto que a fase sólida pode apresentar diversos arranjos moleculares, podendo necessitar de grande quantidade de parâmetros para sua descrição. Para a fase fluida os modelos disponíveis como os de Pitzer, Bromely e Debye-Huckel usualmente apresentam três parâmetros: a constante de equilíbrio e parâmetros de coeficiente de atividade (CECHINEL *et al.*, 2016). Esse valor que representa o desvio da idealidade da solução devido às interações eletrostáticas entre a fase e a espécie iônica (SANDLER, 1999).

Modelos similares à isothermas de adsorção são convenientes para o estudo de isothermas de troca iônica envolvendo matrizes complexas, como argilominerais, em que muitas vezes a condição eletroneutralidade não é satisfeita (TERTRE *et al.*, 2013). Nesse caso, pode-se aplicar a isoterma de Langmuir multicomponente competitiva para descrever o equilíbrio de troca iônica (RUTHVEN, 1984).

O clássico modelo de Langmuir também pode ser aplicado para descrever comportamento de troca-iônica de um íon A, em solução, com um íon B presente no sítio, de acordo com suas hipóteses. No entanto, para o desenvolvimento desse modelo, considera-se as reações de adsorção dos íons em solução e dos íons trocáveis em sítios vazios (S), de acordo com as Equações 3.25 e 3.26.



A eletroneutralidade não é uma hipótese desse e de outros modelos baseados no de Langmuir. Portanto, o número máximo de sítio ativos será a soma do total de sítios

vazios com os sítios ligados aos íons A e B, resultando nas Equações 3.27 e 3.28 (MAZUR *et al.* 2018).

$$q_{e,A} = \frac{q_{max}K_{L,A}C_{e,A}}{1+K_{L,A}C_{e,A}+K_{L,B}C_{e,B}} \quad (3.27)$$

$$q_{e,B} = \frac{q_{max}K_{L,B}C_{e,B}}{1+K_{L,A}C_{e,A}+K_{L,B}C_{e,B}} \quad (3.28)$$

Em que os subscritos A e B são referentes aos íons envolvidos na troca.

Outros modelos podem considerar outras reações. No entanto, a equação da isoterma pode ser obtida de maneira análoga. Por exemplo, Bailey e Ollis (1986) desenvolveram um modelo de bioadsorção que descreve a inibição não competitiva durante a troca. Nesse caso, é possível formar complexos no trocador entre a espécie iônica na solução inicial e a espécie trocável, sendo necessário uma constante de equilíbrio para formação dos complexos (K). Em outros casos, coeficientes empíricos podem ser incorporados, como nos modelos de Langmuir-Freundlich e Langmuir-Potência. O modelo empírico de Freundlich leva em consideração parâmetro das isotermas monocomponente para o ajuste multicomponente. Na Tabela 3.3 é apresentado um breve resumo das principais isotermas de troca iônica.

Tabela 3.3 – Alguns modelos de ajuste ao equilíbrio binário de troca iônica.

Modelo	Equação	Referência
Langmuir multicomponente Ajustáveis: q_{max} , $K_{L,A}$ e $K_{L,B}$	$q_{e,A} = \frac{q_{max}K_{L,A}C_{e,A}}{1+K_{L,A}C_{e,A}+K_{L,B}C_{e,B}}$ (3.29)	Boyd, Schubert e Adamson (1947)
Langmuir com inibição Ajustáveis: q_{max} , $K_{L,A}$, $K_{L,B}$ e K	$q_{e,A} = \frac{q_{max}K_{L,A}C_{e,A}[1+(\frac{K}{K_{L,A}})C_{e,B}]}{1+K_{L,A}C_{e,A}+K_{L,B}C_{e,B}+2KC_{e,A}C_{e,B}}$ (3.30)	Bailey e Ollis (1986)
Langmuir-Potência Ajustáveis: q_{max} , $K_{L,A}$, $K_{L,B}$, K_A e K_B	$q_{e,A} = \frac{q_{max}K_{L,A}C_{e,A}}{1+K_{L,A}(C_{e,A})^{K_A}+K_{L,B}(C_{e,B})^{K_B}}$ (3.31)	Chong e Volesky (1995)
Langmuir-Freundlich Ajustáveis: q_{max} , $K_{L,A}$, $K_{L,B}$, K_A e K_B	$q_{e,A} = \frac{q_{max}K_{L,A}(C_{e,A})^{K_A}}{1+K_{L,A}(C_{e,A})^{K_A}+K_{L,B}(C_{e,B})^{K_B}}$ (3.32)	Ruthven (1984)
Freundlich binário Ajustáveis: α_{11} , α_{12} , α_{21} , α_{22} , a_{A-B} e a_{B-A}	$q_{e,A} = \frac{\alpha_A(C_{e,A})^{\alpha_{11}}}{(C_{e,A})^{\alpha_{11}+\alpha_{A-B}}+(C_{e,B})^{\alpha_{12}}}$ (3.33)	Sag e Kutsal (1998)

3.9. Estudo termodinâmico

Sendo a termodinâmica o ramo da ciência que estuda as transformações da natureza, sendo elas químicas ou físicas, em termos das variações energéticas, esta parte da ciência apresenta um amplo domínio de aplicação, inclusive no estudo do processo de adsorção. Parâmetros como a variação da energia de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) podem ser determinados a partir de da aplicação da lei de Henry (Equação 3.34) com dados de isotermas em diversas temperaturas. Esta lei é aplicável para soluções em que a concentração é baixa o suficiente para que as interações entre as moléculas de adsorbato possam ser consideradas desprezíveis (ATKINS, 1999).

$$q_e = KC_e \quad (3.34)$$

Em que q_e (mmol.g^{-1}) é a concentração de equilíbrio na fase sólida, C_e (mmol.L^{-1}) é a concentração de equilíbrio fase líquida e o parâmetro K (L.g^{-1}) é a constante de Henry que varia em função da temperatura do sistema.

A partir dessa constante pode-se determinar os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH , ΔS). A variação da energia de Gibbs é aplicado como critério de espontaneidade do sistema, onde valores negativos ($\Delta G < 0$) indicam processos espontâneos. Para calcular o seu valor aplica-se a Equação 3.35, para cada uma das temperaturas estudadas:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3.35)$$

Os demais parâmetros podem ser determinados a partir da equação de Van't Hoff (3.36), que indica a variação da constante de Henry com a temperatura.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.36)$$

Integrando e reescrevendo a equação em sua forma linear, se obtém a expressão:

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3.37)$$

Desta maneira, plotando-se o gráfico de $\ln K$ versus T^{-1} é possível determinar os valores da variação da entalpia de adsorção e da entropia do processo. Quando variação

da entalpia do sistema é positiva com o aumento da temperatura ($\Delta H > 0$), é indicado que o processo é endotérmico; já valores negativos ($\Delta H < 0$), indica processos exotérmicos. Também é possível estimar o tipo de ligação formada entre o adsorbato e o adsorvente já que a energia liberada nas reações químicas é maior do que a que ocorre na formação de ligações de Van der Waals. Como critério, na maioria dos casos valores menores que $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indica fisissorção e para valores maiores que $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ espera que esteja ocorrendo quimissorção. Em relação a entropia, valores positivos dizem que o adsorvente e o adsorbato apresenta afinidade (ATKINS, 1999).

3.10. Estudos de adsorção e de troca iônica de cádmio

Geralmente, o cádmio é encontrado na natureza associado a sulfetos de minérios de chumbo, cobre e zinco. Dificilmente é encontrado em sua forma metálica, pois este se oxida facilmente em presença de ar ou com outros gases reativos, como dióxido de carbono, água, dióxido de enxofre e ácidos (GESAMP, 1984; KIRSCH, 1982).

Grande parte dos compostos de cádmio presente na natureza são insolúveis em água, no entanto, processos químicos industriais podem transformá-los em sais solúveis, como nitratos e cloreto, quando colocados em presença de oxigênio e ácidos. As principais aplicações do cádmio envolvem produção de tintas (sulfureto de cádmio), baterias (óxido de cádmio) e plásticos (estearato de cádmio), além de ser um intermediário na galvanização (sulfato de cádmio). Dessa forma, as principais formas de emissão desse metal no meio ambiente estão ligadas a mineração, aplicação de fertilizantes fosfatados, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos e eliminação de efluentes das indústrias que utilizam o cádmio (LOW *et al.*, 1991).

Quando presente em concentrações relativamente elevadas no meio aquático pode se acumular em fosfatos e rochas sedimentares, podendo ser captado por plantas aquáticas e iniciando o processo de bioacumulação (GESAMP, 1984). Este metal pode se acumular em concentrações elevadas em tecidos animais, como no fígado e nos rins de peixes que se alimentam de plantas aquáticas. Com o consumo de tabaco, água e animais contaminados, seres humanos podem se intoxicar com cádmio, levando de 10 a 30 anos, em média, para o corpo eliminá-lo (JÄRUP *et al.*, 1998). A intoxicação aguda desse metal pode levar a danos irreversíveis nos rins, pressão alta e condição pulmonar aguda. Por esse motivo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA)

estabeleceu como teor máximo de cádmio para emissão, em qualquer efluente industrial, como 0,2 mg.L⁻¹.

Dessa forma, diversos trabalhos científicos tiveram como objetivo o aumento da eficiência e a redução de custos na remoção desse metal de efluentes industriais. O processo de adsorção se apresentou proeminente para esses estudos, devido a simplicidade operacional e a variedade de materiais aplicados. A seguir são apresentados alguns trabalhos que utilizaram adsorventes naturais, modificados e sintéticos para remoção de cádmio em solução aquosa.

Abollino *et al.* (2008) avaliaram a adsorção em leito fixo dos metais tóxicos Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ nos argilominerais montmorilonita e vermiculita encontrando resultados muito semelhantes para ordem de afinidade desses metais. Os resultados indicaram que a montmorilonita é menos afetada pela competição com íons sódio em altas forças iônicas, no entanto, a vermiculita apresentou uma capacidade total de adsorção muito maior para todos os metais. Para o cádmio a capacidade total da montmorilonita foi de 5,20 mg.g⁻¹ e a da vermiculita foi de 37,61 mg.g⁻¹. No entanto, a montmorilonita se mostrou mais adequada para efluentes com pHs mais baixos (em torno de 4), enquanto a vermiculita apresentou maior eficiência em pH neutro. Panuccio *et al.* (2009) realizaram o estudo da adsorção de cádmio em três minerais diferentes, indicando que a capacidade adsorptiva decresce da seguinte maneira: vermiculita > zeólita > pedra-pome. Esses fatores indicam a elevada viabilidade da vermiculita na remoção de cádmio dentre outros minerais. A capacidade máxima de adsorção de cádmio em vermiculita foi de 16,07 mg.g⁻¹.

Álvarez-Ayuso e García-Sánchez (2003) conduziram estudos de adsorção de diversos metais em argila tipo bentonita natural e tratada com sódio. Para todos os metais foi observado uma melhora significativa na capacidade de remoção do adsorvente sodificado em relação à sua forma natural. Em especial para os íons Cd²⁺ houve um aumento da quantidade adsorvida de 7,28 para 26,2 mg.g⁻¹. Este trabalho, dentre outros, sinaliza que a sodificação pode ser um método eficiente para melhoria das propriedades de troca iônica de argilominerais para remoção de metais tóxicos.

Além desses adsorventes encontrados na natureza, há diversos materiais sintéticos, onde alguns podem ser nanoestruturados de forma que melhore suas características adsorptivas e sua seletividade. Em um estudo de Hu *et al.* (2014) foram

sintetizadas folhas de óxido de grafeno magnético enxertadas com ácido sulfanílico para avaliação de estudos de adsorção de Cd^{2+} em presença de anilina. Os resultados revelaram que a adsorção de Cd^{2+} é melhorada em presença de anilina em $\text{pH} > 5,4$ e que a isoterma segue o modelo de Freundlich.

Materiais proveniente de biomassas são constantemente estudadas em processos de adsorção e troca iônica de metais pesados. Pavasant *et al.* (2006) estudaram a remoção de 4 íons metálicos usando a macroalga seca *Caulerpa lentillifera*. Observa-se que o equilíbrio foi rapidamente alcançado (20 min) e a ordem de afinidade adsortiva obtida foi $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Este presente trabalho se insere na principal linha de pesquisa do Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia de Processos Ambientais (LEA – LEPA) na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, em que são investigados diversos adsorventes e bioadsorventes não-convencionais na remoção de microcontaminantes e poluentes emergentes presentes em meios aquosos. Na Tabela 3.4 são reportados estudos de adsorção de íons Cd^{2+} .

Tabela 3.4 – Resultados de estudos de adsorção e de troca iônica de íons Cd(II) em adsorventes convencionais e alternativos.

Autor	Informações relevantes	q_{max} (mg.g⁻¹)	Condições operacionais	Tratamento	Bio/adsorvente
Abollino et al. (2008)	Maiores remoções em pH neutro; CTC = 40 meq/100g	37,61	Leito fixo, T ambiente, pH 5,5	Peneiramento (< 90 µm)	Vermiculita
Pavasant et al. (2006)	Cinética governada por TMFE e difusão intrapartícula	4,7	T= 25 °C		Macroalga <i>Caulerpa lentillifera</i>
Hu et al. (2014)	Isoterma de Freundlich	54,83	T= 30 °C	Enxertado com ácido sulfanílico	Óxido de grafeno
Jiang et al. (2010)	Tempo de equilíbrio = 30 min; isoterma de Freundlich	0,88		–	Caulinita natural (Longyan – China)
Gupta e Nayak (2012)	Complexação e troca iônica; isoterma de Langmuir	71,43	T= 30 °C	Cooprecipitação de nanopartículas magnéticas	Pó de casca de laranja
Nishikawa, Silva e Vieira (2018)	Isoterma de Freundlich; adsorção física e exotérmica	48,22	T=30 °C	Extração do alginato	Macroalga marrom
Lima et al. (2017)	Isoterma de Freundlich; processo exotérmico	66,81	T= 30 °C		Blanda de sericina alginato
Panuccio et al. (2009)	CTC = 170 meq/100g; isoterma de Langmuir	13,26	Solução experimental de Hoagland; pH 6; T =25 °C	Secagem e peneiramento (< 3mm)	Zeolita
Álvarez-Ayuso e García-Sánchez (2003)	Isoterma de Langmuir; CTC = 104 meq/100g	26,2	T = 22°C	Sodificação com Na ₂ CO ₃ ; peneiramento (< 0,1 mm)	Argila bentonita

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e equipamentos utilizados na pesquisa

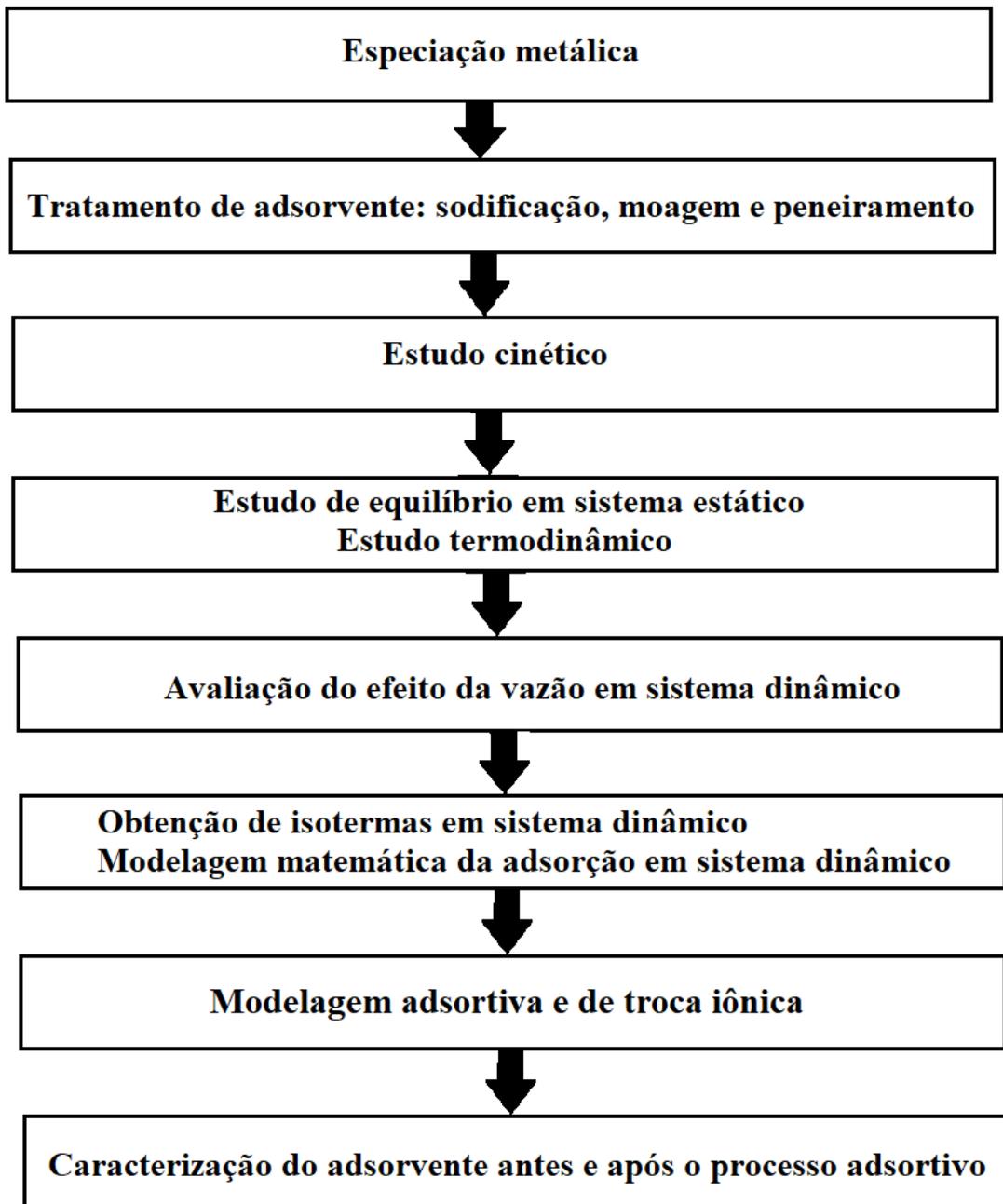
Os reagentes necessários para realização dos experimentos foram: Nitrato de Cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 103,7%, Vetec), Nitrato de Níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 97,3%, Dinâmica Ltda.), Nitrato de Zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 99,9%, Synth), Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 101,64%, Dinâmica Ltda.), Ácido Nítrico (HNO_3 ; 65,88%, Anidrol), Hidróxido de Amônio (NH_4OH ; Dinâmica Ltda.), argilas brasileiras bentonita tipo Bofe, Verde-lodo, Fluidgel comercial e o argilomineral vermiculita expandida e água deionizada.

Os materiais necessários foram: erlenmeyers, balões, beakers, espátulas, seringas, filtros de seringas, placas de petri, micropipeta volumétrica (Transferpette S, Brand).

Por fim, os equipamentos necessários para realização dos experimentos, análise quantitativa e caracterização das argilas são: Espectrofotômetro de Absorção Atômica - AAS (AA-7000; Shimadzu), analisador de área superficial BET (NOVA 1200e, Quantachrome), porosímetro de mercúrio (AutoPore IV; Micromeritics), Picnômetro de gás Hélio (AccuPyc II, Micromeritics), Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV(LEO), DRX (X'PERT; Philips), FTIR (Spectrum One; Perkin Elmer), DTA e TG (DTG-60; Shimadzu), *Shaker* com temperatura controlada por fluxo de ar (SI-600R, Jeio Tech), pHmetro (OAKTON), centrífuga (L600, Cence), balança analítica (RADWAG) e agitador magnético (G8000, Tecnal).

A seguir, são apresentados os procedimentos realizados em cada etapa do estudo realizado. As etapas seguiram uma ordem cronológica, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Esquema representativo das etapas realizadas no presente estudo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. Especação metálica

A especação metálica consiste na obtenção de gráficos com a distribuição das concentrações das espécies químicas de uma solução em função do pH. Para isso é necessário fornecer as concentrações dos íons, adicionados a partir dos reagentes utilizados (nitratos). Essa

análise tem a importância de estimar quais são as formas iônicas e o pH de mínima precipitação dos íons estudados para padronizá-lo em todos os estudos. Para obtenção dos diagramas de especiação metálica foram necessários um *software* e um banco de dados termodinâmicos, o *Hydra* e o *Medusa*, respectivamente. Essa análise é uma estimativa, pois não se leva em consideração os íons liberados pelos adsorventes durante o experimento.

4.3. Preparo dos adsorventes *in natura* e sodificado

Inicialmente, as argilas bentonitas tipo Bofe, Fluidgel, Verde-lodo e a vermiculita passaram por um teste da afinidade com diversos metais. Para realização deste experimento e dos posteriores, foi necessário tratar o material por secagem (105 °C por 24 horas) e peneiramento ($d_p = 0,855$ mm).

Objetivando favorecer o mecanismo de remoção por troca iônica, o adsorvente selecionado recebeu um tratamento com sódio. O procedimento consistiu em tratar o adsorvente com uma solução de NaCl 1% a pH 3 e sob agitação (120 rpm) por 3 horas como descrito por Almeida Neto (2011). Após o tratamento, a argila foi lavada com 4 litros de água deionizada em filtro de papel. A concentração de sódio do filtrado no final da lixiviação deve ser zero, indicando que todo o precipitado foi removido da superfície do adsorvente. Por fim, o material obtido foi secado (105 °C por 24 horas) e peneirado ($d_p = 0,885$ mm) ficando pronta para sua aplicação em estudos posteriores.

4.4. Testes de afinidade

Com o objetivo de se definir o sistema monocomposto adsorvente-metal com o maior potencial de remoção, testes preliminares de afinidade adsorptiva foram realizados. Foram selecionados quatro nitratos de íons tóxicos (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) e 3 argilas bentonitas (Bofe, Verde-lodo, Fluidgel) e uma vermiculita expandida totalizando 16 amostras distintas. Em uma análise de especiação metálica nos programas Hydra e Medusa, observou-se que o pH 5 deve ser o valor máximo para se evitar a precipitação das espécies metálicas. Portanto, uma água acidificada com pH 4,5 foi utilizada para preparação das soluções metálicas.

O procedimento do teste consistiu em adicionar 0,5g de adsorvente em 50 ml de solução com a concentração de 1 mmol.L^{-1} dos metais tóxicos, em erlenmeyers de 250 ml. As amostras foram agitadas no *shaker* a 25 °C por 24 horas a uma agitação de 200 rpm. Para evitar a precipitação dos metais durante o experimento, o pH foi monitorado regularmente, e controlado utilizando soluções de ácido nítrico ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e hidróxido de amônio ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) de forma

que este permaneça dentro da faixa de 4,2 e 4,8. Após 24 horas, os pHs das soluções foram ajustados, e as amostras foram coletadas, centrifugadas e filtradas com auxílio de seringa e filtro. A concentração dos compostos metálicos em solução foi determinada por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.5. Ensaio de adsorção

Após determinação do sistema argila-metal com o maior potencial de remoção a partir de um teste de afinidade adsorptiva, estudos cinéticos e de equilíbrio em sistema estático foram realizados, utilizando a vermiculita *in natura* e sodificada.

4.5.1. Estudo cinético

Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando 1500 mL de solução metálica nas concentrações de 0,5; 1 e 2 mmol.L⁻¹ do metal tóxico e 15g de adsorvente. Em um Becker a mistura foi mantida sob agitação constante e a temperatura ambiente (25 °C), e o pH foi cuidadosamente controlado para evitar a precipitação dos íons em solução. Em tempos pré-estabelecidos amostras de 4 mL foram coletadas, centrifugadas e filtradas. Teve-se o devido cuidado para não coletar um volume maior que 8% do volume inicial para que seja insignificante o efeito da variação do volume durante o experimento. As concentrações dos metais em fase líquida, Cd²⁺ e os íons trocáveis (Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ e K⁺) foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), podendo-se assim determinar a quantidade de íons adsorvida e liberada pelo processo de troca iônica. A quantidade adsorvida foi determinada pela Equação 4.2, conhecendo-se a concentração inicial (C₀) e a concentração em solução determinada no método analítico.

$$q = \frac{(C_0 - C(t)) \cdot V}{m} \quad (4.2)$$

Em que:

q : quantidade adsorvida, em mmol.g⁻¹;

C_0 e $C(t)$: concentração do metal em solução no tempo inicial e de coleta (t), em mmol.L⁻¹;

V : volume de solução, em L;

m : massa de adsorvente, em g.

Os valores das quantidades adsorvidas foram plotados em função do tempo em que permaneceram em contato com a argila e os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Boyd e resistência à transferência de massa no filme externo foram ajustados aos dados cinéticos com auxílio dos *softwares Origin 7.0* e *Maple 17*.

Para avaliar o efeito da troca iônica uma amostra com vermiculita e água deionizada, denominada branco, também foi mantida sob agitação nas mesmas condições dos experimentos cinéticos. A partir dos balanços de carga e de massa de cada espécie iônica desorvida (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+) nos experimentos cinéticos foi possível avaliar o comportamento cinético de troca-iônica.

4.5.2. Estudo de equilíbrio

Para obtenção das isotermas de equilíbrio em sistema estático, 15 soluções em diferentes concentrações (0,25 a 6 mmol.L^{-1}) foram preparadas e alíquotas de 50 ml foram adicionadas em erlenmeyes juntamente com 0,5 g do adsorvente *in natura* ou sodificado. As amostras foram agitadas no *shaker* em temperatura constante, a 200 rpm e o pH foi controlado para evitar que o Cd^{2+} precipite. Para o estudo termodinâmico, foram obtidas isotermas em diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C). Após o tempo de equilíbrio do experimento, determinado nos ensaios cinéticos, as amostras coletadas, centrifugadas e filtradas foram analisadas quantitativamente na Espectrofotometria de Absorção Atômica. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Redlich-Peterson foram ajustados aos dados de equilíbrio com o auxílio dos softwares *Origin 7.0* e *Maple 17*. As grandezas termodinâmicas (ΔG , ΔH e ΔS) foram determinadas pela Lei de Henry a partir do ajuste na região de diluição infinita da isoterma (concentrações mais baixas em que a tendência linear é observada).

Para avaliar o equilíbrio de troca iônica, a concentração dos metais leves (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+) também foram mensuradas em cada ponto experimental. Os modelos de Langmuir binário (Eq. 3.27 e Eq. 3.28) e Langmuir-Freundlich binário (Eq. 3.32) foram ajustados aos dados dos sistemas com o adsorvente *in natura* e sodificado com auxílio da ferramenta *Solver* do software *Excel 2016* que utiliza o algoritmo *GRG Nonlinear*.

4.6. Caracterização dos argilominerais pré e pós-processo adsotivo

A caracterização dos adsorventes, *in natura* e sodificado, antes e após a adsorção de íons Cd(II) , foi realizada para se conhecer as propriedades e as características químicas, cristalinas e morfológicas do material. As técnicas aplicadas na caracterização foram: termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), porosimetria de mercúrio, picnometria a gás hélio, fisissorção de N_2 (BET) e capacidade de troca catiônica (CTC). Na Tabela 4.1 encontram-se as análises de caracterização efetuadas.

Tabela 4.1 – Análises da caracterização da Vermiculita.

Análise	Objetivo	Condições operacionais	Equipamento
Termogravimetria	Avaliar a estabilidade térmica	Vazão de ar 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ ; razão de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ ; T=25 a 1000 °C.	TGA – 50, Shimadzu
Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	Apresentar as diferenças na entalpia ou energia interna da argila	Vazão de ar 50 mL.min ⁻¹ N ₂ ; razão de aquecimento de 5 e 10 °C; T=25 a 500 °C.	DSC-50, Shimadzu
Difração de raio X (DRX)	Avaliar características cristalográficas	Radiação K α do cobre; tensão de 40 KV; corrente de 40 mA; comprimento de onda de 1,542 Å; tamanho de passo 0,02 2 θ ; t= 1,0 s.	DRX, Philips, Modelo X'PERT
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Avaliação da estrutura morfológica das partículas, onde o EDS faz uma avaliação da composição química	Aumento: 30 a 300.000x; resolução: 10nm; energia do feixe de elétrons: 300V a 30KV; corrente do feixe 1 pA a 1 mA. Para o recobrimento metálico foi usado ouro.	Leo 4410 EDX Oxford, modelo 6070
Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	Determinar os grupos funcionais da amostra	Amostras foram analisadas sob a forma de pastilha cobertos de KBr em comprimento de onda 4000 a 400cm ⁻¹ .	Spectrum One FT-IR, marca Perkin Elmer
Porosimetria de mercúrio	Determinar a distribuição de poros	Varredura entre 0,5 e 60.000 psia; pressão de evacuação de 50 μ mHg, tempo de evacuação de 5 min e tempo de equilíbrio de 10 seg.	AutoPore IV Mercury Porosimeter Micromeritics
Picnometria de gás hélio	Determinar o volume real do adsorvente	T= 28°C; razão de equilíbrio 0,0010 psig.min ⁻¹ .	Accupyc 1330, Micromeritics
Fisissorção de nitrogênio (BET)	Obtenção da área superficial	Metódo de BET, Diâmetro de partícula 0,855nm; na temperatura do Nitrogênio líquido em ebulição.	BET Gemmi III 2375 Surface Area Analyser, Micromeritics

4.6.1. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e quantidade íons trocáveis

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) indica a capacidade de um material de reter e trocar íons positivamente carregados em sua superfície. Já a quantidade de íons trocáveis consiste em determinar separadamente a concentração dos íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} trocáveis, presentes na estrutura do adsorvente. As metodologias de determinação da CTC e da quantidade de íons trocáveis são baseadas em Almeida Neto (2011) e Camargo *et al.* (2009) em que os íons trocáveis das vermiculitas expandida e sodificada são deslocados por íons NH_4^+ para uma fase líquida, onde a concentração de cada íon foi determinada por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Para o deslocamento dos íons trocáveis, agitou-se 1g do argilomineral, lavado e seco, em 20 mL de solução de acetato de amônio 3 M a pH 7 por 24 h. Posteriormente, o sobrenadante foi centrifugado e filtrado para determinação da concentração dos íons trocáveis. A concentração dos metais leves trocáveis na fase sólida foi determinada pela Equação 4.7 e a CTC é calculada pela Equação 4.8.

$$q_{ML} = C_{ML} \cdot \frac{V_{\text{NH}_4^+}}{m} \quad (4.7)$$

$$CTC = \frac{\sum(z_{ML} \cdot C_{ML}) \cdot V_{\text{NH}_4^+} \cdot 100}{m} \quad (4.8)$$

Em que:

CTC : Capacidade de Troca Catiônica, em $\text{mEq} \cdot (100\text{g de argila})^{-1}$;

C_{ML} : concentração do metal leve em solução, em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$V_{\text{NH}_4^+}$: volume utilizado de solução de acetato de amônio 3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em L;

m : massa de amostra, em g;

z_{ML} : carga do metal leve trocável.

4.6.2. Determinação do potencial zeta (pHzpc)

O potencial zeta representa o pH em que a carga superficial do adsorvente é considerada nula. O experimento é realizado alterando o pH do meio em que o adsorvente está inserido e mensurando o potencial em toda a faixa estudada. Para essa análise foi utilizado o equipamento Sur-Pass Electro Kinec da Anton Paar, Áustria do Laboratório de Engenharia Ambiental/Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

A análise foi realizada empacotando uma quantidade suficiente de amostra em um pequeno cilindro de vidro do equipamento, onde soluções ácidas e básicas passam para mensuração do potencial superficial. Antes das medições, apenas a solução eletrolítica foi alimentada para o ajuste do fluxo. As soluções utilizadas foram acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$; 1 mmol.L^{-1}) como eletrólito, ácido nítrico (HNO_3 , $0,1$ e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) como solução ácida e hidróxido de amônio (NH_4OH , $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$) como solução básica.

4.7. Tratamento estatístico dos ajustes dos modelos

Para análise estatística dos ajustes dos modelos aos dados experimentais, os parâmetros avaliados foram o coeficiente de determinação (R^2), calculado pela Equação 4.3, o desvio médio relativo, calculado pela Equação 4.4 (RAHMAN e SATHASHIVAM, 2015) e o critério de Akaike corrigido (AIC_c), calculado pela Equação 4.5 (AKAIKE, 1974).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (q_{i,calc} - \overline{q_{exp}})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{i,exp} - \overline{q_{exp}})^2} \quad (4.3)$$

$$DMR = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{i,calc} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right|}{N} \quad (4.4)$$

$$\text{AIC}_c = N \cdot \ln \left(\sum_{i=1}^N \frac{(q_{i,exp} - q_{i,calc})^2}{N} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (4.5)$$

Em que:

$q_{i,calc}$: é a capacidade de adsorção calculada pelo modelo proposto no ponto i , em mmol.g^{-1} ;

$q_{i,exp}$: é a observação experimental da capacidade de adsorção no ponto i , em mmol.g^{-1} ;

$\overline{q_{exp}}$: é a média das capacidades de adsorção de um mesmo experimento, em mmol.g^{-1} ;

N : é o número total de pontos coletados em um mesmo experimento;

p : é o número de parâmetros ajustáveis no modelo proposto.

A princípio, o coeficiente de determinação foi maximizado, otimizando os parâmetros do modelo para que o melhor ajuste fosse obtido. Em muitos casos, adiciona-se parâmetros pouco explicativos aos modelos para se obter um melhor ajuste, onde o R^2 tende a aumentar. Para essa análise foi determinado o R^2 ajustado, medida que penaliza a inclusão de parâmetro empíricos ao modelo, calculado pela Equação 4.6 (MONTGOMERY, PECK e VINING, 2012).

$$R^2(\text{ajustado}) = 1 - \frac{N-1}{N-(p+1)} (1 - R^2) \quad (4.6)$$

O parâmetro AIC_c foi aplicado por apresentar maior sensibilidade em detectar o melhor modelo em amostras com pequeno número de pontos ($N/p < 40$). Valores mais baixos de AIC_c

indicam uma menor perda de informações e que o modelo foi melhor ajustado dentre outros modelos (BONATE, 2009).

No caso do equilíbrio de troca iônica, é necessário ajustar os modelos aos dados de concentração de Cd^{2+} e do metal leve em fase sólida simultaneamente. Esse ajuste foi obtido com a minimização da função objetivo (F_{obj}) representada pela Equação 4.7.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N \left[(q_{Cd,i}^{calc} - q_{Cd,i}^{exp})^2 + (q_{ML,i}^{calc} - q_{ML,i}^{exp})^2 \right] \quad (4.7)$$

Em que:

$q_{Cd,i}^{calc}$ e $q_{Cd,i}^{exp}$: são as capacidades de adsorção (mmol/g) do Cd^{2+} calculada pelo modelo e experimental, respectivamente;

$q_{ML,i}^{calc}$ e $q_{ML,i}^{exp}$: são as concentrações em fase sólida do metal leve (ML = Mg ou Na) calculada pelo modelo e experimental, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta todos os resultados obtidos a partir das metodologias propostas no Capítulo 4 para atingir os objetivos deste trabalho. Os resultados são discutidos juntamente com sua apresentação, tendo como principais tópicos de discursão a especiação metálica, testes de afinidade adsorptiva, ensaios cinéticos e de equilíbrio termodinâmico, efeito e modelagem do mecanismo de troca iônica e, por fim, a caracterização do adsorvente antes e pós processo.

5.1. Especiação metálica

A especiação metálica foi realizada para determinar o pH adequado para realização dos experimentos, de forma que ocorra apenas as espécies iônicas bivalentes em solução. Os programas *Hydra* e *Medusa* têm uma base de dados com as espécies iônicas de diversos metais, presentes em meio aquoso, em diferentes faixas de concentrações, auxiliando na previsão desses comportamentos. No entanto, sabe-se que quando o adsorvente entra contato com a solução, ocorrem diversas alterações na sua matriz devido à solubilização de íons e à troca iônica. Portanto, durante os experimentos de adsorção e de troca iônica, o pH foi devidamente monitorado. Nas Figuras 5.1 a 5.4 se encontram os diagramas de especiação metálica de cada metal avaliado no teste de afinidade.

Figura 5.1 – Diagrama de especiação metálica do Níquel.

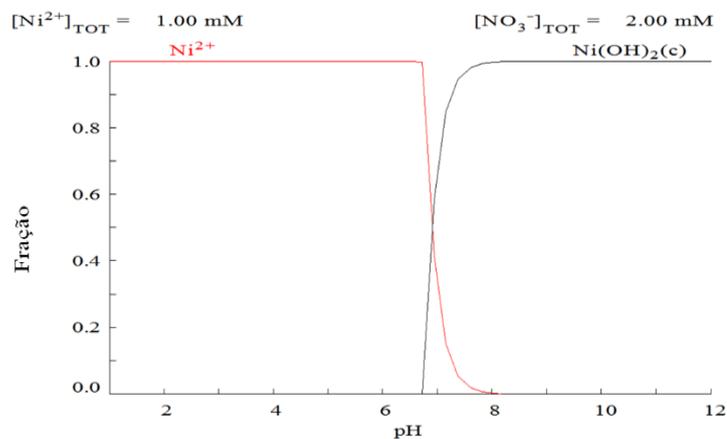


Figura 5.2 – Diagrama de especiação metálica do Cádmiio.

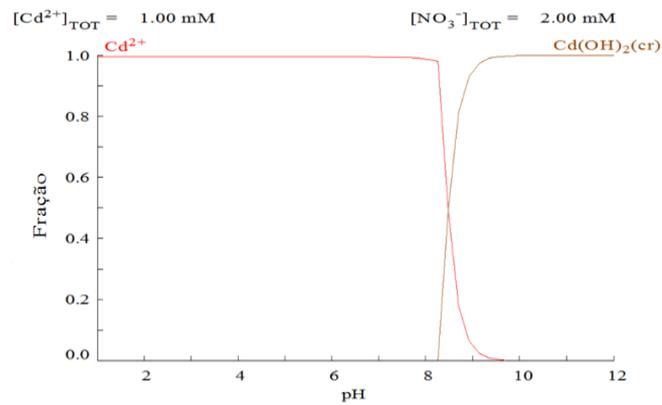


Figura 5.3 – Diagrama de especiação metálica do Zinco.

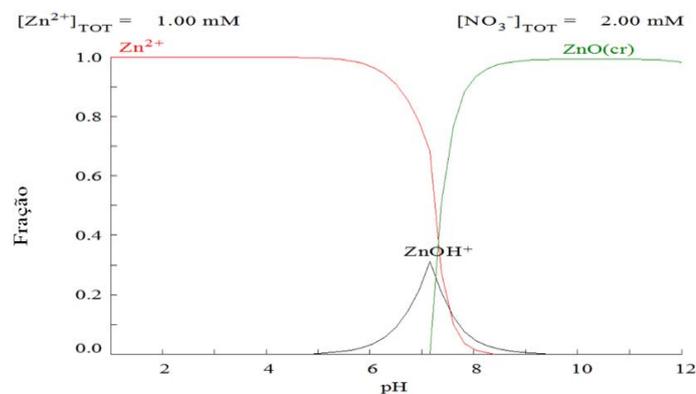
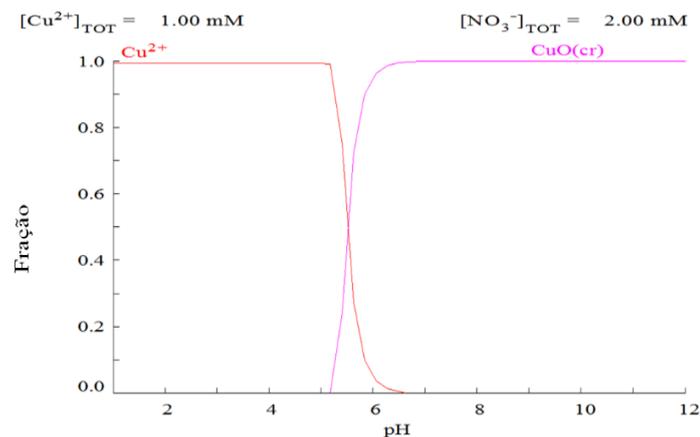


Figura 5.4 – Diagrama de especiação metálica do Cobre.



Os diagramas de especiação metálica supra apresentados são relativos às soluções a 1 mmol.L^{-1} de concentração inicial dos íons Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} . Para os testes de afinidade, foi empregado o pH 4,5, pois o zinco se apresenta na sua forma bivalente até o pH 5, sendo o valor mais baixo dentre os outros íons metálicos. Todos os metais estudados possuem apenas uma forma iônica no pH selecionado, segundo as simulações.

5.2. Testes de afinidade

Os testes de afinidade adsorptiva foram realizados para selecionar o sistema argila-metal com maior potencial de remoção. Deve-se destacar que outros fatores como mudança no pH do meio em contato com a argila e a facilidade de remoção da suspensão da argila das amostras coletadas foram avaliados. Na Tabela 5.1 encontram-se os valores das percentagens de remoção adsorptiva e da quantidade adsorvida de diferentes íons por argilas e vermiculita.

Tabela 5.1 – Resultados do teste de afinidade em percentual removido e quantidade adsorvida (q).

Adsorvente/metal		Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
Bofe	Remoção (%)	67,0 ± 0,4	91,9 ± 1,7	33,9 ± 1,1	72,0 ± 2,5
	q (mmol.g ⁻¹)	0,083 ± 0,001	0,116 ± 0,004	0,038 ± 0,003	0,085 ± 0,006
Verde-lodo	Remoção (%)	65,4 ± 0,3	94,2 ± 0,0	25,8 ± 0,9	68,4 ± 1,1
	q (mmol.g ⁻¹)	0,081 ± 0,001	0,119 ± 0,000	0,029 ± 0,002	0,080 ± 0,003
Fluidigel	Remoção (%)	45,4 ± 2,8	90,5 ± 0,9	93,7 ± 0,4	95,0 ± 0,6
	q (mmol.g ⁻¹)	0,056 ± 0,007	0,115 ± 0,002	0,105 ± 0,001	0,112 ± 0,002
Vermiculita	Remoção (%)	86,2 ± 0,5	95,3 ± 0,3	85,9 ± 0,2	83,7 ± 1,1
	q (mmol.g ⁻¹)	0,107 ± 0,002	0,121 ± 0,001	0,096 ± 0,001	0,098 ± 0,003

Na Tabela 5.1, é perceptível que o cádmio foi o íon melhor removido dentre as demais espécies iônicas avaliadas, atingindo valores de 95,3%. Dentre os adsorventes empregados, a vermiculita foi a que apresentou remoções acima de 80% para todos os íons metálicos envolvidos no estudo. No entanto, a argila Fluidigel apresentou quantidades adsorvidas maiores que a vermiculita, após passar pelo processo de calcinação para os íons Zn²⁺ e Cu²⁺, não sendo avaliado para os demais metais.

Os metais tóxicos Hg²⁺ e Cr⁶⁺ apresentam as maiores toxicidades em concentrações inferiores, dentre os padrões de emissão que a legislação exige, como apresentado na Tabela 1.1. No entanto, não foram selecionados para o teste de afinidade devido a dificuldades experimentais. Ambos metais necessitam de pH ≤ 2 para que ocorra predominantemente suas espécies iônicas solúveis, o que a elevada acidez do meio levaria à destruição da estrutura do adsorvente (DE ANDRADE *et al.*, 2018). A concentração cromo hexavalente também não pode ser mensurado por Espectrometria de Absorção Atômica, além de sofrer redução durante o processo adsorptivo, fatores que dificultam a obtenção de dados confiáveis para realização da modelagem de troca iônica (VIEIRA, DE ALMEIDA NETO e SILVA, 2014).

Figura 5.7 – Evolução do pH da solução de Zinco no teste de afinidade.

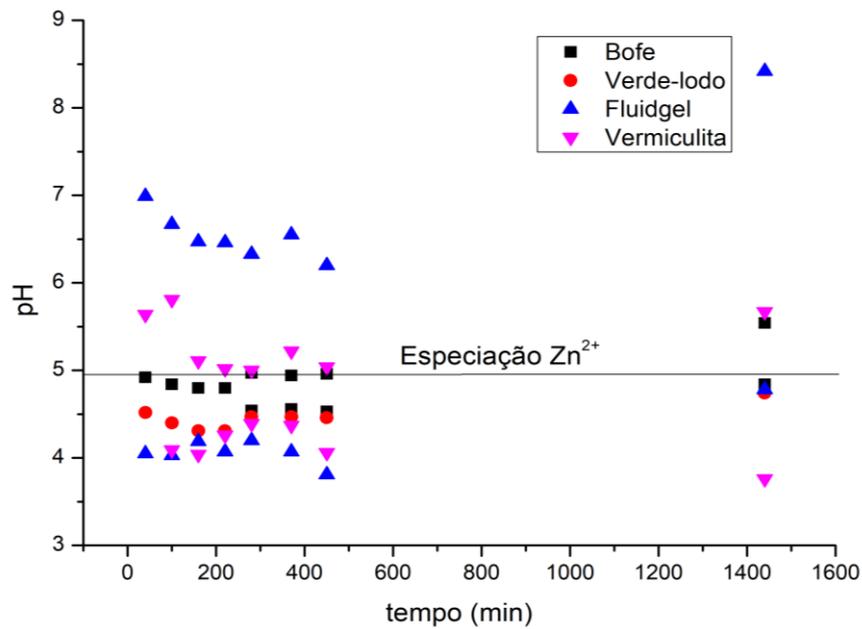
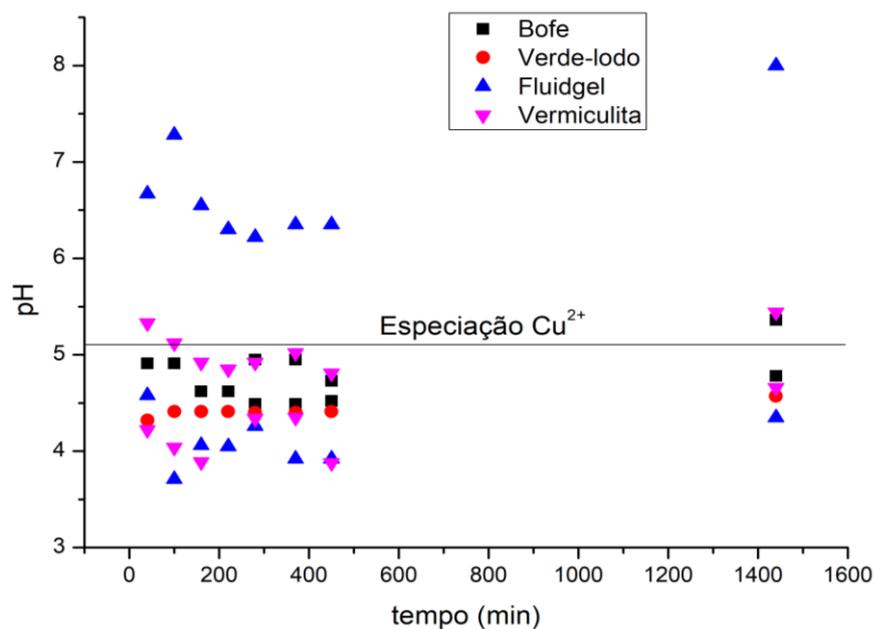


Figura 5.8 – Evolução do pH da solução de Cobre no teste de afinidade.



Como observado nas Figuras 5.5 a 5.8, as soluções com as argilas Bofe e Verde-lodo mantiveram o pH mais próximo do padrão de 4,5, o que favoreceu o processo adsorptivo sem interferências no pH. As argilas Fluidgel e vermiculita alteraram o pH da solução de maneira significativa, levando muitas vezes acima do pH de mínima precipitação.

O sistema de cádmio com vermiculita foi selecionado para continuidade do estudo, pois este apresentou um potencial de remoção bastante satisfatório e o pH da solução se manteve

abaixo do mínimo para precipitação dos íons durante todo o processo. Os íons cádmio ocorrem em espécie iônica bivalente até o pH de 8,2, fator que permite um controle satisfatório do pH, até mesmo com o uso da vermiculita sodificada.

5.3. Determinação do potencial zeta (pH_{ZPC})

Apesar de fazer parte da caracterização dos adsorventes, a mensuração do pH_{ZPC} tem grande importância na seleção do pH para realização dos experimentos adsortivos. O pH_{ZPC} representa o ponto de carga zero onde a superfície do material não tem potencial de atrair eletrostaticamente o íon em solução. Geralmente, quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ a superfície do material terá excesso de grupos negativos hidroxila dissociado apresentando uma capacidade de atração de cátions, o que não ocorre quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ (IBANEZ *et al.*, 2007). O perfil da carga superficial obtido, representado pelo potencial zeta, em função do pH se encontram nas Figuras 5.9 e 5.10, para a vermiculita expandida e sodificada, respectivamente.

Figura 5.9 – Perfil do potencial zeta da vermiculita expandida.

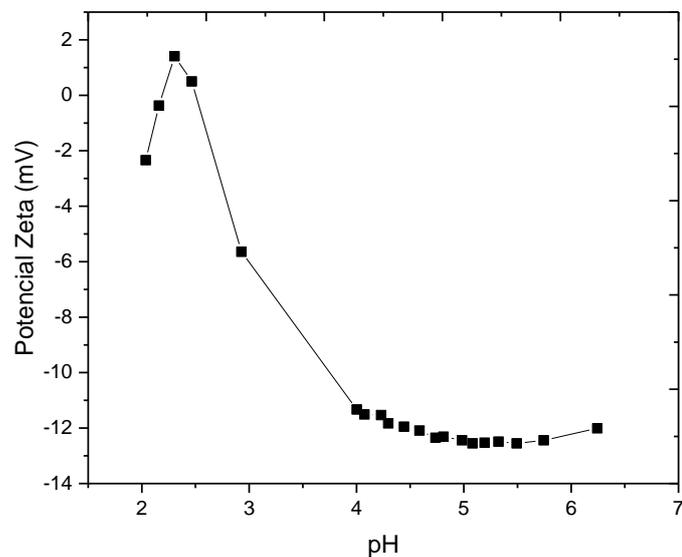
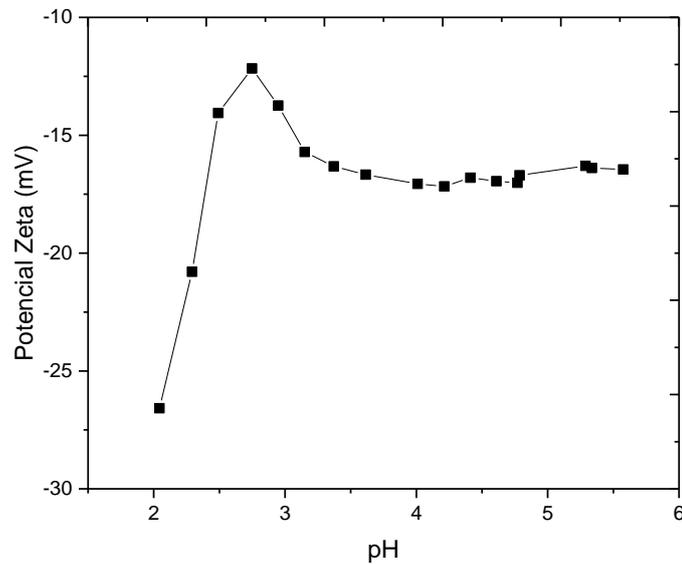


Figura 5.10 – Perfil do potencial zeta da vermiculita sodificada.



Na Figura 5.9, observa-se que o valor do pH_{ZPC} da vermiculita expandida se encontra em torno de 2,5. Em outros trabalhos a vermiculita expandida apresentou o esse valor abaixo de 2 (LIU *et al.*, 2017) ou mesmo com carga superficial negativa para toda a faixa de pH (SIS e UYSAL, 2014). Isso pode ser explicado pela elevada quantidade de íons trocáveis na superfície desse argilomineral, indicando que a vermiculita é um ótimo trocador catiônica.

Já a Figura 5.10 indica que a carga superficial da vermiculita sodificada é negativa para toda a faixa de pH estudada, em um valor bem abaixo em relação ao da vermiculita expandida. O tratamento com sódio foi realizado em pH 3, que pode levar à liberação de grande parte das cargas positivas dos íons trocáveis na superfície além de disponibilizar novos sítios aniônicos que estavam fisicamente inacessíveis ao adsorbato. Essa redução da carga superficial indica que o tratamento favoreceu o potencial de atração de cátions da vermiculita.

O pH de estudo dos processos adsortivos de Cd^{2+} em vermiculita expandida e sodificada deve ser fixado entre 2,5 (pH_{ZPC} da vermiculita expandida) e 8,2 (pH de mínima precipitação de Cd^{2+}). Portanto, pH selecionado para os próximos estudos foi fixado em 6 para que se obtenha consistência nos dados.

5.4. Estudo do processo adsortivo

O estudo de remoção do Cd^{2+} foi realizado utilizando vermiculita expandida (Ver) e vermiculita sodificada (VNa) como adsorventes. Ensaios cinéticos e de equilíbrio em diferentes condições foram efetuados em sistema estático de banho finito.

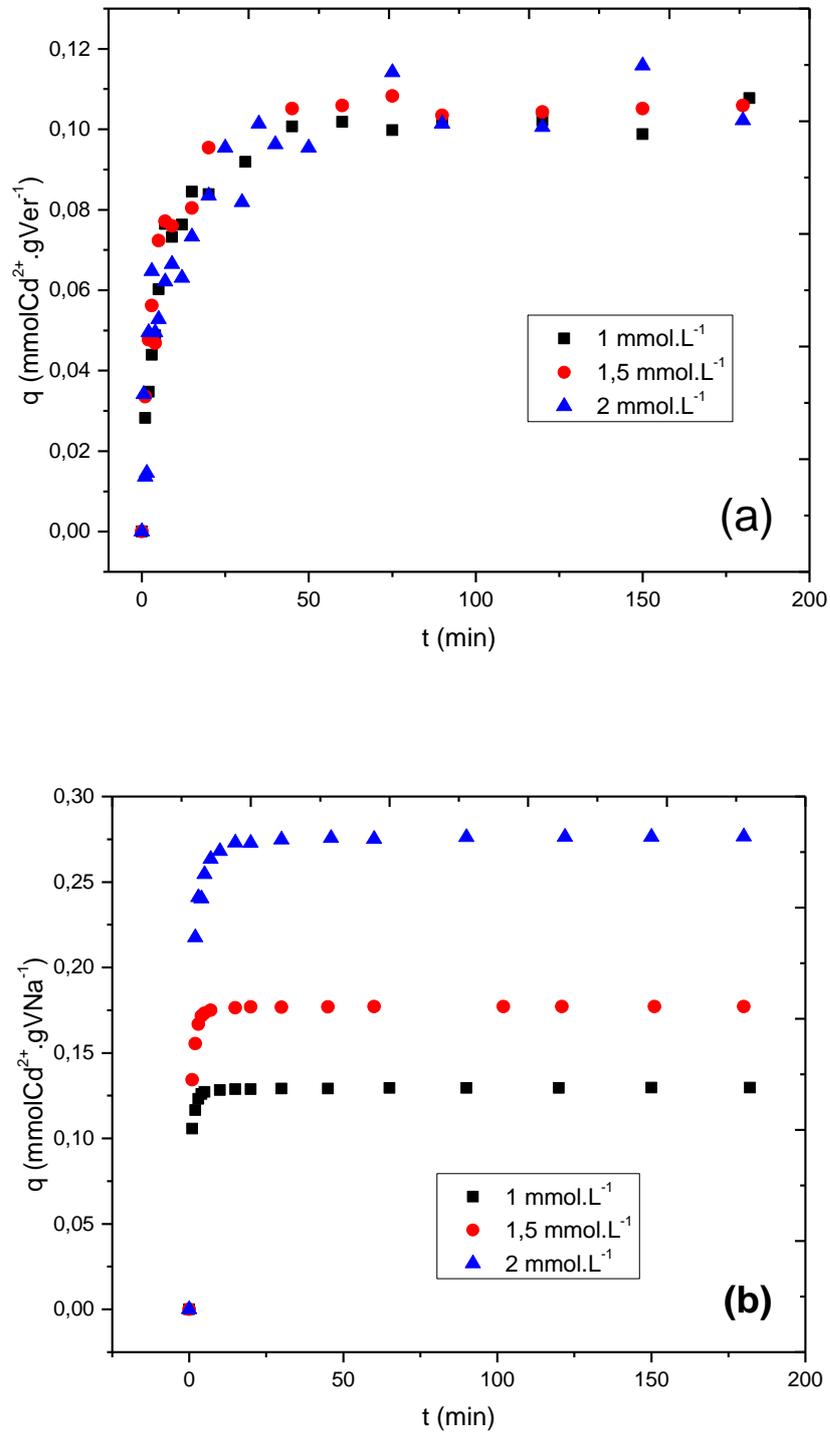
5.4.1. Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos utilizando a vermiculita expandida comercial e vermiculita tratada com sódio foram realizados em 3 diferentes concentrações iniciais (1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹), mantendo fixo os demais parâmetros. O pH foi constantemente monitorado e ajustado para 6 com uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de ácido nítrico quando necessário. As curvas de quantidade adsorvida (q) *versus* tempo (t) para todas condições iniciais estão representadas na Figura 5.11.

Observando a Figura 5.11(a), percebe-se que os perfis cinéticos são muito próximos para as 3 concentrações iniciais estudadas. Verifica-se que os valores de quantidade adsorvida de cádmio pela vermiculita expandida no equilíbrio (q_e) para as três concentrações iniciais não diferem muito. O tempo de equilíbrio é cerca de 45 minutos para os três casos. Meneguín *et al.* (2017) atingiram o equilíbrio em cerca de 30 minutos para remoção de cádmio utilizando argila bentonítica tratada com cálcio, tempo similar ao desse trabalho. Os percentuais de remoção de cádmio foram de 81, 75 e 58 % para as cinéticas de 1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹, respectivamente.

A Figura 5.11(b) indica que os comportamentos cinéticos também são similares para as 3 concentrações estudadas, no entanto as concentrações de equilíbrio aumentam com o aumento da concentração inicial. O tempo de equilíbrio é cerca de 10 minutos para os três casos. Ao fim dos ensaios cinéticos, foram obtidos percentuais de remoção de 99,4; 99,9 e 99,2% para as concentrações iniciais de 1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹, respectivamente. Pode-se considerar que para essas concentrações quase todo o cádmio foi removido da solução aquosa, indicativo que a massa de adsorvente foi superior nesse estudo após sua modificação.

Figura 5.11 – Cinética de adsorção de Cd^{2+} em: (a) vermiculita expandida, e (b) vermiculita sodificada.



Nas Figuras 5.12 e 5.13, são apresentados os ajustes dos modelos cinéticos de pseudoprimera ordem, pseudossegunda ordem, resistência à transferência de massa em filme externo (TMFE), difusão intrapartícula e Boyd para as curvas cinéticas de concentração inicial

de 1 mmol.L^{-1} de Cd^{2+} com vermiculita expandida *in natura* e sodificada, respectivamente. Os gráficos com os ajustes cinéticos dos ensaios de 1,5 e 2 mmol.L^{-1} serão apresentados no Apêndice I para complementar a análise.

Figura 5.12 – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 1 mmol.L^{-1} com vermiculita expandida.

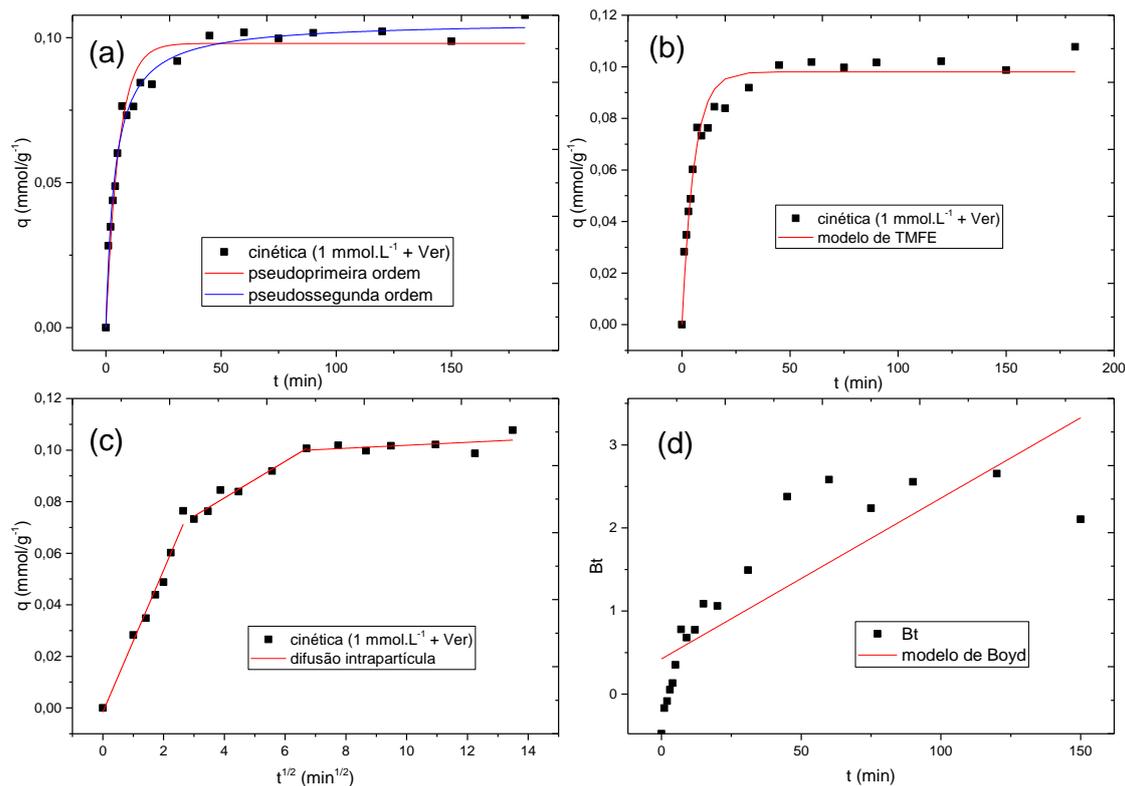
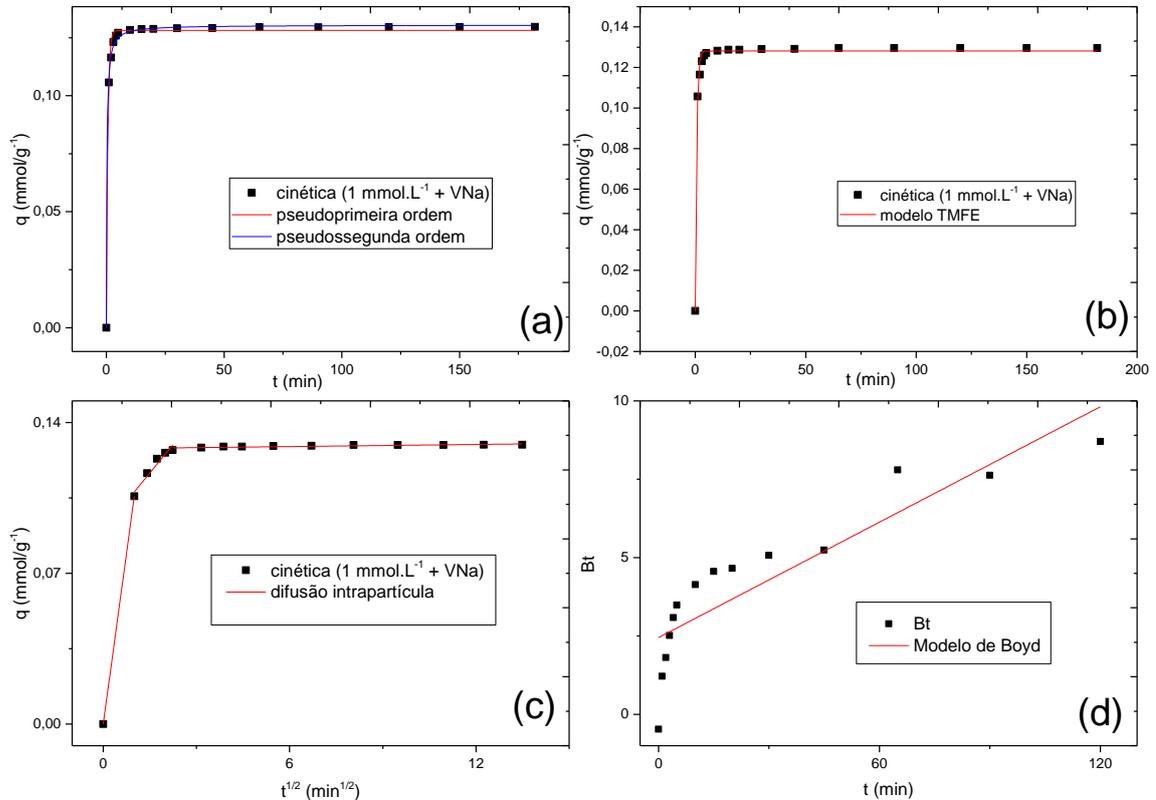


Figura 5.13 – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 1 mmol.L⁻¹ com vermiculita sodificada.



As Figuras 5.12 (a e b) e 5.13 (a e b) são encontrados os gráficos de quantidade adsorvida (q) em função do tempo (t) experimentais e os modelos ajustados de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e TMFE.

Nas Figuras 5.12(c) e 5.13(c) são apresentados os dados de q versus $t^{1/2}$, curva do modelo de difusão intrapartícula utilizada para avaliar as etapas limitantes. Para todas as curvas, foram observadas três etapas lineares o que indica que há três mecanismos que governam a transferência de massa. A primeira etapa é conhecida como difusão externa e se conclui entre 5 e 10 minutos para os ensaios com vermiculita (Ver) e em menos de um minuto para ensaios com a vermiculita sodificada (VNa). O ajuste linear da etapa central, referente a difusão intrapartícula, é utilizado para calcular o coeficiente de difusão do modelo. Essa etapa também foi menor para a vermiculita sodificada, o que indica que o tratamento do adsorvente com sódio favoreceu os mecanismos de transferência de massa.

Nas Figuras 5.12(d) e 5.13(d) são encontrados o ajuste linear do gráfico da função do modelo de Boyd: Bt versus tempo. A partir desse gráfico é possível avaliar etapas limitantes da cinética do processo, em que foi observado que o ajuste linear não intercepta a origem, indicando

que a transferência de massa no filme externo é relevante ao processo para os sistemas com os dois adsorventes. O valor do coeficiente linear do ajuste desse modelo é utilizado para calcular a difusividade de Boyd (D_i).

Os parâmetros e coeficientes obtidos através do ajuste dos modelos são mostrados nas Tabelas 5.2 e 5.3 para os sistemas com Ver e VNa, respectivamente. O coeficiente de determinação (R^2) e o Desvio Médio Relativo (DMR) foram utilizados para avaliar quais modelos estão mais adequados na representação dos dados experimentais. Os valores experimentais da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{exp}) foram determinados através da média dos últimos 5 pontos da cinética.

Avaliando os valores de R^2 na Tabela 5.2, todos os modelos obtiveram um ajuste significativo ao modelo ($R^2 > 0,85$), excluindo o modelo de Boyd para a concentração inicial de 2 mmol.L^{-1} . Além disso, avaliando os gráficos de Boyd, houve uma dispersão bem alta dos pontos em relação ao ajuste, em que a curva de 1 mmol.L^{-1} se aproximou melhor do comportamento esperado pelo modelo. O modelo de pseudossegunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, de acordo com os valores de R^2 e DMR. Meneguín *et al.* (2017), também obtiveram um melhor ajuste para o modelo de pseudossegunda ordem. O modelo de difusão intrapartícula foi ajustado para uma pequena quantidade de pontos em todos os ensaios, tornando o desvio dessa faixa linear relativamente alto em relação aos ajustes dos outros modelos.

Analisando a Tabela 5.3, de acordo com R^2 os modelos de pseudoprimeira ordem pseudossegunda ordem e TMFE apresentaram ajustes excelentes ($R^2 > 0,99$), onde esses modelos tem alta capacidade de descrever o comportamento cinético na faixa estudada. Além disso, modelo de Boyd não se apresentou adequado para descrever a cinética. De acordo com o DMR, o modelo de pseudossegunda ordem também apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para todos os ensaios realizados com VNa. Comparado com o sistema adsorativo Ver- Cd^{2+} , os dados se apresentaram menos dispersos, com valores melhores de R^2 e DMR. Provavelmente, isso aconteceu devido ao tratamento da vermiculita com sódio, reduzindo a variedade de íons trocáveis e a complexidade da matriz.

Tabela 5.2 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de modelos cinéticos de adsorção monocomponente para os ensaios com vermiculita expandida em diversas concentrações iniciais.

Modelos	Parâmetros	Concentrações (mmol.L ⁻¹)		
		1 mmol.L ⁻¹	1,5 mmol.L ⁻¹	2 mmol.L ⁻¹
Pseudoprimeira ordem	q _{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,10203	0,10543	0,10684
	q _e (mmol.g ⁻¹)	0,09804	0,10191	0,09769
	k ₁ (min ⁻¹)	0,17894	0,21351	0,15945
	R ²	0,95678	0,92985	0,84324
	DMR (%)	8,13055	10,6574	16,2482
	AICc	-183,632	-153,714	-191,244
Pseudossegunda ordem	q _e (mmol.g ⁻¹)	0,10569	0,10814	0,10683
	k ₂ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	2,43727	2,99592	2,11043
	R ²	0,98583	0,97028	0,90109
	DMR (%)	7,09588	6,52195	10,2250
	AICc	-204,828	-168,312	-214,387
TMFE	K _{TM} (min ⁻¹)	0,01324	0,01511	0,08793
	R ²	0,98047	0,92784	0,92894
	DMR (%)	8,13009	10,6526	16,2500
	AICc	-186,481	-154,302	-193,908
Modelo de Boyd	D _i (cm ² .s ⁻¹)	5,027.10 ⁻⁰⁹	1,003.10 ⁻⁰⁹	2,596.10 ⁻¹⁰
	R ²	0,85734	0,89898	0,58577
	DMR (%)	167,111	70,8370	86,9377
	AICc	-9,268	-10,114	-29,475
Difusão intrapartícula	K _d (mmol.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,0071	0,0076	0,01202
	C (mmol/g)	0,05305	0,05537	0,02716
	R ²	0,95119	0,86893	0,88985

Tabela 5.3 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de modelos cinéticos de adsorção monocomponente para os ensaios com vermiculita sodificada em diversas concentrações iniciais.

Modelos	Parâmetros	Concentrações (mmol.L ⁻¹)		
		1 mmol.L ⁻¹	1,5 mmol.L ⁻¹	2 mmol.L ⁻¹
Pseudoprimeira ordem	q _{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,12958	0,17713	0,27613
	q _e (mmol.g ⁻¹)	0,12813	0,17545	0,27223
	k ₁ (min ⁻¹)	1,6109	1,32629	0,71334
	R ²	0,99437	0,99485	0,99081
	DMR (%)	1,40733	1,44234	1,86466
	AICc	-183,904	-175,070	-151,971
Pseudossegunda ordem	q _e (mmol.g ⁻¹)	0,13045	0,17931	0,27912
	k ₂ (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	35,0276	19,0119	6,78067
	R ²	0,99886	0,99686	0,99832
	DMR (%)	0,64541	1,10960	0,81912
	AICc	-209,425	-184,943	-179,166
TMFE	K _{TM} (min ⁻¹)	1,58286	1,31117	0,69698
	R ²	0,99718	0,99741	0,99541
	DMR (%)	1,40715	1,42364	1,86448
	AICc	-186,962	-179,039	-155,052
Modelo de Boyd	B	0,06136	0,13513	0,08579
	D _i (cm ² .s ⁻¹)	1,136.10 ⁻⁰⁹	2,500.10 ⁻⁰⁹	1,589.10 ⁻⁰⁹
	R ²	0,76831	0,70336	0,72573
	DMR (%)	66,0017	72,0593	54,0167
	AICc	14,579	15,510	8,674
Difusão intrapartícula	K _d (mmol.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,0175	0,02171	0,02225
	C (mmol/g)	0,0901	0,1267	0,20073
	R ²	0,92141	0,86682	0,78229

A quantidade adsorvida no equilíbrio experimental (q_{exp}) aumentou consideravelmente com o aumento da concentração no início da cinética, assim como os valores obtidos pelos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Houve um aumento médio de 40,75% na

remoção de cádmio com o tratamento de sodificação da vermiculita. Provavelmente, o tratamento em pH ácido promoveu a formação de novos sítios ativos no adsorvente.

No ajuste do modelo de difusão intrapartícula foram plotados gráficos de q versus t , onde três regiões lineares foram obtidas: a primeira ocorre a difusão através da superfície da partícula; a segunda ocorre a difusão intrapartícula como etapa controladora do processo; e, por fim, uma etapa quase horizontal, correspondendo o equilíbrio sendo atingido. A primeira etapa é consideravelmente menor para o sistema com VNa, indicando uma menor influência da transferência externa quando utilizado esse adsorvente. O ajuste linear da etapa limitante foi relativamente adequado, o que indica que a difusão intrapartícula deve contribuir significativamente para o mecanismo de transferência de massa. O K_d se comportou como esperado, onde com o aumento da concentração inicial maior será a difusão intrapartícula. Comparando esse parâmetro entre os dois sistemas estudados, o K_d do sistema com a vermiculita sodificada se apresentou cerca de 2 vezes maior em relação ao adsorvente não tratado, indicando uma maior influência da difusão intrapartícula.

Em relação a quantidade adsorvida no equilíbrio para Ver, houve um sensível aumento dos valores experimentais no equilíbrio, quando se aumenta a concentração inicial. Todavia, quando avaliado através do parâmetro obtido do modelo de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, a mesma tendência não é seguida. Quando avaliada a constante cinética dos dois modelos, na concentração inicial de $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ foi obtido o maior valor, onde espera-se uma cinética de maior velocidade. Contudo, espera-se uma taxa de transferência de massa maior quando se tem um maior gradiente de concentração, ou seja, a 2 mmol.L^{-1} . Os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem não descrevem adequadamente o número de sítios ativos disponíveis o que pode explicar a divergência do comportamento esperado para as constantes cinéticas.

No sistema com VNa, quando se comparam as constantes cinéticas (K_1 e K_2), houve uma redução desses valores com o aumento da concentração inicial, assim como o K_{TM} do modelo de Transferência de massa em filme externo, indicando que a transferência externa não é o mecanismo de maior influência na adsorção. No entanto, houve também um aumento significativo dessas constantes em relação sistema com vermiculita expandida. Isso acontece devido à substituição dos íons permutáveis K^+ e Mg^{2+} presentes em Ver por Na^+ , íon que possui maior velocidade para trocar de fase (Ma *et al.*, 2019).

O modelo de TMFE apresentou um ajuste muito similar ao de pseudoprimeira ordem, apresentando valores muito próximos de DMR. Avaliando os seus parâmetros é possível observar

que quando se eleva a concentração inicial, a constante de transferência de massa (K_{TM}) aumenta para o sistema com Ver e diminui para o sistema com VNa, indicando que a resistência à transferência externa deixa de ser limitante com o tratamento da vermiculita com sódio

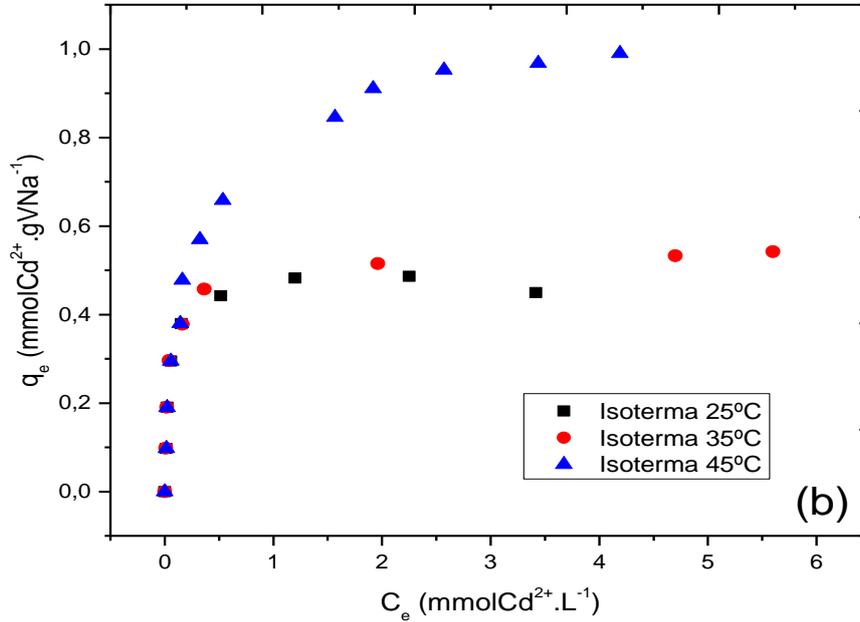
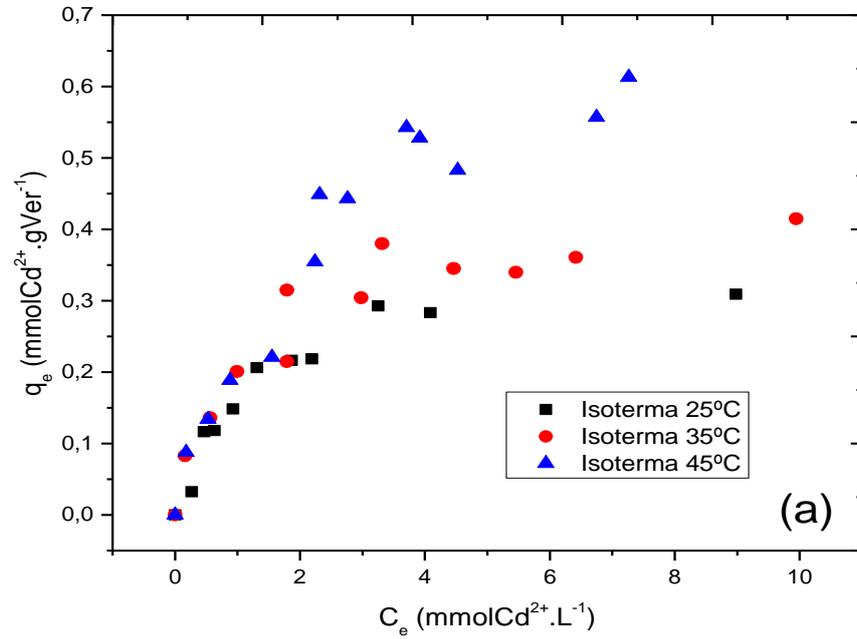
5.4.2. *Isotermas de adsorção*

Na Figura 5.14 são apresentadas as isotermas de equilíbrio adsorptivo monocomponente do cádmio na vermiculita expandida (a) e sodificada (b) referente às temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Analisando a forma das isotermas de íons cádmio em vermiculita expandida *in natura* (Ver) na Figura 5.14(a) é possível observar que houve um comportamento similar para as três temperaturas estudadas, onde todas podem ser classificadas como favoráveis. Na Figura 5.14(b) todas as isotermas de íons cádmio em VNa podem ser classificadas como extremamente favoráveis. Porém, constata-se uma mudança considerável no perfil entre a isoterma de 35 e 45 °C. Este platô deve ser explicado por alguma alteração físico-química do sistema para temperaturas mais altas, promovendo uma elevada capacidade adsorptiva. Verifica-se ainda um aumento da capacidade máxima adsorptiva com o aumento da temperatura, indicando que o processo é de natureza endotérmica tanto para adsorção de Cd^{2+} em Ver, quanto em VNa.

Nas Tabelas 5.4 e 5.5 podem ser observados os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos. O coeficiente de determinação R^2 , Desvio Médio Relativo (DMR) e o critério de Akaike corrigido (AIC_c) foram utilizados para avaliar a adequação dos modelos aos dados experimentais. Na primeira linha da tabela se encontra o valor da capacidade máxima de adsorção (q_{max}), calculada a partir da média dos três últimos pontos experimentais.

Figura 5.14 – Experimentos de equilíbrio adsorptivo utilizando a vermiculita expandida (a) e sodificada (b).



Os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich para cada uma das isotermas são apresentados de forma conjunta na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Ajustes dos modelos de equilíbrio monocomponente de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich para as isotermas com Ver a 25 °C (a), VNa a 25 °C (b), Ver a 35 °C (c), VNa a 35 °C (d), Ver a 45°C (e) e VNa a 45°C (f).

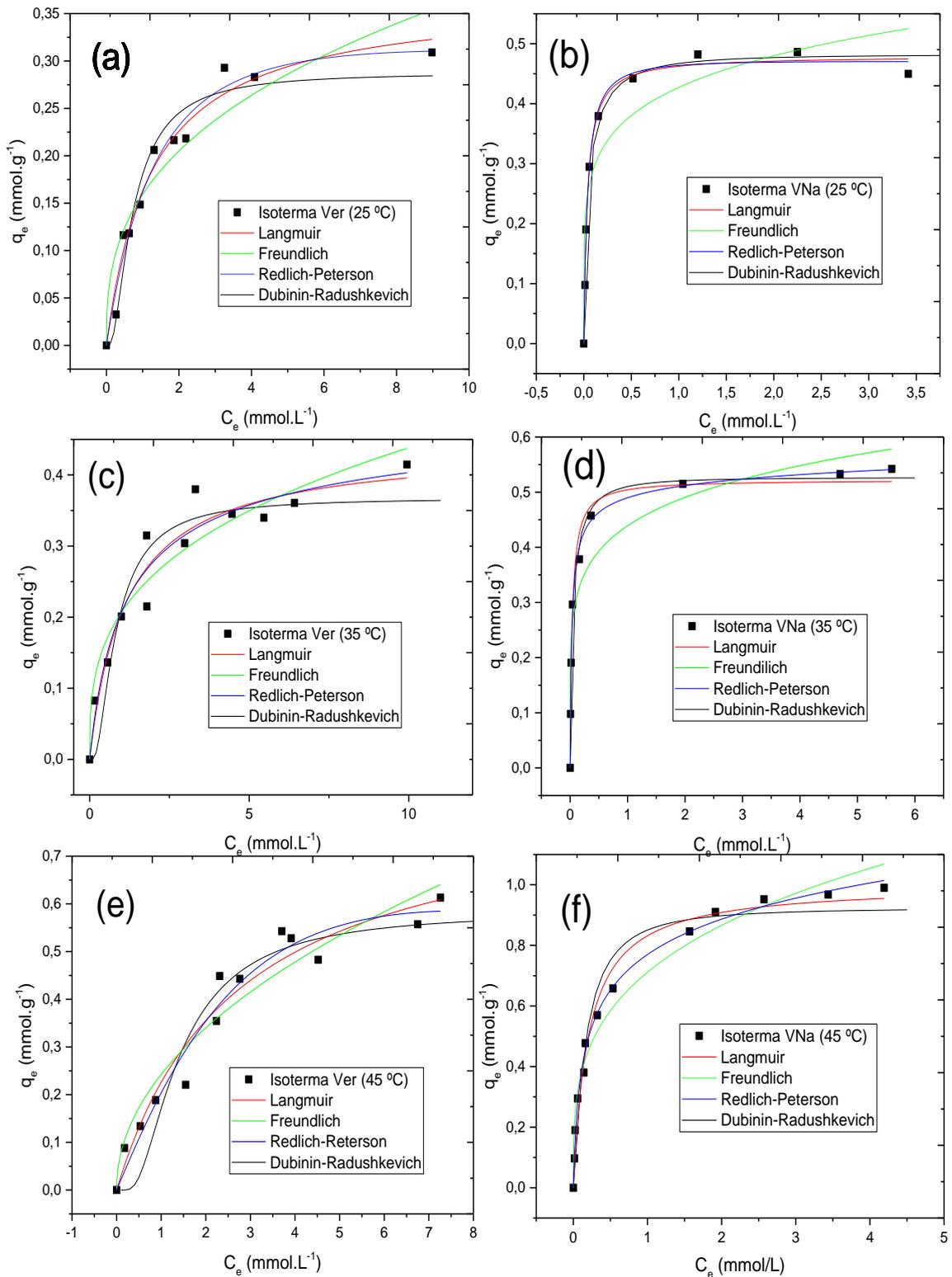


Tabela 5.4 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos de equilíbrio monocomponente da vermiculita expandida para diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C).

Modelos	Parâmetros	Temperaturas		
		25 °C	35°C	45 °C
Experimental	q_{\max} (mmol/g)	0,29494	0,37164	0,55109
	q_{\max} (mmol/g)	0,36805	0,44125	0,83435
Langmuir	K_L (L/mmol)	0,79519	0,87433	0,37127
	R_L	0,12283	0,10315	0,27054
	R^2	0,97236	0,94619	0,95677
	DMR (%)	14,1021	9,89607	11,5001
	AICc	-79,072	-74,020	-72,591
	K'	0,15932	0,20697	0,24231
Freudlich	N	2,74843	3,06963	2,03983
	R^2	0,90052	0,92182	0,93218
	DMR (%)	26,1763	12,1290	14,1402
	AICc	-64,986	-69,538	-66,736
	K_{RP}	0,24071	0,45208	0,22188
Redlich-Peterson	α_{RP}	0,48981	1,17480	0,08917
	B	1,13878	0,93895	1,50309
	R^2	0,97639	0,94691	0,96215
	DMR (%)	12,2311	9,48932	12,3671
	AICc	-75,569	-69,468	-69,986
	q_m (mmol/g)	0,28747	0,36730	0,58374
Dubinin-Radushkevich	β (mol ² /J ²)	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
	E (KJ/mol)	1,779	1,691	1,169
	R^2	0,78229	0,83437	0,88988
	DMR (%)	10,9901	18,3083	24,9228
	AICc	-64,402	-58,587	-57,495

Tabela 5.5 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos de equilíbrio monocomponente da vermiculita sodificada para diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C).

Modelos	Parâmetros	Temperaturas		
		25 °C	35°C	45 °C
Experimental	q_{\max} (mmol/g)	0,47267	0,52997	0,96991
	q_{\max} (mmol/g)	0,47981	0,52275	1,00128
Langmuir	K_L (L/mmol)	26,6601	27,2490	4,90029
	R_L	0,01086	0,00651	0,04642
	R^2	0,99626	0,98742	0,98232
	DMR (%)	5,27541	5,08151	11,0218
	AICc	-63,242	-56,554	-69,930
	K'	0,42712	0,43899	0,71113
Freundlich	N	5,95031	6,24575	3,52097
	R^2	0,88699	0,91590	0,97196
	DMR (%)	21,7127	21,4135	17,3215
	AICc	-38,787	-39,454	-63,934
	K_{RP}	12,2016	18,3427	10,0331
Redlich-Peterson	α_{RP}	25,3029	36,4455	12,0321
	β_{RP}	1,01130	0,95510	0,84638
	R^2	0,96215	0,99544	0,99508
	DMR (%)	5,22462	4,40932	5,76406
	AICc	-56,396	-58,481	-82,227
	q_m (mmol/g)	0,48217	0,52655	0,92347
Dubinin-Radushkevich	β (mol ² /J ²)	1,1.10 ⁻⁸	1,0.10 ⁻⁸	2,4.10 ⁻⁸
	E (KJ/mol)	6,807	7,051	4,518
	R^2	0,97847	0,98437	0,9517
	DMR (%)	7,2395	5,6081	16,2695
	AICc	-48,655	-48,932	-53,526

De acordo com a Tabela 5.4, é possível observar que todos os modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais das isotermas de Cd²⁺ com Ver ($R^2 > 0,85$), com exceção do modelo de Dubinin-Radushkevich. Já em relação às isotermas de Cd²⁺ com VNa, na Tabela 5.5,

verifica-se que todos os modelos apresentaram um excelente ajuste aos dados experimentais ($R^2 > 0,95$), com exceção do modelo de Freundlich. Nos dois sistemas os modelos de Langmuir e de Redlich-Peterson foram os que apresentaram os ajustes mais adequados aos dados experimentais devido aos maiores valores do R^2 e menores do DMR, onde o R^2 de Redlich-Peterson foi levemente maior. Os dois modelos apresentam certa similaridade, onde Redlich-Peterson contém coeficientes empíricos permitindo um melhor ajuste aos dados experimentais. No entanto, o modelo de Langmuir possui significado teórico e mais ampla aplicação em processos adsorptivos. Portanto, hipóteses como superfície homogênea, adsorção em monocamada e número de sítios finitos energeticamente equivalentes são relativamente válidas devido ao ajuste satisfatório do modelo de Langmuir.

Os valores de q_{\max} do modelo de Langmuir apresentaram comportamento similar ao obtido experimentalmente, se elevando com o aumento da temperatura, assim como os valores de q_m do modelo de Dubinin-Radushkevich, fato que confirma que a adsorção é favorecida com o aumento de temperatura nos dois sistemas. O fator de separação (R_L) obtido do modelo de Langmuir se encontrou entre 0 e 1 em todos os casos, indicando que as isotermas são favoráveis e corroborando com o perfil observado das curvas. O valor obtido do modelo para as isotermas com VNa se encontrou muito mais próximo de 0, indicando que essas isotermas são ainda mais favoráveis do que as com Ver.

A partir da energia livre de sorção (E) calculada no modelo de Dubinin-Radushkevich é possível obter informações sobre a natureza da ligação formada no processo adsorptivo. Para todas as temperaturas, esse parâmetro se encontra abaixo de 8 kJ.mol^{-1} , caracterizando o processo adsorptivo como fisissorção. No entanto, a vermiculita sodificada apresentou valores maiores do que a expandida, indicando formação de ligações mais fortes.

Quanto aos parâmetros obtidos do modelo de Freundlich, a constante K' está relacionada à capacidade de adsorção, elevando seu valor com o aumento da temperatura. Maiores valores foram obtidos para os sistemas com VNa, comportamento similar ao experimental. Já a constante n está relacionada à heterogeneidade dos sítios adsorptivos e esse valor está relativamente próximo para as 3 isotermas, como esperado quando considerado o mesmo material adsorvente. No entanto, após o tratamento com sódio esse valor aumentou, indicando uma maior heterogeneidade dos sítios ativos. Provavelmente, isso acontece devido ao tratamento em meio ácido que o adsorvente sofreu, formando mais sítios de adsorção que tem uma energia diferente dos de troca iônica.

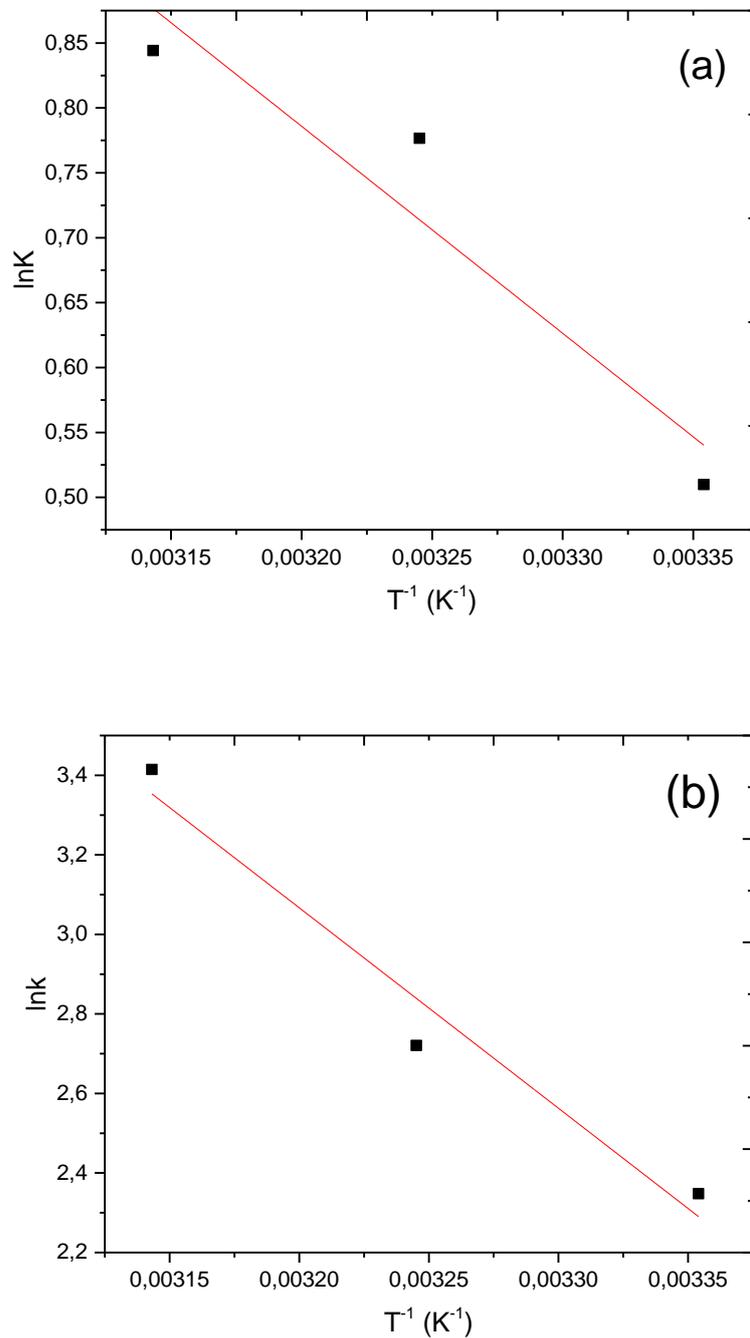
Comparando o ajuste de modelos aos dois sistemas, verifica-se comportamento similar aos ocorrido no estudo cinético, onde menores valores de DMR e maiores de R^2 do sistema com VNa indicam que a menor complexidade da matriz promoveu um melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais. Considerando a temperatura ambiente (25 °C) e o modelo de Langmuir como a melhor descrição para ambos os sistemas, a máxima capacidade de adsorção de cádmio em vermiculita expandida foi de 0,36805 mmolCd.g⁻¹ (41,37 mgCd.g⁻¹) e em vermiculita sodificada foi de 0,47981 mmolCd.g⁻¹ (53,93 mgCd.g⁻¹). Portanto, o tratamento da vermiculita com sódio eleva sua máxima capacidade em 30,37% para remoção de cádmio. Dentro da faixa de estudo com VNa, na temperatura mais elevada (45 °C) foi alcançada a maior capacidade de remoção (112,55 mgCd.g⁻¹), mais que dobrando seu valor quando comparado a isoterma de 25 °C.

O valor de q_{\max} reportado por Fonseca, de Oliveira e Arakaki (2006) foi de 56,2 mgCd.g⁻¹ para adsorção de Cd²⁺ em vermiculita expandida na temperatura ambiente (25 °C). Considerando as diferenças estruturais e químicas para os diferentes lotes desse adsorvente natural, o q_{\max} obtido neste trabalho foi relativamente próximo. Comparado a outros trabalhos da literatura (Tabela 3.3) de adsorção de cádmio em outros adsorventes convencionais e não-convencionais, esse material tratado apresentou capacidade de remoção bastante satisfatória, consideravelmente maior que outros argilominerais comumente reportados na literatura, como montmorilonita e caulinita.

5.4.3. *Termodinâmica do processo*

As grandezas termodinâmicas avaliadas foram a variação de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia de Gibbs (ΔG), obtidos a partir de ajustes linear do gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$, onde o K é a constante de equilíbrio adequada ao sistema. A constante de equilíbrio (K) pode variar a depender de qual modelo de equilíbrio melhor representa o sistema e se ajustando mais adequadamente à equação de Van't Hoff (eq. 3.36). Neste caso, o valor K foi o coeficiente linear da região de diluição infinita das isotermas, obtidos pela lei de Henry (eq. 3.34). A Figura 5.16 apresenta os gráficos do ajuste da equação de Van't Hoff aos dados de $\ln(K)$ versus $1/T$.

Figura 5.16 – Ajuste da equação de Van't Hoff para obtenção de grandezas termodinâmicas para os sistemas Cd^{2+} com Ver (a) e Cd^{2+} com VNa (b).



Na Figura supra apresentada, é possível observar uma tendência linear para ambos os sistemas, o que indica que Lei de Henry representou bem a constante de equilíbrio. As Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam os valores de ΔH , ΔS e ΔG , para os sistemas com Ver e VNa, respectivamente. O coeficiente de determinação (R^2) da regressão linear será utilizado para avaliar a aplicabilidade do método para obter as grandezas termodinâmicas do sistema.

Tabela 5.6 – Grandezas termodinâmicas obtidas da lei de Henry aplicada a isotermas de adsorção de Cd^{2+} em vermiculita expandida (Ver).

T (°C)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²
25	-1,264			
35	-1,989	13,259	48,958	0,811
45	-2,232			

Tabela 5.7 – Grandezas termodinâmicas obtidas da lei de Henry aplicada a isotermas de adsorção de Cd^{2+} em vermiculita sodificada (VNa).

T (°C)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²
25	-5,817			
35	-6,967	41,886	159,522	0,928
45	-9,027			

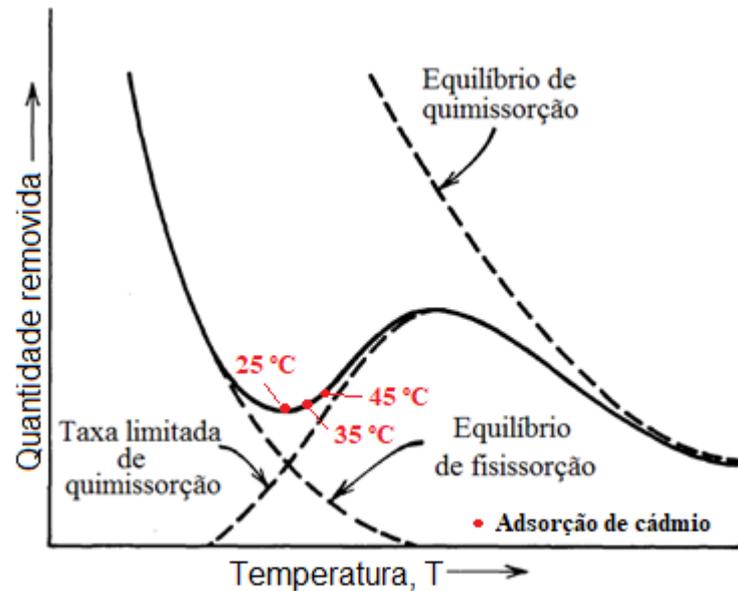
Observando as Tabelas 5.6 e 5.7, para todos os casos os valores de ΔG são negativos, indicando a espontaneidade do processo e que o mesmo é termodinamicamente viável. Segundo Yu *et al.* (2001), o valor encontrado pela energia de Gibbs pode prever a natureza das ligações formadas durante a adsorção, onde a faixa de 0 a -20 kJ.mol⁻¹ é referente a ocorrência de fisissorção e, quando os valores estão entre -80 a -400 kJ.mol⁻¹, ocorre quimissorção. Tanto no caso de adsorção de Cd^{2+} em vermiculita expandida, quanto em vermiculita sodificada, os valores de ΔG se encontraram na faixa de fisissorção, corroborando com o indicado pela energia livre de sorção (E) do modelo de Dubinin-Radushkevich.

A variação de entropia (ΔS) da adsorção com Ver e VNa determinados foram de +48,96 e +159,52 kJ.mol⁻¹.K⁻¹, respectivamente. Valores positivos indicam que a entropia do sistema aumenta após a adsorção, onde o adsorbato possui alta afinidade e a desordem da interface sólido/fluido aumenta, podendo haver alterações estruturais no adsorvente.

Segundo os valores de ΔH positivos obtidos para faixa estudada, constata-se que o processo adsorptivo de íons cádmio é favorecido com o aumento da temperatura, caracterizando um processo endotérmico. Esses valores também indicam a natureza do processo (SAHA e CHOWDHURY, 2011), onde o sistema com Ver se encontra na faixa caracterizada como fisissorção (2,1 a 20,9 kJ.mol⁻¹) e o sistema com VNa se encontra entre a faixa de fisissorção e

quimissorção (80 a 200 kJ.mol^{-1}). O gráfico da Figura 5.17 sobrepõe os resultados na provável região em que ocorre o processo adsorativo.

Figura 5.17 – Quantidade removida em função da temperatura na adsorção do Cd^{2+} por vermiculita expandida e sodificada.



Fonte: adaptado de Hills Jr., 1977.

De acordo com a Figura 5.17, as isotermas tanto da vermiculita expandida quanto da sodificada foram obtidas entre as regiões que ocorrem o equilíbrio de fisissorção e de quimissorção. A única região exotérmica do diagrama de Hills Jr. (1977) ocorre próximo ao equilíbrio de fisissorção, onde há uma pequena influência das reações químicas no fenômeno adsorativo. Além disso, os valores absolutos mais baixos de ΔH e ΔG sugerem que a maior parte da sorção ocorre por interações de natureza física.

Diversos trabalhos reportados na literatura estudaram a adsorção de íons Cd^{2+} em adsorventes convencionais e não convencionais. Fan *et al.* (2008) realizaram estudos termodinâmicos da bioadsorção de Cd^{2+} em biomassa da bactéria da espécie *Penicillium Simplicissimum*, onde obtiveram um valor relativamente similar de ΔH ($20,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ao encontrado nesse trabalho, além do valor de ΔS positivo. No entanto, isso não é uma regra e depende muito das características físico-químicas do adsorvente utilizado, como revelado na Tabela 5.8, os valores de ΔH e ΔS para diferentes adsorventes.

Tabela 5.8 – Valores de ΔH e ΔS encontrados na literatura para adsorção de íons Cd^{2+} em diversos adsorventes convencionais e não-convencionais.

Adsorvente	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Autor
Bentonita tipo Fluidigel modificada	-6,65	-1,05	Galindo <i>et al.</i> (2012)
Resíduo da extração do alginato da <i>Sargassum filipedula</i>	-39,61	-54,26	Nishikawa, Silva e Vieira (2018)
<i>Penicillium simplicissimum</i>	20,03	130,90	Fan <i>et al.</i> (2008)
Alga (<i>Ceramium virgatum</i>)	-31,80	-42,40	Sari e Tuzen (2008)
Resíduo de côco	-13,70	21,20	Ho e Ofomaja (2006)
Biomassa de funcho	10,34	51,00	Rao <i>et al.</i> (2010)

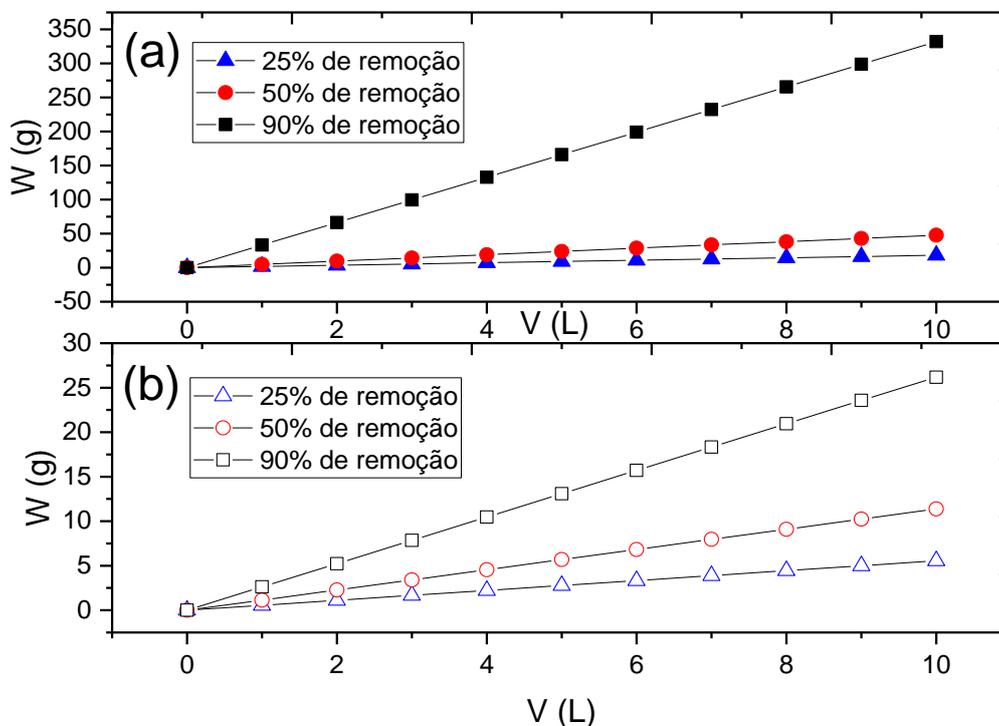
5.4.4. Projeto simplificado de adsorção em batelada

O projeto simplificado em batelada consiste em determinar a quantidade necessária de adsorvente (m_{ad}) para remoção de diferentes percentuais de Cd^{2+} de um efluente sintético com concentração e temperatura fixada. Neste trabalho foi utilizado o modelo de Langmuir como mais adequado para representar a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio, e seu valor substituído no balanço de massa, representado na equação 5.1.

$$m_{ad} = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{q_e} = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{\frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}} \quad (5.1)$$

As constantes q_{max} e K_L , foram obtidas da isoterma de Langmuir a 25 °C. Foi considerada 1 mmol/L a concentração inicial de Cd^{2+} . As quantidades de adsorvente necessárias para potencial remoção de 25, 50 e 90% de um efluente sintético com concentração inicial de 1 mmol.L⁻¹ de Cd^{2+} estão apresentadas na Figura 5.18.

Figura 5.18. Massa de adsorvente necessária (W) para remoção de diferentes percentuais de Cd^{2+} de um efluente com 1mmolCd.L^{-1} . (a) Vermiculita expandida *in natura*; (b) Vermiculita sodificada.



É possível observar que a quantidade necessária de VNa é muito menor do que de Ver, para as mesmas condições. Por exemplo, para remoção de 90% do Cd^{2+} de 10 litros da solução é necessário até 12,7 vezes mais de Ver. Portanto, o tratamento de sodificação proposto pode ser viável, considerando grandes volumes de efluente, a quantidade do adsorvente sodificado é bem menor. Além disso, entre a remoção de 50 e 90% é necessário pouco mais que o dobro de VNa, já para Ver a quantidade é cerca de 7 vezes maior. Isso demonstra que o adsorvente sodificado é muito mais eficiente na remoção de íons Cd^{2+} .

5.5. Estudo do processo de troca iônica

5.5.1. Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

Os resultados dos experimentos de Capacidade de Troca Catiônica e Capacidade de cada íon trocável se encontra na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Capacidade de troca catiônica (CTC) e capacidade de cada metal trocável da vermiculita expandida sodificada.

Amostra	CTC (meq/100g)	qMg(max) (mmol/g)	qNa(max) (mmol/g)	qK(max) (mmol/g)	qCa(max) (mmol/g)
Ver	210,44±7,46	1,0216±0,1025	–	0,0181±0,0056	0,0125±0,0029
VNa	233,19±16,9	0,0508±0,0110	2,2711±0,3284	–	–

De acordo com a Tabela 5.9, observou-se um aumento na capacidade de troca catiônica após o tratamento da vermiculita com sódio. Os valores determinados para ambos os adsorventes se situam entre os valores reportados na literatura por Malandrino *et al.* (2006) de 120 meq/100g e Nishikawa, de Almeida Neto e Vieira (2012) de 445 meq/100g para vermiculita. A grande variação desse parâmetro se deve a diferenças da composição dos lotes desse argilomineral.

A amostra de vermiculita expandida apresentou majoritariamente íons Mg^{2+} trocáveis, onde foram constatadas pequenas quantidades de íons K^+ e Ca^{2+} , representando menos de 5% do total de cátions. O mesmo aconteceu com a vermiculita sodificada, no entanto o íon majoritário foi o Na^+ . Com isso, para o desenvolvimento da modelagem de troca iônica não foi necessário considerar esses íons de menor concentração, uma vez que o efeito deles não é expressivo neste sistema.

5.5.2. Avaliação da cinética de troca-iônica

Durante o estudo cinético também foram avaliados os perfis dos metais leves relevantes em função do tempo. De acordo com a análise de CTC, o sistema com Ver apresentou 97% de Mg^{2+} em metais trocáveis e VNa cerca de 98% de Na^+ , onde os demais componentes foram considerados insignificantes no estudo de troca iônica.

Vale salientar alguns pontos antes da análise da troca iônica para que os valores possam ser comparados corretamente. Primeiramente, foi realizado um experimento “branco” para o sistema com vermiculita expandida, nas mesmas condições da cinética, no entanto sem íons Cd^{2+} na solução. O objetivo foi determinar a quantidade de íons desorvidos pelo material que não estão envolvidos na troca iônica, liberados por dissolução. Para vermiculita sodificada não foi necessária essa análise, pois no fim do tratamento do material com sódio a amostra foi lavada com água deionizada (pH 6) até que todos os íons solúveis fossem eliminados.

Nas Figuras 5.19 e 5.20 são apresentados os perfis cinéticos, o experimento “branco” e os perfis teóricos de troca iônica (1 mmol/L) para os sistemas com Ver e VNa, respectivamente. As concentrações são dadas em mEq/L, pois essa unidade leva em consideração a quantidade de cargas envolvida na troca possibilitando a comparação direta do perfil teórico e experimental. As demais cinéticas de troca iônica (1,5 e 2 mmol/L) são apresentadas no Apêndice II.

Figura 5.19 – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 1 mmol/L de Cd^{2+} com vermiculita expandida.

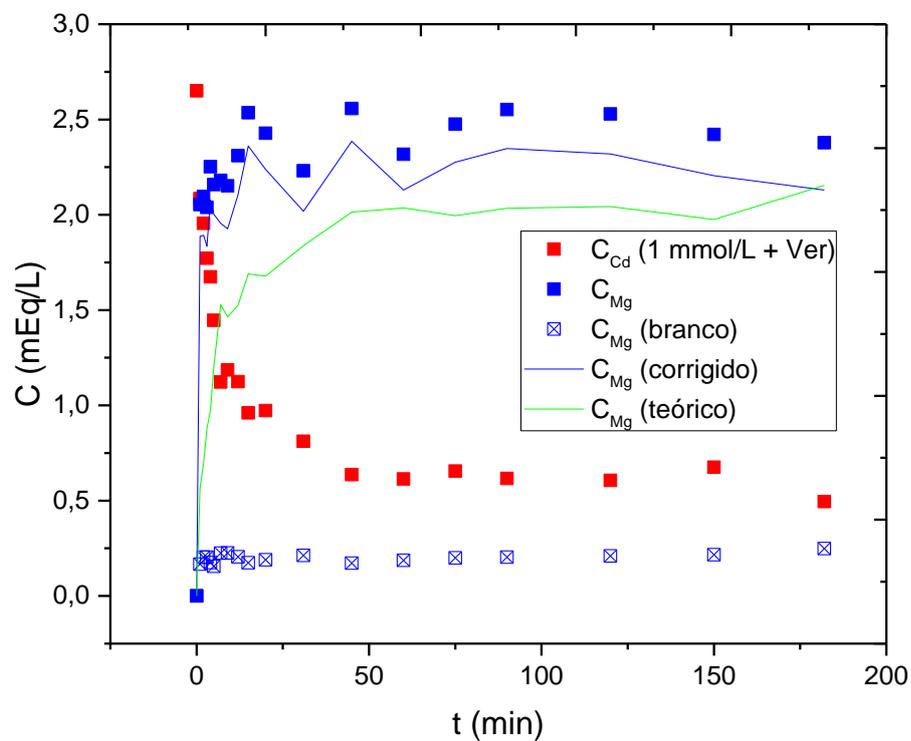
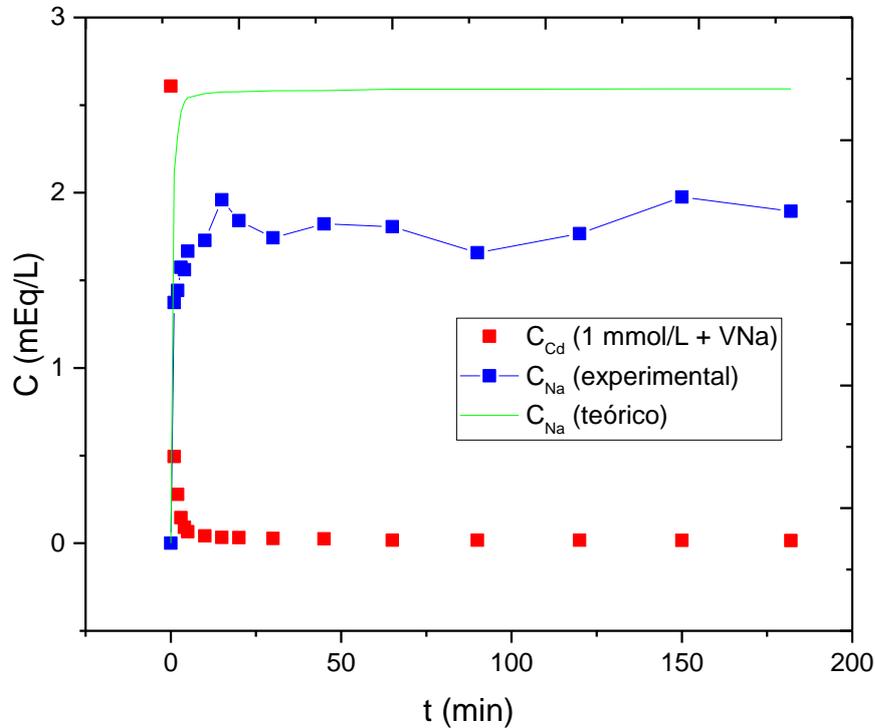


Figura 5.20 – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 1 mmol/L de Cd^{2+} com vermiculita sodificada.



O perfil observado nos dois casos apresenta grande similaridade com o descrito por Borba (2009), onde a concentração de Cd^{2+} na fase fluida reduz simultaneamente com o aumento do metal presente inicialmente no sítio de troca iônica. A concentração do metal liberado apresentou uma oscilação no início do equilíbrio, provavelmente devido à elevada afinidade pela fase fluida do metal leve, em que a rápida mudança de fase faz com que a concentração de equilíbrio seja ultrapassada.

O valor teórico da cinética leva em consideração o que deveria ser desorvido do íon trocável caso a reação estequiométrica de troca iônica fosse satisfeita. Esta reação é representada pela Equação 3.17, que para os sistemas com Ver e VNa são descritas pelas Equações 5.2 e 5.3, respectivamente.



Onde a concentração teórica do metal leve liberado (B), em mEq/L, pode ser calculada através da Equação 5.4.

$$C_{B(\text{teórico})} = \frac{z_{Cd}}{z_B} [C_{Cd0} - C_{Cd}(t)] \quad (5.4)$$

Onde z é a carga do íon, C_{cd0} (mmol/L) é a concentração inicial de Cd^{2+} em solução e $C_{Cd}(t)$ (mmol/L) é a concentração de Cd^{2+} no tempo t . Para determinar se a eletroneutralidade foi razoavelmente satisfeita durante a troca, o percentual teórico foi calculado em relação ao valor experimental considerando os últimos 5 pontos da cinética e apresentado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Percentual teórico da troca iônica durante o equilíbrio dos experimentos cinéticos.

Trocaador iônico	Concentração inicial da cinética		
	1 mmol/L	1,5 mmol/L	2 mmol/L
Vermiculita expandida	(110,7 ± 6,8)%	(97,7 ± 5,4)%	(92,8 ± 7,0)%
Vermiculita sodificada	(70,2 ± 4,7)%	(70,4 ± 9,3)%	(75,1 ± 4,0)%

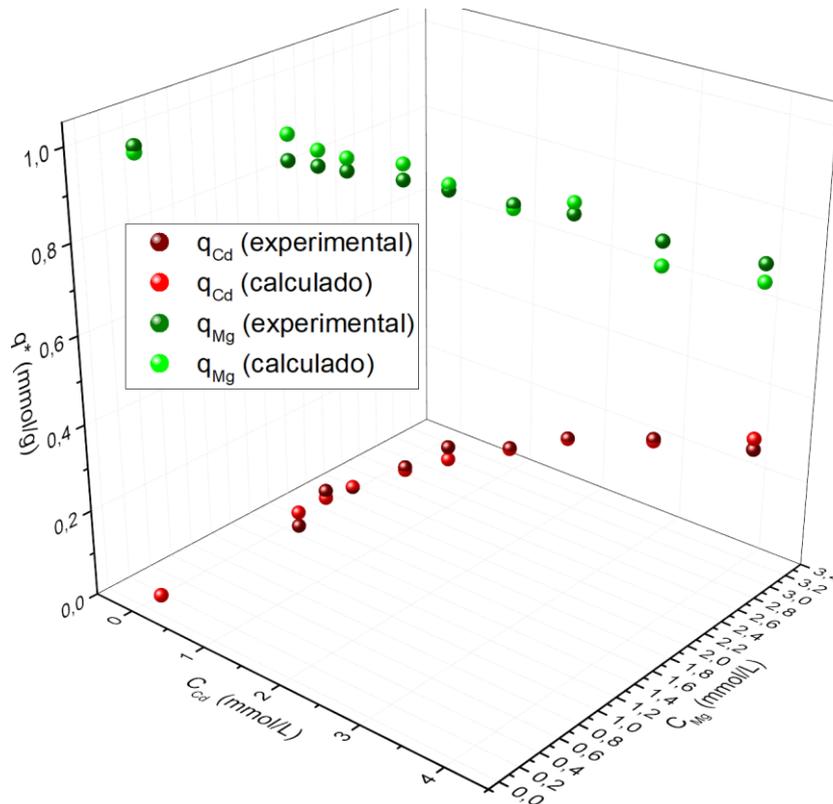
Para o sistema com vermiculita expandida, uma média de 100,4% de Mg^{2+} foi liberado em relação ao que deveria ser liberado teoricamente em uma reação de troca iônica com Cd^{2+} . O maior desvio absoluto do valor teórico observado foi de 10,7%, considerado relativamente baixo, referente a possíveis propagações de erro dos experimentos e medições. Isso indica que o mecanismo que rege a remoção do metal tóxico por esse argilomineral foi predominantemente a troca-iônica. Já no caso da vermiculita sodificada, apenas uma média de 71,9% de Na^+ foi liberado em relação ao valor teórico, indicando que parte do cádmio é removido por outro mecanismo adsorptivo. Possivelmente, isso se deve ao tratamento realizado na sodificação, no qual a amostra foi submetida a um pH ácido que pode ter levado à formação de novos sítios de adsorção.

5.5.3. Avaliação do equilíbrio de troca-iônica

Durante os experimentos de equilíbrio também foram mensuradas as concentrações dos metais leves relevantes liberados pelo argilomineral. Visto que grande parte da literatura considera modelos adsorptivos em sistemas como o desse trabalho, essa análise foi realizada com o objetivo de ajustar modelos que descrevam o perfil de forma mais adequada. O modelo de

Langmuir binário obteve um bom ajuste para o sistema de troca iônica de Cd^{2+} com Mg^{2+} em vermiculita expandida. Na Figura 5.21 é apresentado o perfil experimental e calculado pelo modelo desse sistema a 25 °C. As isotermas de 35 e 45 °C estão apresentadas no Apêndice III.

Figura 5.21 – Ajuste do modelo Langmuir binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Mg^{2+} em vermiculita expandida a 25 °C e pH 6.



As isotermas de troca iônica desse sistema apresentaram o perfil esperado teoricamente. Em concentrações mais elevadas de Cd^{2+} uma maior quantidade de Mg^{2+} é liberada em solução, de forma que a quantidade absorvida de metal pesado pela vermiculita se encontra muito próximo da redução do metal leve. Assim, pode-se confirmar que nesse sistema a troca iônica representa o único mecanismo relevante para remoção. Os parâmetros ajustados do modelo de Langmuir binário aos dados experimentais das isotermas com Ver (25, 35 e 45 °C) se encontram na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Parâmetros ajustados do modelo de Langmuir binário aos dados experimentais de equilíbrio da troca iônica de Cd^{2+} com Mg^{2+} em vermiculita expandida.

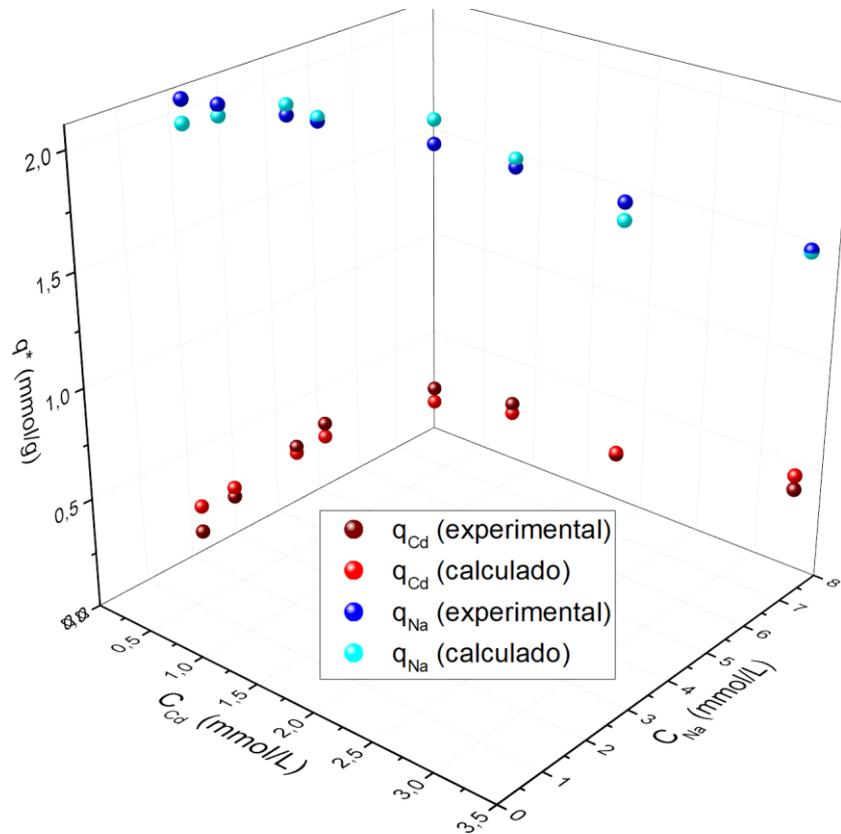
Parâmetros	Temperatura de equilíbrio		
	25 °C	35 °C	45 °C
$q_{\text{Cd}(\text{max})}$ (mmol/g)	0,8927	0,9544	0,8515
$q_{\text{Mg}(\text{max})}$ (mmol/g)	1,0216	1,0216	1,0216
$K_{\text{I,Cd}}$ (L/mmol)	76,0222	159,8783	1119,7545
$K_{\text{I,Mg}}$ (L/mmol)	187,6226	377,0512	656,6689
F_{obj}	0,0153	0,0462	0,0814
R^2	0,9242	0,8967	0,8854
R^2 (ajustado)	0,9040	0,8724	0,8584

Para a realização desse ajuste, o valor de $q_{\text{Mg}(\text{max})}$ foi fixado em 1,0216 mmol/g, que é o valor máximo de Mg^{2+} trocável obtido no experimento de capacidade de troca catiônica (CTC). O modelo foi relativamente bem ajustado aos dados experimentais, visto que todos os R^2 estão acima de 0,8. De acordo com os coeficientes de determinação ajustados, não houve redução significativa, indicando que as 4 variáveis selecionadas para esse modelo apresentam um bom poder explicativo do equilíbrio de troca-iônica (MONTGOMERY, PECK e VINING, 2012). Portanto, os modelos teóricos mais simples como o de Langmuir mono e multicomponente podem explicar bem esse sistema apenas em termos de parâmetro relacionados a capacidade máxima de adsorção e constante de equilíbrio de Langmuir.

No entanto, os valores de $q_{\text{Cd}(\text{max})}$ não concordaram com a modelagem adsorptiva. A constante de equilíbrio de Langmuir, indicou que nas temperaturas de 25 e 35 °C o trocador apresenta maior seletividade para o Mg^{2+} . Contudo, em 45 °C o trocador apresentou maior afinidade ao Cd^{2+} , sendo essa a temperatura mais indicada dentre as temperaturas estudadas.

Para o sistema com vermiculita sodificada, o modelo de Langmuir binário não se ajustou satisfatoriamente aos dados. Sendo assim, foi proposta a adição de coeficientes exponenciais empíricos às concentrações na fase líquida. Esta proposição resulta no modelo de Langmuir-Freundlich como relatado na Tabela 3.3. Na Figura 5.22 é apresentado o perfil experimental e calculado pelo modelo desse sistema a 25 °C. As isotermas de 35 e 45 °C estão apresentadas no Apêndice III.

Figura 5.22 – Ajuste do modelo Langmuir-Freundlich binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Na^{2+} em vermiculita sodificada a 25 °C e pH 6.



O perfil apresentado é diferente do esperado teoricamente, pois a adsorção de Cd^{2+} e a dessorção de Na^{+} não apresentaram uma relação estequiométrica. Além disso, o perfil de dessorção do metal leve foi mais próximo do linear diferente da adsorção do metal tóxico. Isso acontece porque a troca-iônica não é o único mecanismo de remoção desse sistema, podendo ocorrer adsorção por atrações eletrostáticas ou complexação por grupos silanol e alumíniol (BADAWY; EL-BAYAA; ABD ALKHALIK, 2010). Os parâmetros ajustados do modelo de Langmuir-Freundlich binário aos dados experimentais das isotermas com VNa (25, 35 e 45 °C) se encontram na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Parâmetros ajustados do modelo de Langmuir-Freundlich binário aos dados experimentais de equilíbrio da troca iônica de Cd^{2+} com Na^+ em vermiculita sodificada.

Parâmetros	Temperatura de equilíbrio		
	25 °C	35 °C	45 °C
$q_{\text{Cd(max)}}$	1,5421	1,5219	1,2849
$q_{\text{Na(max)}}$	2,2711	2,2711	2,2711
$K_{\text{l,Cd}}$	39759,6	40474,7	276,6
$K_{\text{l,Na}}$	65219,5	64080,9	95,1574
K_{Cd}	0,25	0,25	0,25
K_{Na}	0,25	0,25	0,6667
F_{obj}	0,06764	0,22497	0,07273
R^2	0,6207	0,8033	0,9877
R^2 (ajustado)	0,3678	0,6960	0,9839

Para a compleição desse ajuste, o valor de $q_{\text{Na(max)}}$ foi fixado em 2,2711 mmol/g, que é o valor máximo de Na^{2+} trocável obtido no experimento de capacidade de troca catiônica (CTC). O coeficiente de determinação (R^2) também foi relativamente alto para as isotermas de 35 e 45 °C, indicando que o modelo representa bem o comportamento experimental nesses casos. O grande número de parâmetro desse modelo reduziu consideravelmente sua representatividade, principalmente para as isotermas de 25 e 35 °C, como observado no valor do R^2 (ajustado). Comparando com os modelos monocomponente de adsorção de Cd^{2+} , o Langmuir-Freundlich binário se apresentou bem menos adequado, com exceção da isoterma de 45 °C. Isso acontece pela diferença na forma da isoterma de adsorção de Cd^{2+} e dessorção de Na^+ , representando uma grande discrepância do princípio de eletroneutralidade da troca iônica.

Em suma, ambos os modelos representaram quantitativamente bem o equilíbrio dos dois sistemas, mas poucos parâmetros forneceram informações relevantes para uma análise qualitativa. Possivelmente, isso se deve à complexidade da matriz utilizada na adsorção que apresenta uma heterogeneidade elevada nos tipos de sítio, além da necessidade de obtenção de dados mais consistentes com maior controle das variáveis do sistema.

Os modelos monocompostos se apresentaram mais descritivos onde foi possível observar o comportamento endotérmico do sistema. Em aplicações de tratamento de efluentes é importante o conhecimento de parâmetros como temperatura, granulometria e dosagem de adsorvente fornecidos por este tipo modelagem. Todavia, essas análises são menos onerosas e mais rápidas, além do fato de que os metais leves liberados pelos argilominerais não afetam a toxicidade final do efluente tratado.

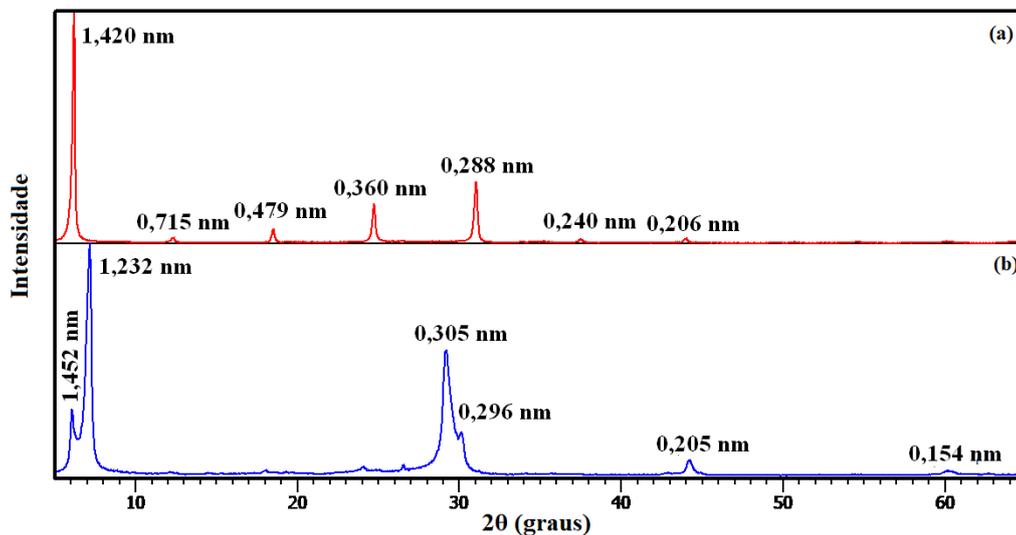
5.6. Caracterização antes e após processo adsorativo

Com o objetivo de caracterizar o adsorvente utilizado antes e após ser contaminada com cádmio, foram realizadas as técnicas descritas na seção 4.6. Também foram avaliadas as mudanças ocorridas na vermiculita após o tratamento com sódio.

5.6.1. Cristalinidade

Nas Figuras 5.23 e 5.24 são apresentados os padrões de difração de raios X para os adsorventes antes e após o processo adsorativo, respectivamente. Os difratogramas representados em vermelho são da vermiculita expandida e em azul da vermiculita sodificada.

Figura 5.23. Espectros de difração de raios X para os adsorventes aplicados antes do processo adsorativo. (a) Vermiculita expandida; (b) Vermiculita sodificada.



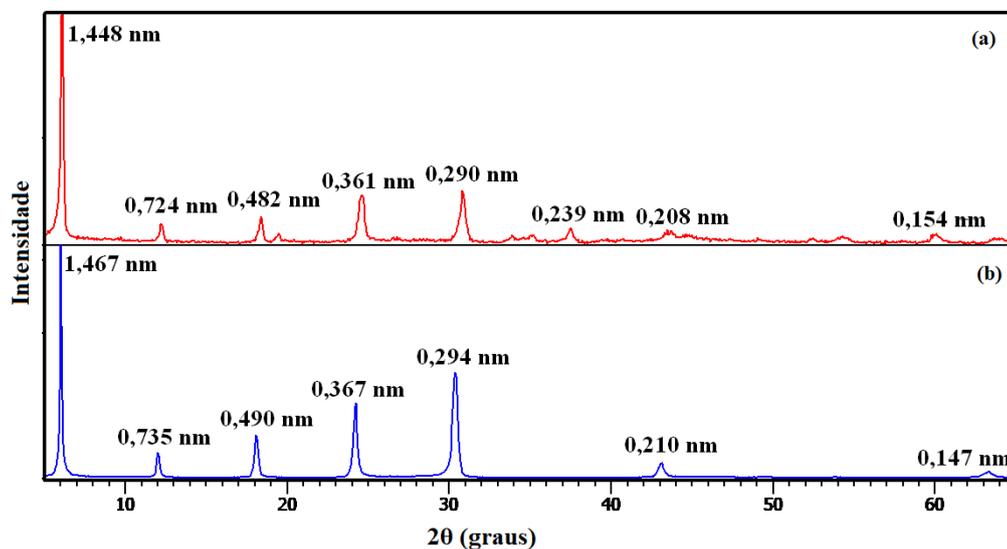
Ambos os adsorventes apresentaram o pico característico da distância interplanar da vermiculita, referente a região entre 1,4 e 1,5 nm, indicando que há uma dupla camada de água (MORAES *et al.*, 2019). No entanto, a Figura 5.23(b) indicou a presença de duas fases, devido a um pico em torno de 1,5 nm referente a forma da Mg^{2+} -vermiculita (*in natura*) e outro de maior intensidade em 1,2 nm referente à Na^{+} -vermiculita. Portanto, apesar do tratamento não ter modificado completamente o adsorvente, a análise indica uma maior presença da fase formada pelo complexo com sódio (PÉREZ-MAQUEDA *et al.*, 2003).

No difratograma da amostra Ver foram observados picos referentes a 7 reflexões basais. Já na Figura 5.23(b), há formação de 6 picos, onde alguns se encontram em regiões diferentes da sua forma *in natura*, sugerindo que o tratamento com sódio promove uma alteração na estrutura

cristalina do adsorvente. Esse comportamento se deve à lixiviação e à troca-iônica dos íons presentes na região intercamadas, onde anteriormente tinha predominantemente o íon bivalente (Mg^{2+}) que foi substituído pelo monovalente (Na^+). O difratograma obtido para amostra VNa apresentou um padrão similar ao da vermiculita ativada com NaOH obtida por Moraes *et al.* (2019). Considerando que foi possível obter o mesmo padrão através de tratamentos diferentes, a fase da vermiculita sodificada foi obtida com sucesso. Na Figura 5.24, é possível observar em vermelho e azul os difratogramas das vermiculitas *in natura* e sodificada, após a contaminação por cádmio.

Após a contaminação das amostras, ambas apresentaram distância interplanar na região característica da vermiculita. Além disso, as mesmas possuem um padrão de picos muito similar à da vermiculita expandida, indicando que a substituição dos íons trocáveis por Cd^{2+} promove uma estrutura cristalina próxima à da Mg-vermiculita (*in natura*), possivelmente por terem a mesma valência.

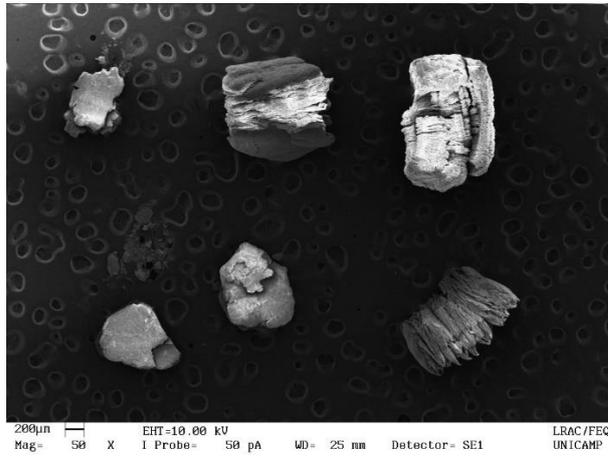
Figura 5.24. Espectros de difração de raios X para os adsorventes contaminados com Cd^{2+} . (a) Vermiculita expandida; (b) Vermiculita sodificada.



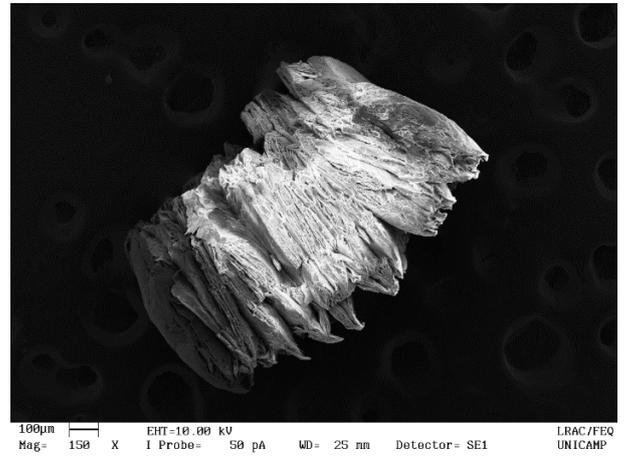
5.6.2. Análise morfológica

As morfologias dos adsorventes pré e pós adsorção foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas Figura 5.25 a 5.28 se encontram micrografias em diversas ampliações e ângulos das amostras Ver, VNa, Ver+Cd e VNa+Cd, respectivamente.

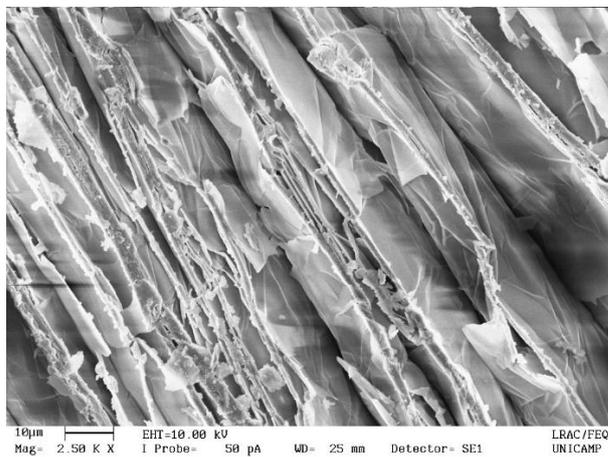
Figura 5.25. Micrografias da vermiculita expandida. Ampliações: (a) 50x; (b) 150x; (c) 2500x; (d) 150x (região da superfície lamelar).



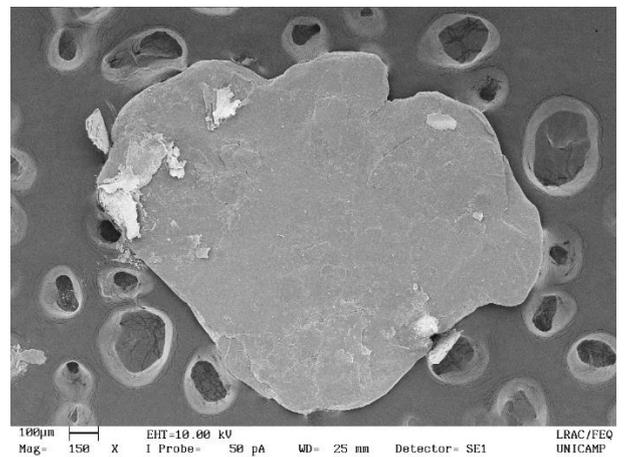
(a)



(b)

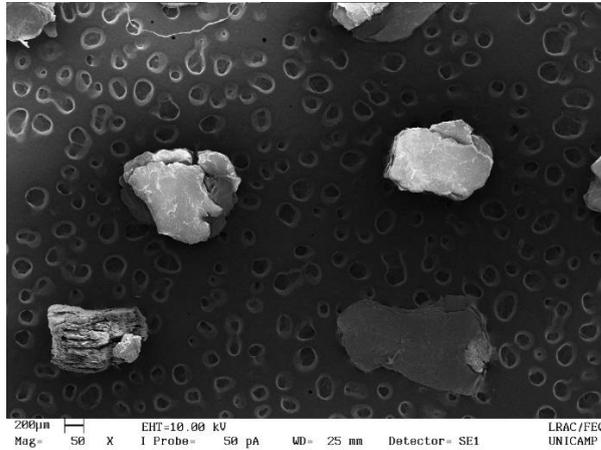


(c)

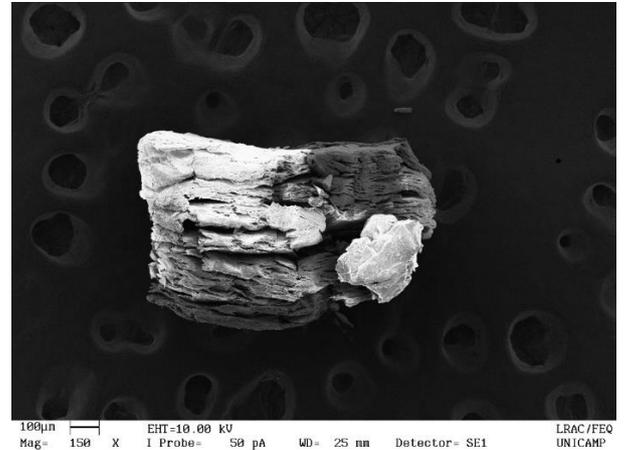


(d)

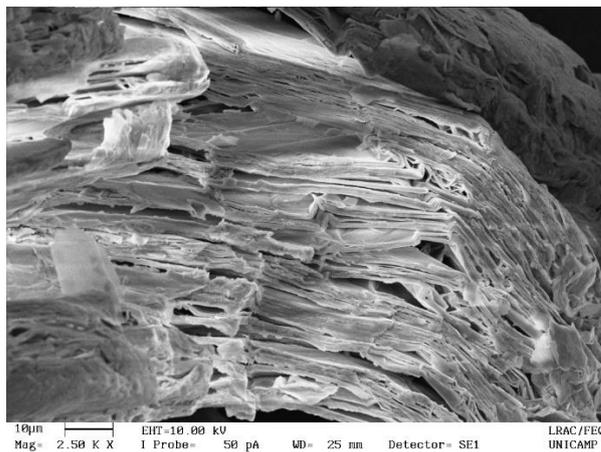
Figura 5.26. Micrografias da vermiculita contaminada com Cd^{2+} . Ampliações: (a) 50x; (b) 150x; (c) 2500x; (d) 1000x (região da superfície lamelar com mapeamento do cádmio representado em vermelho).



(a)



(b)

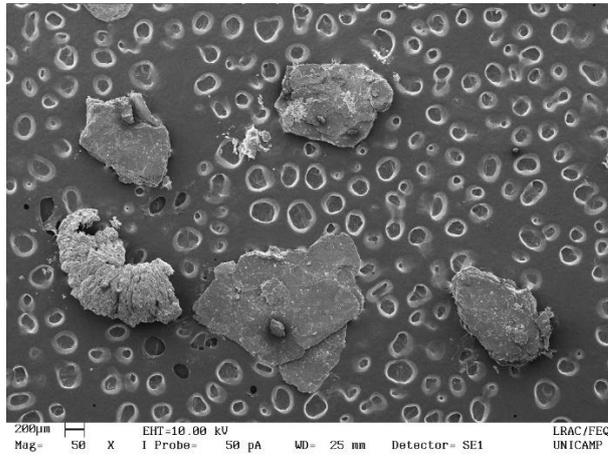


(c)

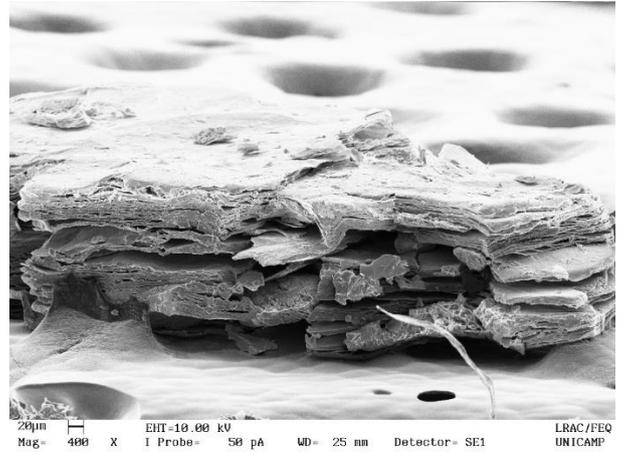


(d)

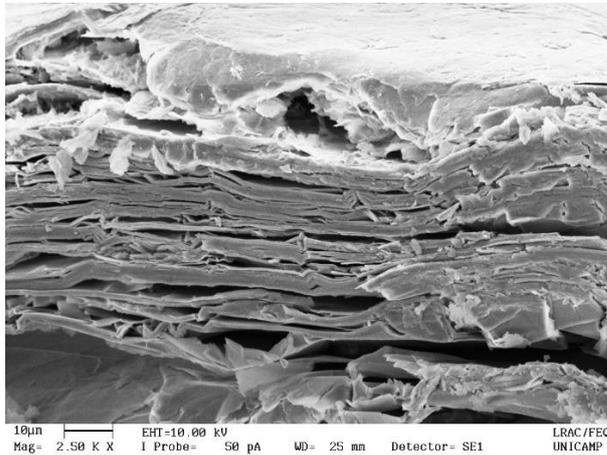
Figura 5.27. Micrografias da vermiculita sodificada. Ampliações: (a) 50x; (b) 400x; (c) 2500x; (d) 1000x (região da superfície lamelar com mapeamento do sódio representado em azul).



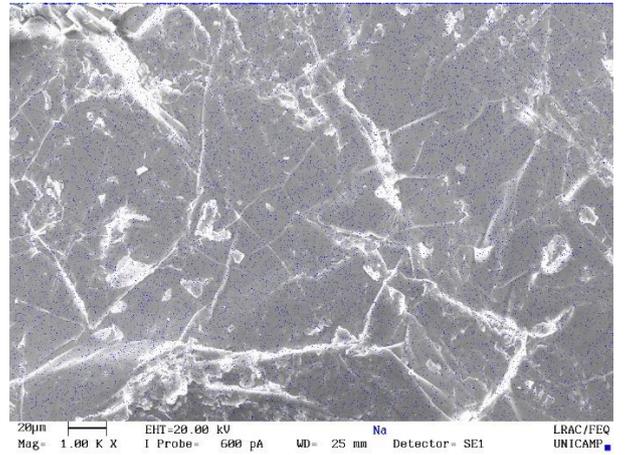
(a)



(b)

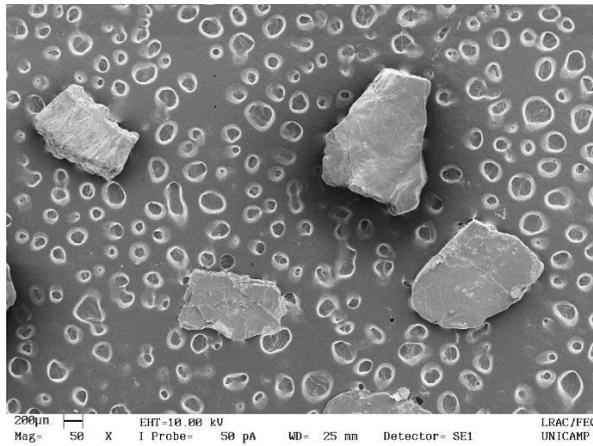


(c)

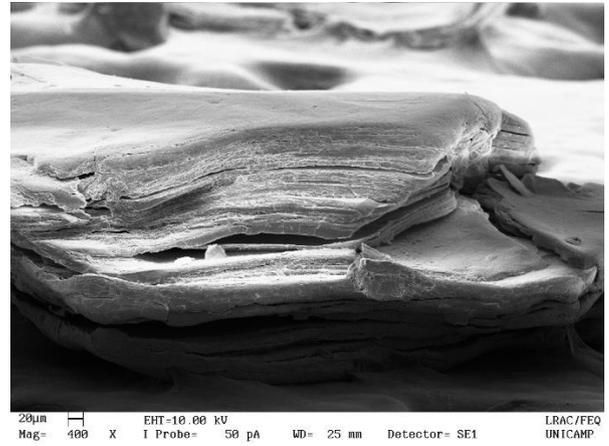


(d)

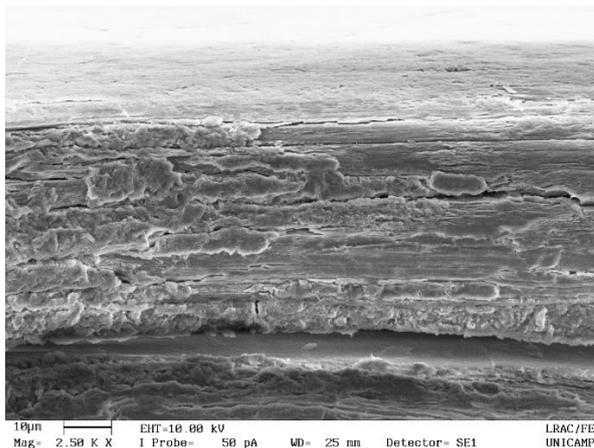
Figura 5.28. Micrografias da vermiculita sodificada contaminada com Cd^{2+} . Ampliações: (a) 50x; (b) 400x; (c) 2500x; (d) 1000x (região da superfície lamelar com mapeamento do cádmio e do sódio representados em vermelho e azul, respectivamente).



(a)



(b)



(c)



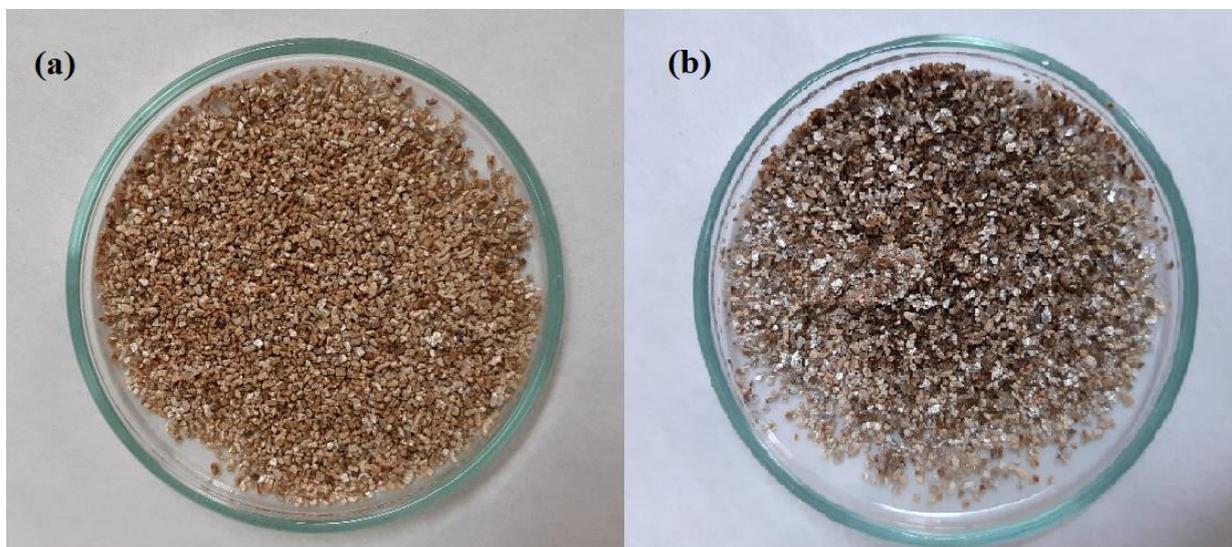
(d)

Nas micrografias apresentadas pode-se observar claramente a estrutura lamelar da vermiculita. A Figura 5.25(c), apresenta uma ampliação das lamelas da partícula indicando um elevado grau de esfoliação da vermiculita expandida e a Figura 5.25(d) exibe a superfície lisa da lamela externa da partícula. Já as micrografias da vermiculita sodificada e das amostras contaminadas indicam uma contração nas lamelas da partícula, possivelmente devido à reabsorção de água. Na Figura 5.28(c), é possível avaliar que após o tratamento com sódio e a contaminação a partícula torna-se mais compactada.

Essa diferença de contração das lamelas também foi aparente no aspecto visual das amostras, em que a vermiculita expandida se apresentou uma coloração mais clara e opaca,

diferente da sodificada que é escura e metálica. As amostras pós-adsorção possuíram a mesma aparência visual da sodificada. Essas diferenças podem ser observadas na Figura 5.29.

Figura 5.29 – (a) Vermiculita expandida *in natura* (Ver) e (b) Vermiculita sodificada (VNa).



As Figuras 5.26(d), 5.27(d) e 5.28(d) apresentam o mapeamento por EDX dos metais substituídos no adsorvente após o tratamento com sódio (representado pelos pontos azuis) e contaminação com cádmio (representado pelos pontos vermelhos). O mapeamento é uma análise qualitativa, que indica a região de maior probabilidade em que os metais se encontram. Essa análise revelou uma distribuição homogênea tanto de Na^+ quanto de Cd^{2+} nas amostras com esses íons. Também é possível obter a composição semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras analisadas, apresentada na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Percentual atômico dos elementos detectados por EDX para as amostras de vermiculita expandida e sodificada, antes a após a contaminação com Cd^{2+} .

	Mg	Al	Si	K	Ti	Cr	Fe	Na	Cd
Ver	32,3	13,5	40,2	8,0	1,0	0,4	4,5	0	0
VNa	35,9	12,7	41,2	0	0,2	0	2,7	7,1	0
VerCd	38,3	14,7	41,6	0	0,4	0	2,5	0	2,4
VNaCd	45,6	6,5	44,5	0	0,3	0	1,3	0,5	1,3

A composição da vermiculita apresenta uma elevada quantidade de Mg, pois esse material é um argilomineral magnésiano. As presenças de Ti e Cr nesse adsorvente são impurezas

provenientes do processamento comercial desse material, que apesar de poder interferir na troca iônica, estão em quantidades muito pequenas tornando seu efeito desprezível. O sódio foi detectado nas amostras sodificadas e o cádmio nas amostras pós adsorção, sugerindo que o tratamento sódio e a adsorção foram realizadas efetivamente.

5.6.3. *Investigação dos grupos funcionais*

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi aplicada para determinação e comparação dos grupos funcionais da vermiculita antes e após tratamento com Na^+ e contaminação com Cd^{2+} . Os espectros obtidos a partir dessa técnica são apresentados nas Figuras 5.30 a 5.33.

Figura 5.30. Espectro na região do infravermelho (FTIR) da vermiculita expandida.

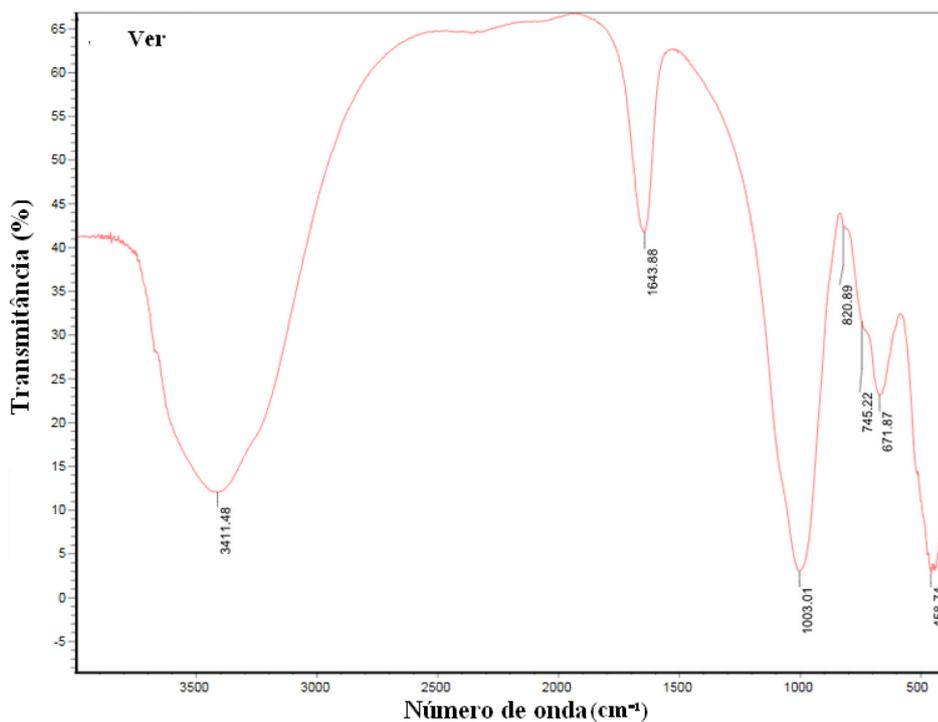


Figura 5.31. Espectro na região do infravermelho (FTIR) da vermiculita sodificada.

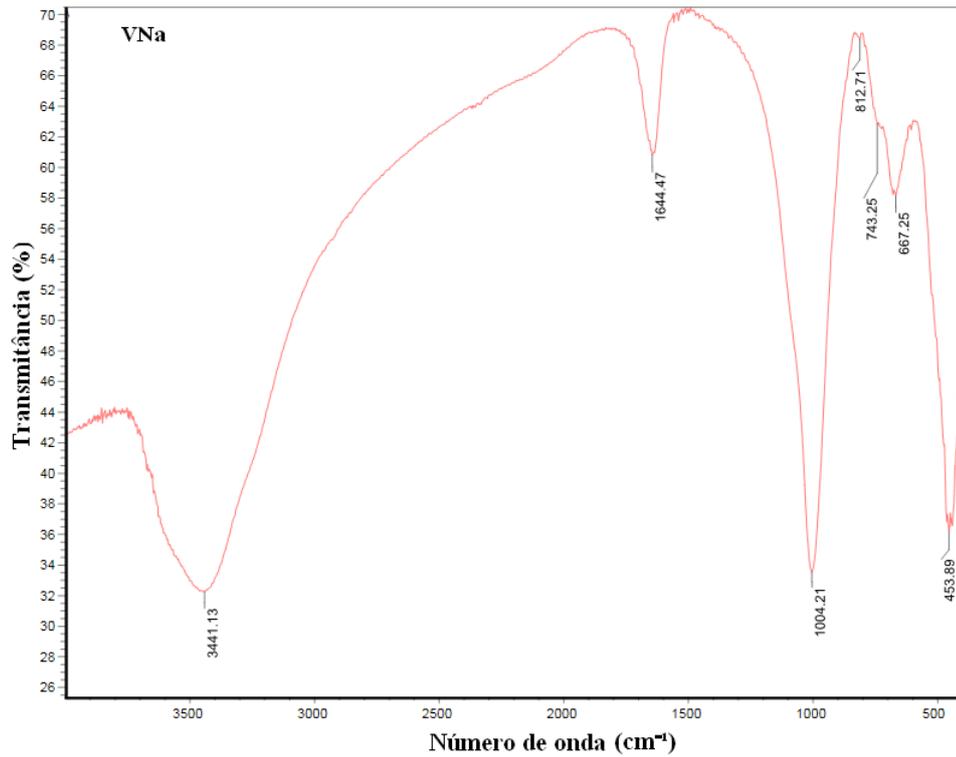


Figura 5.32. Espectro na região do infravermelho (FTIR) da vermiculita *in natura* contaminada com Cd²⁺.

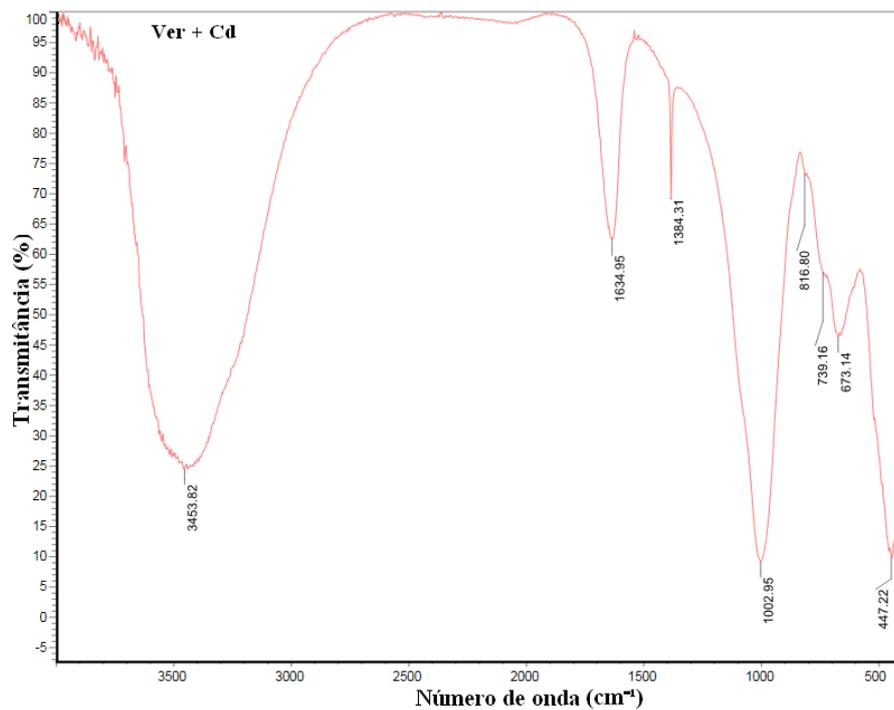
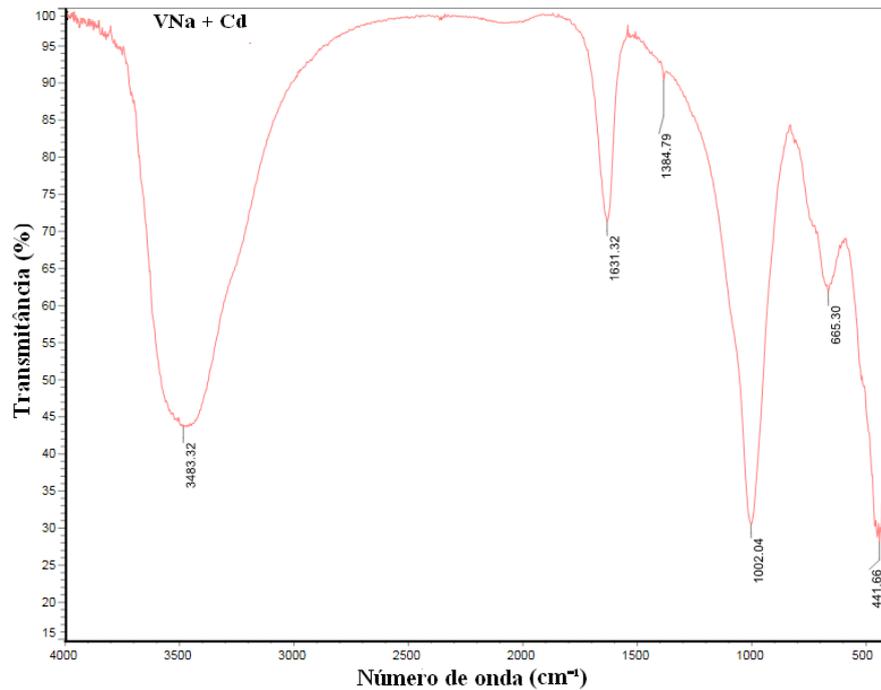


Figura 5.33. Espectro na região do infravermelho (FTIR) da vermiculita sodificada contaminada com Cd^{2+} .



Os espectros acima apresentam características de absorção dos filossilicatos trioctaédricos (MARCOS e RODRÍGUEZ, 2014; RUSSEL e FRASER, 1994). Nas Figuras 5.30 e 5.31 observa-se que não houve alteração no espectro da vermiculita após o tratamento com sódio, indicando que esse tratamento não provoca modificações químicas na estrutura da vermiculita. Basicamente, os metais leves trocáveis na vermiculita (Mg^{2+} e Na^+) se mantêm fisicamente ligados na superfície da vermiculita, e assim são facilmente trocados por íons Na^+ . Esse comportamento é similar ao encontrado por Moraes *et al.* (2019), que realizaram outro procedimento de sodificação e, mesmo assim, não foi observada modificação química no adsorvente. Usualmente é encontrada uma banda principal de adsorção entre 950 e 1100 cm^{-1} (neste caso 1003 cm^{-1}), referente ao estiramento do grupo Si-O da vermiculita (LI et al, 2016).

Tabela 5.14 – Relação entre os grupos funcionais e os principais picos encontrados no espectro da análise de FTIR para os adsorventes antes a após adsorção (MARCOS e RODRÍGUEZ, 2014).

Picos (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3411-3483	Estiramento das hidroxilas (O-H)
1631-1644	Flexão das moléculas de água adsorvida
1002-1004	Estiramento de Si-O-Si e Si-O-Al
665-673	Vibração de Si-O
441-459	Flexão de Si-O-M (M = Si, Mg, Al ou Fe)

5.6.4. Análise da porosidade e área superficial

A picnometria de gás hélio e porosimetria de mercúrio são análises importantes da estrutura física do adsorvente, que tem como objetivo determinar a densidades real e aparente, respectivamente. Com a posse desses dois parâmetros é possível calcular a porosidade da partícula, de acordo com a Equação 5.5.

$$\varepsilon_p = 1 - (\rho_{aparente}/\rho_{real}) \quad (5.5)$$

Em que ε_p é a porosidade da partícula, $\rho_{aparente}$ é a densidade aparente obtida pela porosimetria de mercúrio e ρ_{real} é a densidade real obtida pela picnometria de gás hélio. Na Tabela 5.15 se encontram os resultados de densidade real e aparente obtido das análises, assim como os valores calculados das porosidades para os adsorventes pré e pós adsorção.

Tabela 5.15 – Densidades e porosidades obtidas dos adsorventes antes e após a contaminação, obtida pelas técnicas de porosimetria de mercúrio e picnometria de gás hélio.

Amostra	Ver	Ver+Cd	VNa	VNa+Cd
Densidade real (g.cm ⁻³)	2,2307	2,5904	2,6579	2,6953
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	0,6395	0,5161	1,0713	0,9350
Porosidade (%)	28,67	19,92	40,31	34,69

Avaliando os valores de densidade real das amostras, observa-se um aumento da densidade para as amostras após a adsorção de Cd²⁺, assim como após o tratamento sódico. Esse comportamento corrobora com as observações realizadas pelo MEV, que indicou uma contração das lamelas ao fim dos processos adsortivos, reduzindo o tamanho das partículas e elevando sua

densidade. Como esperado, houve uma redução da porosidade dos adsorventes após a contaminação com Cd^{2+} , que ocorre devido ao preenchimento dos poros com o adsorbato. No entanto, após o tratamento com sódio houve um aumento da porosidade que possivelmente ocorreu devido ao baixo pH aplicado nessa metodologia, que lixiviou parte dos íons trocáveis interlamelares.

Outro parâmetro físico de importante análise nos adsorventes é a área superficial específica, que foi obtida através da técnica de fisissorção de N_2 (BET). A partir dessa técnica são obtidas isotermas de adsorção e dessorção de N_2 que podem ser utilizadas para estimar o volume de microporos (V_{mic}) e de mesoporos (V_{mes}) pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Estes valores podem ser estimados através das Equações 5.6 e 5.7 (GAÑÁN-GÓMEZ *et al.* 2006).

$$V_{mic} = V_{ads\left(\frac{P}{P_0}=0,10\right)} \quad (5.6)$$

$$V_{mes} = V_{ads\left(\frac{P}{P_0}=0,99\right)} - V_{ads\left(\frac{P}{P_0}=0,10\right)} \quad (5.7)$$

Onde V_{ads} indica o volume adsorvido até a pressão relativa (P/P_0) indicada nos parênteses. Nas Figuras 5.34 e 5.35 estão plotadas as isotermas de fisissorção de nitrogênio, pré e pós adsorção, para a vermiculita expandida e sodificada, respectivamente. Na Tabela 5.16 se encontram os dados de área superficial específica, volume de microporos e mesoporos, obtidos pela técnica.

Figura 5.34. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 na vermiculita expandida antes (Ver) e após contaminação com Cd^{2+} (Ver+Cd).

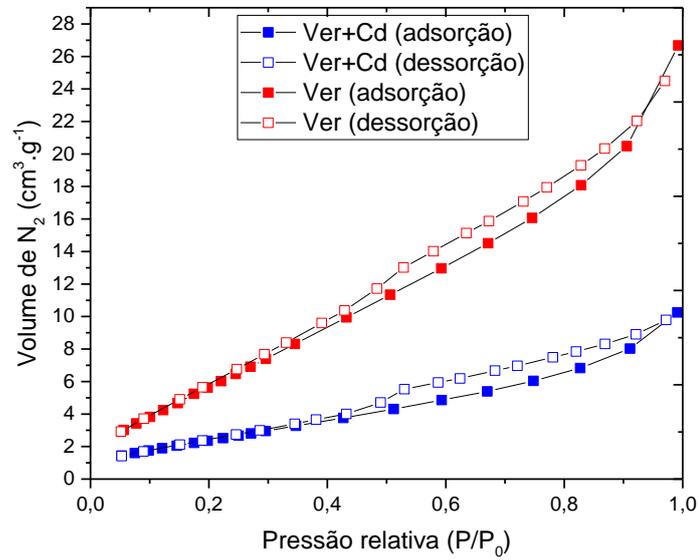


Figura 5.35. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 na vermiculita sodificada antes (VNa) e após contaminação com Cd^{2+} (VNa+Cd).

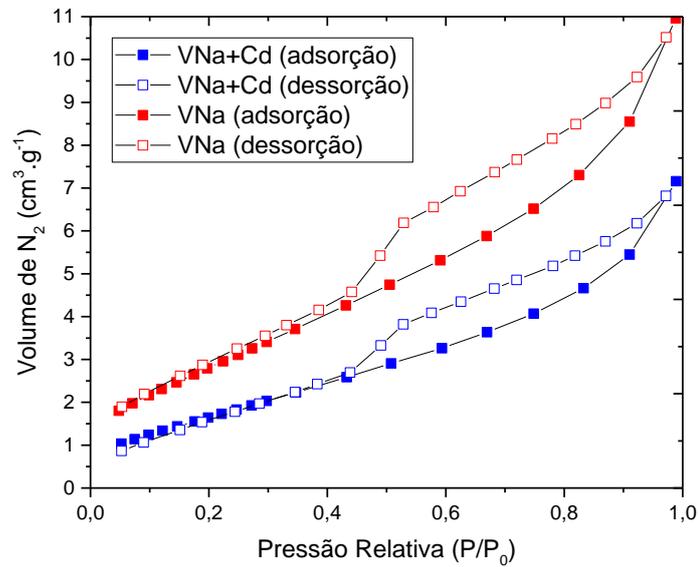


Tabela 5.16 – Valores estimados da área superficial, volume de micro e mesoporos dos adsorventes pré e pós-adsorção, obtidos pelo método de BET.

Amostra	Ver	Ver+Cd	VNa	VNa+Cd
Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	26,518	9,889	11,084	6,700
Volume de microporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	3,828	1,765	2,176	1,250
Volume de mesoporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	22,638	8,469	8,783	5,908

As isotermas das Figuras 5.34 e 5.35 indicam que ambas apresentaram um comportamento similar, com uma histerese mais acentuada para vermiculita sodificada. A histerese ocorre quando a largura do poro excede um valor crítico, favorecendo a condensação capilar do gás. De acordo com os padrões da classificação propostos pela IUPAC, estas isotermas se aproximam mais do tipo IV(a), comum a adsorventes mesoporosos. Em relação a histerese observada em todas as isotermas, ambas se assemelham a tipo H3, que ocorre em materiais agregados não rígidos formado por lamelas, como é o caso da vermiculita (THOMMES *et al.*, 2015). Analisando a área superficial, observa-se a redução desse valor após a adsorção e após o tratamento com sódio, que é explicada pela contração das lamelas da vermiculita, fato corroborado pelas micrografias do MEV e pelo aumento da densidade real das partículas.

5.6.5. Análise termogravimétrica

Os resultados das análises termogravimétricas e termodiferenciais estão apresentados nas Figuras 5.36 a 5.39, para a vermiculita expandida e sodificada, pré e pós adsorção.

Figura 5.36. Análises termogravimétricas da vermiculita expandida.

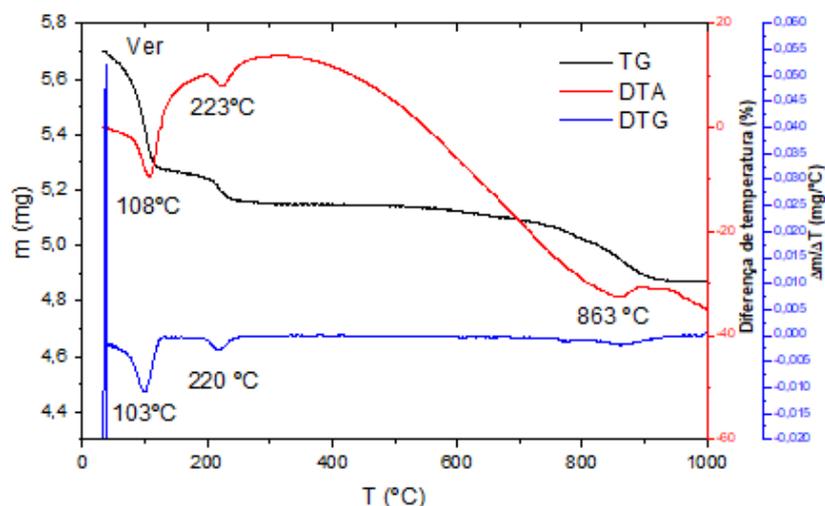


Figura 5.37. Análises termogravimétricas da vermiculita expandida pós-adsorção.

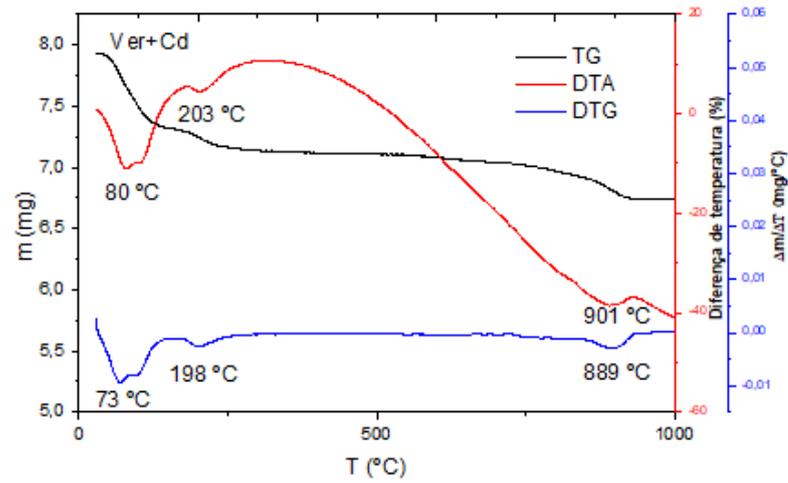


Figura 5.38. Análises termogravimétricas da vermiculita sodificada.

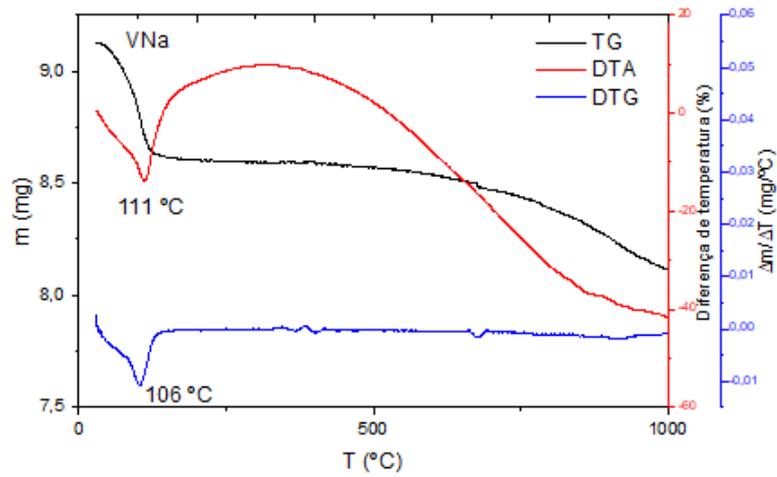
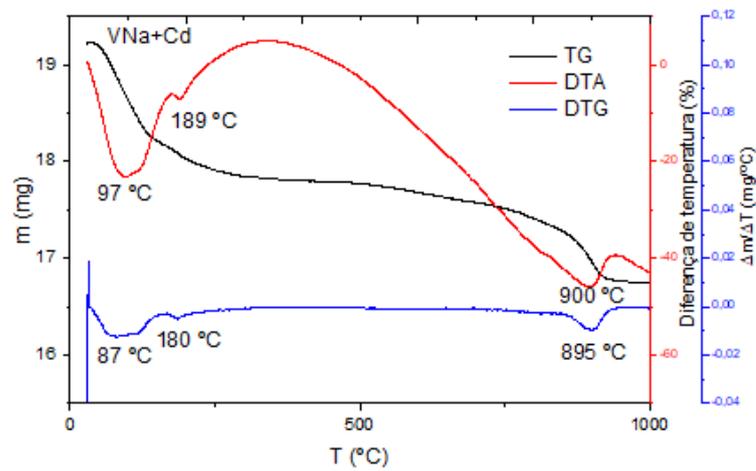


Figura 5.39. Análises termogravimétricas da vermiculita sodificada pós-adsorção.



Nos gráficos das Figuras 5.36 a 5.39, a curva termogravimétrica (TG), representada em preto, indica diminuição da massa em função do aumento da temperatura a uma taxa constante. Ambas as curvas possuem bastante semelhança em seu comportamento, com exceção da vermiculita sodificada, que apresentou melhor estabilidade térmica não apresentando nenhuma queda brusca de massa em temperaturas elevadas. Essas quedas acentuadas de temperatura podem ser melhor observadas através da derivada dessa curva (DTG). Analisando essa curva, existe um pico na faixa de temperatura de 73 a 106 °C referente à perda de água adsorvida na sua estrutura e decomposição de microorganismos. Entre 180 e 220 °C ocorre outra perda, referente a desidroxilação (NISHIKAWA, ALMEIDA NETO e VIEIRA, 2012).

A curva termodiferencial (DTA) indicou que todas as mudanças que ocorrem são endotérmicas, com picos próximos aos da curva DTG. Entre 863 e 901°C foram observados picos em três das amostras, com comportamento endotérmico, o que pode representar a fusão do adsorvente (SOUZA SANTOS, 1975). Esse pico só não é observado para vermiculita sodificada, corroborando que com o fato de que o tratamento com sódio melhora a estabilidade térmica do adsorvente.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Neste trabalho foi investigado o processo de remoção de íons Cd^{2+} , em solução, em sistema de banho finito com vermiculita expandida e tratada com sódio. Visto que grande parte da literatura trata o mecanismo de remoção de argilominerais como adsorção, um estudo da troca iônica foi realizado, para uma avaliação mais explicativa do comportamento desse sistema. Esse estudo poderá servir de base a demais estudos relacionados à remoção de metais tóxicos por adsorventes não-convencionais e de baixo custo, além de auxiliar no entendimento da troca iônica como principal mecanismo de remoção da vermiculita e outros argilominerais. Nesse capítulo são apresentadas as principais conclusões e considerações a partir deste estudo, assim como também sugestões para continuidade do mesmo.

6.1. Conclusões

Na revisão bibliográfica, constatou-se que dentre as diversas técnicas de remoção de metais de efluentes, a adsorção tem atraído interesse do setor industrial, devido ao baixo custo operacional, possibilidade de aplicação de adsorventes alternativos abundantes na natureza, elevada eficiência e simplicidade operacional. Portanto, os estudos cinéticos e de equilíbrio são importantes para determinação do custo-benefício do material, relacionado a parâmetros como temperatura, pH, tratamento químico do adsorvente e capacidade máxima de remoção. Ademais, diversos estudos não levam em consideração a natureza de troca iônica da remoção de metais por argilominerais, trazendo a necessidade de aprofundamento nesse tema.

A princípio, foi realizado um teste de afinidade entre 4 íons tóxicos (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) e 4 argilominerais encontrados no solo brasileiro (argilas tipo Bofe, Verde-lodo e Fluidgel comercial, além da vermiculita) em condições de pH e temperatura constante. O pH selecionado para afinidade foi 4,5, visto que o Zn^{2+} apresentou o menor pH de mínima precipitação (5) obtido por simulação. O teste indicou que o sistema apresenta maior percentual de remoção (95,3%) foi o de Cd^{2+} com vermiculita, sendo este o selecionado para estudos posteriores. O pH_{ZPC} da vermiculita expandida foi 2,5 e o pH de mínima precipitação simulado do Cd^{2+} foi de 8,2, sendo está a faixa possível para este estudo. Portanto, foi selecionado o $\text{pH} = 6$ para os demais ensaios.

Os estudos cinéticos indicaram que a remoção de cádmio pela vermiculita expandida e sodificada é rápida, onde o tempo para que o equilíbrio fosse atingido foi de 45 e 10 minutos, respectivamente. O tratamento da argila com sódio favoreceu efetivamente tanto o tempo de equilíbrio quanto a capacidade de remoção, em que mais de 99% do Cd^{2+} em solução foi removido para as concentrações estudadas. Dentre os modelos cinéticos estudados, o

psseudosegunda ordem e o TMFE foram os que apresentaram os melhores ajustes, em que a constante de transferência de massa em filme externo (K_{TM}) aumenta com a aumento da concentração inicial para o sistema com vermiculita expandida e reduz no sistema com a sodificada, indicando que a transferência externa deixa de ser a etapa limitante após o tratamento do adsorvente com sódio. No entanto, o modelo de difusão intrapartícula indicou que esta etapa também controla o mecanismo e que reduz com a aplicação da vermiculita sodificada. O modelo de pseudoprimeira ordem também se ajustou bem aos dados, diferente do modelo de Boyd. No geral, as capacidades adsorvidas no equilíbrio aumentaram com a concentração inicial e com o tratamento sódio, indicando que a vermiculita sodificada é um adsorvente promissor.

O estudo de equilíbrio indicou que as isotermas do sistema com vermiculita expandida são favoráveis e com vermiculita sodificada são extremamente favoráveis. A capacidade máxima de adsorção observada, a 25 °C, foi de 41,37 mgCd.g⁻¹ para a vermiculita expandida e 53,93 mgCd.g⁻¹ para vermiculita sodificada, representando um aumento de 30,37%. Em geral, todos os modelos apresentaram bons ajustes, com destaque para o de Langmuir e Redlich-Peterson. O modelo de D-R indicou que o processo adsorptivo é caracterizado por físiissorção e que a vermiculita sodificada apresentou ligações mais fortes com o Cd²⁺. O estudo termodinâmico revelou que o processo é espontâneo e de natureza endotérmica.

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) foi de 210,44 mEq/100g de vermiculita expandida e 233,19 mEq/100g de vermiculita sodificada. Além disso, mostrou-se que apenas os íons trocáveis Mg²⁺ e Na⁺ são relevantes no estudo da troca-iônica para o sólido *in natura* e tratado com sódio, respectivamente. Na cinética de troca iônica, a vermiculita expandida apresentou um comportamento próximo ao estequiométrico de 1:1 entre Mg²⁺ e Cd²⁺, respeitando o princípio de eletroneutralidade. Por outro lado, a vermiculita sodificada desorveu cerca de 72% do sódio esperado teoricamente, devido ao tratamento sódico em pH ácido que promoveu a formação de sítios puramente adsorptivos.

No estudo de equilíbrio de troca iônica, o modelo de Langmuir binário foi ajustado ao sistema com vermiculita expandida, obtendo uma boa descrição matemática, em que indicou que a seletividade é alterada com o aumento da temperatura, favorecendo os íons Cd²⁺. Já para o sistema com vermiculita expandida o modelo ajustado foi o de Langmuir-Freudlich binário, onde um ajuste razoável foi obtido, em que a adição de parâmetros pouco explicativos reduziu a representatividade desse modelo, refletido no R² (ajustado). Supõe-se que devido à elevada complexidade da matriz desse estudo, é necessário um estudo mais aprofundado, em que a modelagem considere todos os grupos envolvidos na troca iônica e com maior controle das

variáveis operacionais. No geral, os modelos selecionados obtiveram uma boa predição quantitativa para faixa estudada, no entanto, qualitativamente foram pouco descritivos.

Por fim, a partir da caracterização foi possível avaliar alterações na vermiculita com o tratamento com sódio e após a contaminação com Cd^{2+} . Os espectros de DRX indicaram que o tratamento aplicado promoveu a formação da fase esperada para vermiculita sodificada. Após a contaminação das amostras nenhuma alteração significativa ocorreu na estrutura cristalina do material, assim como não houve alterações significativas em sua estabilidade térmica. Essas características são de grande importância para sua viabilidade em sistemas dinâmicos industriais. A vermiculita expandida se contraiu após o tratamento com sódio e sua contaminação, como observado nas micrografias, no aumento da densidade real e na redução da área superficial. Portanto, um menor volume de vermiculita sodificada é necessário para remoção da mesma quantidade de Cd^{2+} . Em suma, o tratamento da vermiculita com sódio melhorou em todos os aspectos a eficiência do adsorvente, demonstrando-se promissor para aplicação em estudos com efluentes reais e industriais.

6.2.Sugestões para trabalhos futuros

Para continuidade dessa pesquisa, são sugeridos os seguintes tópicos para serem abordados em trabalhos futuros:

- Avaliar o estudo da aplicação da vermiculita expandida e sodificada em sistemas dinâmicos de leito fixo, assim como a obtenção e modelagem de isotermas de equilíbrio nesse sistema;
- Aplicar outros tratamentos na vermiculita, como tratamentos térmicos e com outros íons como Ca^{2+} , e avaliação do comportamento de troca-iônica desses sistemas para obtenção de um banco de dados da com diferentes tipos de vermiculita;
- Avaliar o comportamento da vermiculita expandida e sodificada em efluentes reais ou mais complexos, com outros íons e substâncias orgânicas, por exemplo;
- Desenvolver experimentos e modelos matemáticos fenomenológicos de equilíbrio que melhor representem a troca iônica de matrizes complexas como os argilominerais, e que considerem que os processos de adsorção e troca iônica simultaneamente;
- Realizar ciclos de adsorção e dessorção, para avaliar a regenerabilidade do adsorvente e a recuperação do adsorbato;
- Estudar a simulação, dimensionamento e otimização da adsorção em leito fixo em escala piloto e industrial.

7. REFERÊNCIAS

- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, v. 38, Issues 3–4, p. 227–236, 2008.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, p. 36–59, 2011.
- AKAIKE, H. Information theory as an extension of the maximum likelihood principle. (B. N. Petrov, F. Csaki, Eds.) Second International Symposium on Information Theory. Budapest: *Akademiai Kiado*, 1973.
- ALMEIDA NETO, A. F. de. Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.
- ALMEIDA NETO, A. F. de; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. da. Insight of the removal of nickel and copper ions in fixed bed through acid activation and treatment with sodium of clay. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 04, p. 1047 - 1056, 2014.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SANCHEZ, A. Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. *Clays and Clay Minerals*, v. 51, n. 5, p. 475–480, 2003.
- AMPHLETT, C. B. Inorganic Ion Exchangers. Amsterdam: *Elsevier*, 1964, p. 28.
- ANDRADE, J. R. de; SILVA, M. G. C. da; GIMENES, M. L. VIEIRA, M. G. A. Bioadsorption of trivalent and hexavalent chromium from aqueous solutions by sericin-alginate particles produced from *Bombyx mori* cocoons. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 26, p. 25967–25982, 2018.
- ASÇI, Y., NURBAS, M., AÇIKEL, Y. S. Sorption of Cd(II) onto kaolin as a soil componente and desorption of Cd(II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Hazardous Material*, v. 139 (1), p. 50–56, 2007.
- ATKINS, P. W. Físico-química. 6. ed. Rio de Janeiro: *LTC*, 1999. v. 3.

BADAWY, N. A.; EL-BAYAA, A. A.; ALKHALIK, E. A. Vermiculite as an exchanger for copper(II) and Cr(III) ions, kinetic studies. *Ionics*, v. 16, n. 8, p. 733–739, 2010.

BAILEY, J E., OLLIS D. F. Biochemical Engineering Fundamentals. New York: *Ed. Mcgraw-Hill*, 1986. 984 p.

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

BOAMAH, P. O.; HUANG, Y.; HUA, M.; ZHANG, Q.; WU, J.; ONUMAH, J.; SAM-AMOA, L. K.; BOAMAH, P. O. Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives – A mini-review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 116, p. 113-120, 2015.

BONATE, P. L. Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Modeling and Simulation. *Springer*. 2nd Edition. 2011.

BORBA, C. Desenvolvimento de estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009. 179 p.

BORISOVA, G.; CHUKINA, N.; MALEVA, M.; KUMAR, A.; PRESAD, M. N. V. Thiols as biomarkers of heavy metal tolerance in the aquatic macrophytes of Middle Urals, Russia. *International Journal of Phytoremediation*, v. 18, n. 10, p. 1037–1045, 2016.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. E.; MEYERS, L. S. The exchange of adsorption ions from aqueous solutions by organic zeolites II. Kinetics. *Journal of American Chemical Society*. v. 69, p. 2836-2848, 1947.

BRASIL, Resolução CONAMA n°430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Publicado no D.O.U.

BRECK, D. W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. New York: *John Wiley & Sons*, p. 771, 1974.

BRUNAUER, E.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 148, p. 702–712, 2018.

CAMARGO, O. A. de; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Boletim técnico, 106. Governo do Estado de São Paulo. Campinas. 2009.

CANTUARIA, M. L. Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2014.

CANTUARIA, M. L.; ALMEIDA NETO, A. F. de; NASCIMENTO, E. S.; SANTOS, O. A. A. dos; VIEIRA, M. G. A. Removal of silver ions on calcined verde-lodo bentonite clay: Equilibrium study. *Chemical Engineering Transactions*, v. 39, n. Special Issue, p. 667–672, 2014.

CECHINEL, M. A. P.; MAYER, D. A.; POZDNIAKOVA, T. A.; MAZUR, L. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; SOUZA A. A. U. de; SOUZA, S. M. A. de; VILAR, V. J. P. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. *Chemical Engineering Journal*, v. 286, p. 1–15, 2016.

CHONG, K. H, VOLESKY, B. Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir type Models. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 47, n. 4, p. 451-460, 1995.

COGO, J. M. Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: estudo da cinética e equilíbrio do processo. Dissertação (Mestrado em Geociências). Faculdade de Geologia, Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá. 2011.

COLELLA, C. Ion Exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*. v. 31, p. 554-562, 1996.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: *CRC Press*, 1999.

CRINI, G., BADOT, P. M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.*, v. 33, p. 399–447, 2008.

CURBELO, F. D. da S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2002.

DA'NA, E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous sílica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 247, p. 145-157, 2017.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DANA, J. D. 1986. Manual de mineralogia. Rio de Janeiro: LTC, 642 p.

ERDOGAN, S. Y.; ÖNAL, Y.; AKMIL-BASAL, C.; BILMEZ-ERDEMOGLU, S.; SARICI-ÖZDEMİR, Ç.; KÖSEOGU, E.; IÇDUYGU, G. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 1324-1331, 2005.

FAN, T.; LIU, Y.; FENG, B.; ZENG, G.; YANG, C.; ZHOU, M.; ZHOU, H.; TAN, Z. & WANG, X. Biosorption of cadmium (II), zinc (II) and lead (II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 655-661, 2008.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 2009.

FONSECA, M. G. da; OLIVEIRA, M. M. de; ARAKAKI, L. N. H. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. *Journal of Hazardous Materials B137*, p. 288–29, 2006.

FREITAS, E. D. de. Adsorção competitiva de íons prata e cobre em argila bentonítica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2016.

FREITAS, E. D. de; ALMEIDA, H. J. de; VIEIRA, M. G. A. Binary adsorption of zinc and

copper on expanded vermiculite using a fixed bed column. *Applied Clay Science*, v. 146, n. November 2016, p. 503–509, 2017.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.

GALINDO, L. S. G. Remoção de ions de chumbo e cádmio em diferentes sistemas de adsorção/troca iônica em argila bentonítica tipo fluidgel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas. Campinas. 2012.

GALINDO, L. S. G.; ALMEIDA NETO, A. F. de; SILVA, M. G. C. da; VIEIRA, M. G. A. Removal of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous phase on sodic bentonite. *Materials Research*, v. 16, n. 2, p. 515–527, 2013.

GAÑÁN-GÓMEZ, J.; MACÍAS-GARCÍA, A.; DÍAZ-DÍEZ, M. A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C.; SABIO-REY, E. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl₂. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 17, p. 5976–5979, 2006.

GENG, N.; WU, Y.; ZHANG, M.; TSANG, D. C. W.; RINKLEBE, J.; XIA, Y.; LU, D.; ZHU, L.; PALANSOORIYA, K. N.; KIM, K.; OK, Y. S. Bioaccumulation of potentially toxic elements by submerged plants and biofilms: A critical review. *Environment International*, v. 131, n. November 2018, p. 105015, 2019.

GESAMP (1984) IMO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UM/UNEP Joint Group of experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution: Report of the Fourteenth Session, Vienna, International Atomic Energy Agency (Reports and Studies No 21). Viena, 1984.

GIULIO, G. D. Pólo de jóias e bijuterias cresce com informalidade e pouca inovação. *Inovação Uniemp*, v. 3, n. 2, 2007.

GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York, London: *McGraw-Hill*, p. 55 – 69, 1953.

GUPTA V.K.; NAYAK, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. v. 180, p. 81-90, 2012.

HARING, M. M. Colloid and Capillary Chemistry (Freundlich, Herbert). *J Chem Educ* 3, p. 1454, 1926.

HARVEY; COLIN, C.; MURRAY; HAIN H. 2006. Clays an Overview in: Kogel, Jessica Ezea; Triveti, Nikhil C.; Barker, James M.; Krukawski, Stanley T. – Industrial Minerals E Rocks: Commodities, Markets and Uses- 7ed. Society for Mining Metallurgy an Exploration Inc. 1528 pages.

HILLS JR., C. G. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. Madison, Wisconsin: *John Wiley & Sons, Inc.*, 1977.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, p. 171-193, 1999.

HO, Y.-S. & OFOMAJA, A. E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*. v. 30, p. 117-123, 2006.

HU, X; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, H.; HU, X.; CHEN, A.; WANG, Y.; GUO, Y.; LI, T.; ZHOU, L.; LIU, S.; ZENG, X. Effect of aniline on cadmium adsorption by sulfanilic acid-grafted magnetic graphene oxide sheets, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 426, p. 213-220, 2014.

IBANEZ, J. G.; HERNANDEZ-ESPARZA, M.; DORIA-SERRANO, C.; FREGOSO-INFANTE, A.; SINGH, M. M. Environmental Chemistry: Fundamentals. New York: *Springer Science & Business Media*, 2007. 334 p.

JÄRUP, L.; BERGLUND, M.; ELINDER, C. G.; NORDBERG, G.; VAHTER, M. Health Effects of Cadmium Exposure. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, v. 24, p. 1-51, 1998.

JIANG, M.; JIN, X., LU, X, CHEN, Z. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*. v. 252, Issues 1–3, p. 33-39, 2010.

KEBABI, B.; TERCHI, S.; BOUGHERARA, H.; REINERT, L.; DUCLAUX, L. Removal of manganese (II) by edge site adsorption on raw and milled vermiculites. *Applied Clay Science*, v. 139, p. 92–98, 2017.

KIRSCH, H., PADBERG, W., SCHOLZ, A., AND ZIMMERMEYER, G., 1982. Cadmium emissions from coal-fired power plants, in Cadmium Association and others, Edited proceedings, International Cadmium Conference, February 3–5, 1981, Miami, Florida, 3rd Conference: London, Cadmium Association, p. 64–68.

LACORTE, L. E. C.; VILELA, R. A. G.; SILVA, R. da C.; CHIESA, A. M.; TULIO, E. S.; FRANCO, R. R. Os nós da rede para erradicação do trabalho infanto-juvenil na produção de joias e bijuterias em Limeira – SP. *Rev. bras. Saúde ocup.*, São Paulo, v. 38, n. 128, p. 199-215, 2013.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, v. 24, p. 1 -39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LI, R.; ZHU, J.; ZHOU, W.; CHENG, X.; LI, Y. Thermal properties of sodium nitrate-expanded vermiculite form-stable composite phase change materials. *Materials and Design*, v. 104, p. 190–196, 2016.

LIMA, J. O.; RAGASSI, M. F.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Equilibrium Study of Cadmium Ions Adsorption on Sericin/Alginate Particles. *Chemical Engineering Transactions*, v. 56, p. 1891-1896, 2017.

LIU, S.; WU, P.; YU, L.; LI, L.; GONG, B.; ZHU, N.; DANG, Z.; YANG, C. Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. *Applied Clay Science*, v. 137, p. 160–167, 2017.

LIU, Y.; XIAO, D.; LI, H. Kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption on vermiculite. *Separation Science and Technology*, v. 42, p. 185–202, 2007.

LOW, KS., LEE, CK. Cadmium uptake by the moss, *Calymperes delessertii*, Besch. *Bioresource Technology*, v.38, n 1, p. 1–6, 1991.

MA, A.; ABUSHAIKHA, A.; ALLEN, S. J.; MACKAY, G. Ion Exchange homogenous surface diffusion modelling by binary site for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. *Chemical Engineering Journal*, v. 358, p. 1-10, 2019.

MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, n. 2, p. 537–546, 2006.

MARCOS, C.; RODRÍGUEZ, I. Some effects of trivalent chromium exchange of thermo-exfoliated commercial vermiculite. *Applied Clay Science*, v. 90, p. 96–100, 2014.

MARTINS, J. Vermiculita é transformada em mineral hidrofóbico, por Mara Figueira, *Ciência Hoje, Jornal do Brasil*, Rio de Janeiro - RJ, 2000.

MAZUR, L. P.; CECHINEL, M. A. P.; SOUZA, S. M. A. G. U. de; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 223, n. May, p. 215–253, 2018.

MENEGUIN, J. G.; MOISÉS M. P.; KARCHIYAPPAN, T.; FARIA, S. H. B.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D.; VENKATACHALAM, S. Preparation and characterization of calcium treated bentonite clay and its application for the removal of lead and cadmium ions: Adsorption and thermodynamic modeling. *Process Safety and Environmental Protection*. v. 111, p. 244-252, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G. Introduction to Linear Regression Analysis. 5^a ed. New Jersey: *John Wiley & Sons*, 2012. 672 p.

MOORE, D. M. & REYNOLDS JR., R. C. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1997. 378 p.

MORAES, D. S.; RODRIGUES, E. M. S.; LAMARÃO, C. N.; MARQUES, G. T.; RENTE, A. F. S. New sodium activated vermiculite process. Testing on Cu²⁺ removal from tailing dam waters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 366, p. 34–38, 2019.

MOREIRA, M. J. A., FERREIRA, L. M. G. A., Equilibrium studies of phenylalanine and tyrosine on ion-exchange resins. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 5022 – 5034, 2005.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. do; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: *Editora UFC*, 2014.

NISHIKAWA, E.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Cadmium biosorption by alginate extraction waste and process overview in Life Cycle Assessment context. *Journal of Cleaner Production*, v. 178, p. 166 – 175, 2018.

NISHIKAWA, E.; NETO, A. F. A.; VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and thermodynamic studies of zinc adsorption on expanded vermiculite. *Adsorption Science and Technology*, v. 30, n. 8–9, p. 759–772, 2012.

PANUCCIO, M. R.; SORGONÀ, A.; RIZZO, M.; CACCO, G. Cadmium adsorption on

vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 1, p. 364–374, 2009.

PARK, C. M.; KIM, Y. M.; KIM, K. H.; WANG, D.; SU, C.; YOON, Y. Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review. *Chemosphere*, v. 221, p. 392–402, 2019.

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

PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; BALEK, V.; POYATO, J.; PÉREZ-RODRÍQUEZ, J. L.; ŠUBRT, J.; BOUNTSEWA, I. M.; BECKMAN, I. N.; MÁLEK, Z. Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 71, n. 3, p. 715–726, 2003.

POTTER, M. J. USGS; Mineral Yearbook, 2007.

PURANIK, P. R., MODAK, J. M., PAKNIKAR, K. M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. *Hydrometallurgy*, v. 52, p. 189-197, 1999.

RAHMAN, M. S.; SATHASIVAM, K. V. Heavy Metal Adsorption onto *Kappaphycus* sp. From Aqueous Solutions: The Use of Error Functions for Validation of Isotherm and Kinetics Models. *BioMed Research International*, v. 2015, p. 1-13, 2015.

RAO, R. A. K.; KHAN, M. A.; REHMAN, F. Utilization of Fennel biomass (*Foeniculum vulgari*) a medicinal herb for the biosorption of Cd(II) from aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 106-113, 2010.

RIEMANN, W., WALTON, H. F. Ion Exchange in Analytical Chemistry. New York: *Pergamon Press Oxford*, 1970.

RODRIGUES, V. M. Simulação computacional de um sistema de refrigeração de adsorção acionado por gases quentes de exaustão. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013. 149 p.

- ROUQUEROL, E.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption: by powders & porous solids. San diego: *Academic Press*, 1999.
- RUSSELL, J.D., FRASER, A.R., 1994. Infrared methods. In: Wilson, M.J. (Ed.), *Clay Mineralogy: SPECTROSCOPIC and Chemical Determinative Methods*. *Chapman & Hall*, London.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: *John Wiley & Sons*, 1984.
- SAG, Y., KUTSAL, T. The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. *Hydrometallurgy*, v. 50, p. 297-314, 1998.
- SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight Into Adsorption Thermodynamics. INTECH Open Access Publisher, 2011.
- SANDLER, S. I. Chemical Engineering Thermodynamics. 3 Ed., Cap. 7. New York: *John Wiley & Sons*, 1999.
- SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras, Volume 1 Fundamentos. São Paulo: *Edgard Blücher Ltda*, 1975.
- SARI, A.; TUZEN, M. Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 170, p. 155–163, 2013.
- SARI, A.; TUZEN, M. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 448-454, 2008.
- SHAWABKEH, R. A.; AL-KHASHMAN, O. A.; AL-OMARI, H. S.; SHAWABKEH, A. F. Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite. *Environmentalist*, v. 27 p. 357–363, 2007.
- SIROUX, B.; WISSOCQ, A.; BEUCAIRE, C.; LATRILLE, C.; PETCUT, C.; CALVAIRE, J.; TABARANT, M.; BENEDETTI, M. F.; REILLER, P. E. SIROUX, B. *et al.* Adsorption of strontium and caesium onto an Na-illite and Na-illite/Na-smectite mixtures: Implementation and application of a multi-site ion-exchange model. *Applied Geochemistry*, v. 99, n. June, p. 65–74, 2018.

SIS, H.; UYSAL, T. Removal of heavy metal ions from aqueous medium using Kuluncak (Malatya) vermiculites and effect of precipitation on removal. *Applied Clay Science*, v. 95, p. 1–8, 2014.

SOEIRO, T. N.; FREITAS, E. D. de; MAIA, G. S.; SANTOS, A. B.; VIEIRA, M. G. A.; GUIRARDELLO, R. Evaluation of Cu²⁺ ions adsorption equilibrium in calcined bentonite clay and after treatment with sodium. *Chemical Engineering Transactions*, v. 57, p. 619–624, 2017.

SZNELWAR, J. J.; SCALABRIN, R. Perfil da Vermiculita. Relatório Técnico 48. Produto 03: Vermiculita. Projeto de assistência técnica ao setor de energia. Ministério de Minas e Energia (MME). Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM). Agosto, 2009.

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

TERTRE, E.; HUBERT, F.; BRUZAC, S.; PACREAU, M.; FERRAGE, E.; PRÊT, D. Ion-exchange reactions on clay minerals coupled with advection/dispersion processes. Application to Na⁺/Ca²⁺ exchange on vermiculite: Reactive-transport modeling, batch and stirred flow-through reactor experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 112, p. 1–19, 2013.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.* 87(9-10): 1051–1069, 2015.

TREYBAL, E. R. Mass-transfer operations. New York: *McGraw-Hill*, 1955.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, p. 438–462, 2017.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F. de; SILVA, M. G. C. da. Mechanisms of copper and mercury adsorption on bentonite clays from EXAFS Spectroscopy. *Chemical Engineering Transactions*, v. 39, n. Special Issue, p. 661–666, 2014.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F. de; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. da. Capacity assessment and potential for reuse of calcined Bofe bentonitic clay for adsorption of nickel. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 94, n. 8, p. 1457–1465, 2016.

VIJAYARAGHAVAN, K.; RAJA, F. D. Interaction of vermiculite with Pb(II), Cd(II), Cu (II) and Ni(II) ions in single and quaternary mixtures. *Clean: Soil, Air, Water*, v. 43, p. 1174–1180, 2015.

WADHAWAN, S.; JAIN, A.; NAYYAR, J.; MEHTA, S. K. Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 33, n. November 2019, p. 101038, 2020.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 10, p. 3935–3948, 2008.

WEBER JR, W. J.; SLEJKO, DEKKAR, M. Adsorption Tecnology: A Step by Step Approach to Process Evaluation and Application, Inc. New York, p. 1-35, 1985.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbono from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

YU, Y., ZHUANG, Y. Y., WANG Z. H. Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 242, p. 288-293, 2001.

ZACARONI, L. M.; MAGRIOTIS, Z. M.; CARDOSO, MD-G.; SANTIAGO, W. D.; MENDONÇA, JO-G.; VIEIRA, S. S.; NELSON, D. L. Natural clay and commercial activated charcoal: properties and application for the removal of copper from cachaça. *Food Control*, v. 47, p. 536–544, 2015.

APÊNDICE I

A seguir são apresentados nas Figuras 1A a 1D os ajustes dos modelos aos dados cinéticos de 1,5 e 2 mmol/L com a vermiculita expandida e sodificada. Os ajustes dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Transferência de Massa em Filme Externo, difusão intrapartícula e Boyd para essas concentrações são apresentados neste apêndice com o intuito de complementar os dados apresentados no tópico 5.4.2, fornecendo informações importantes em relação a cinética do processo.

Figura 1A – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) Boyd (d) para cinética de 1,5 mmol/L com vermiculita expandida.

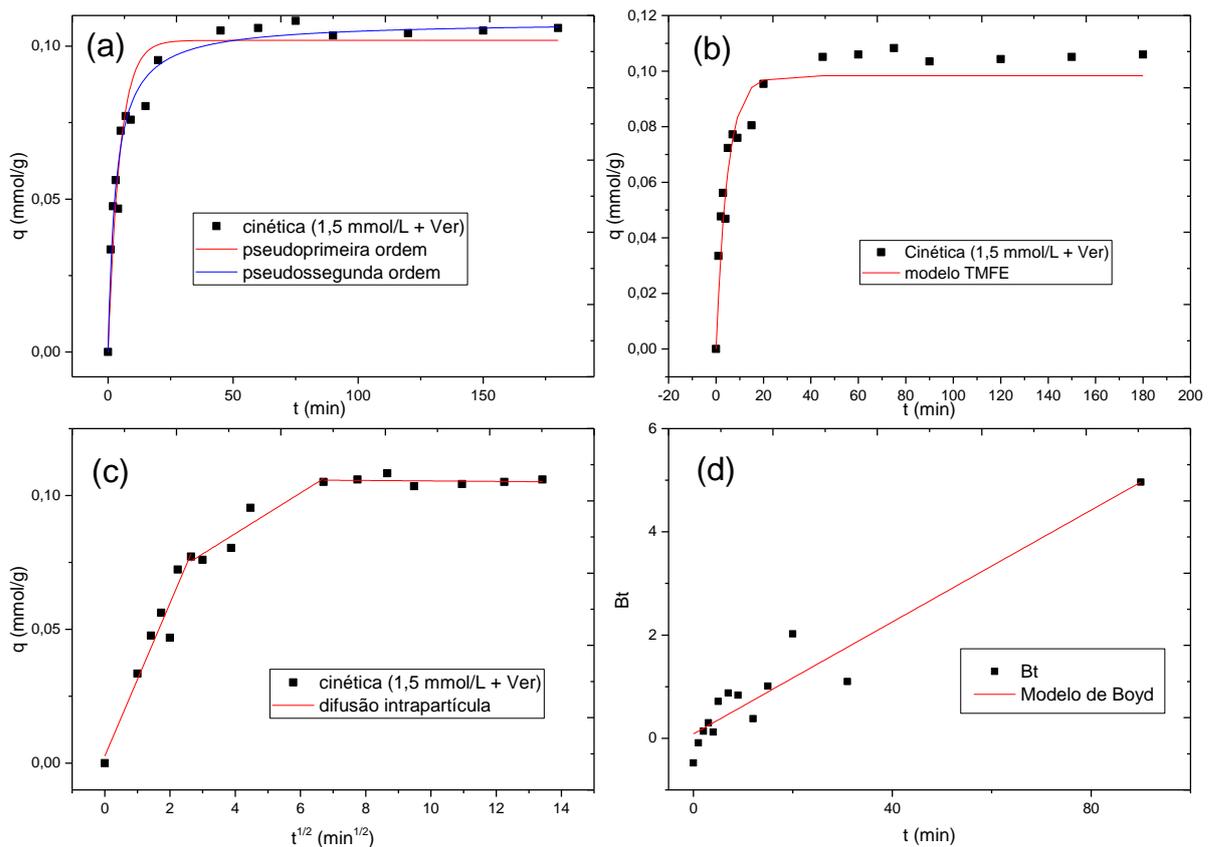


Figura 1B – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 2 mmol/L com vermiculita expandida.

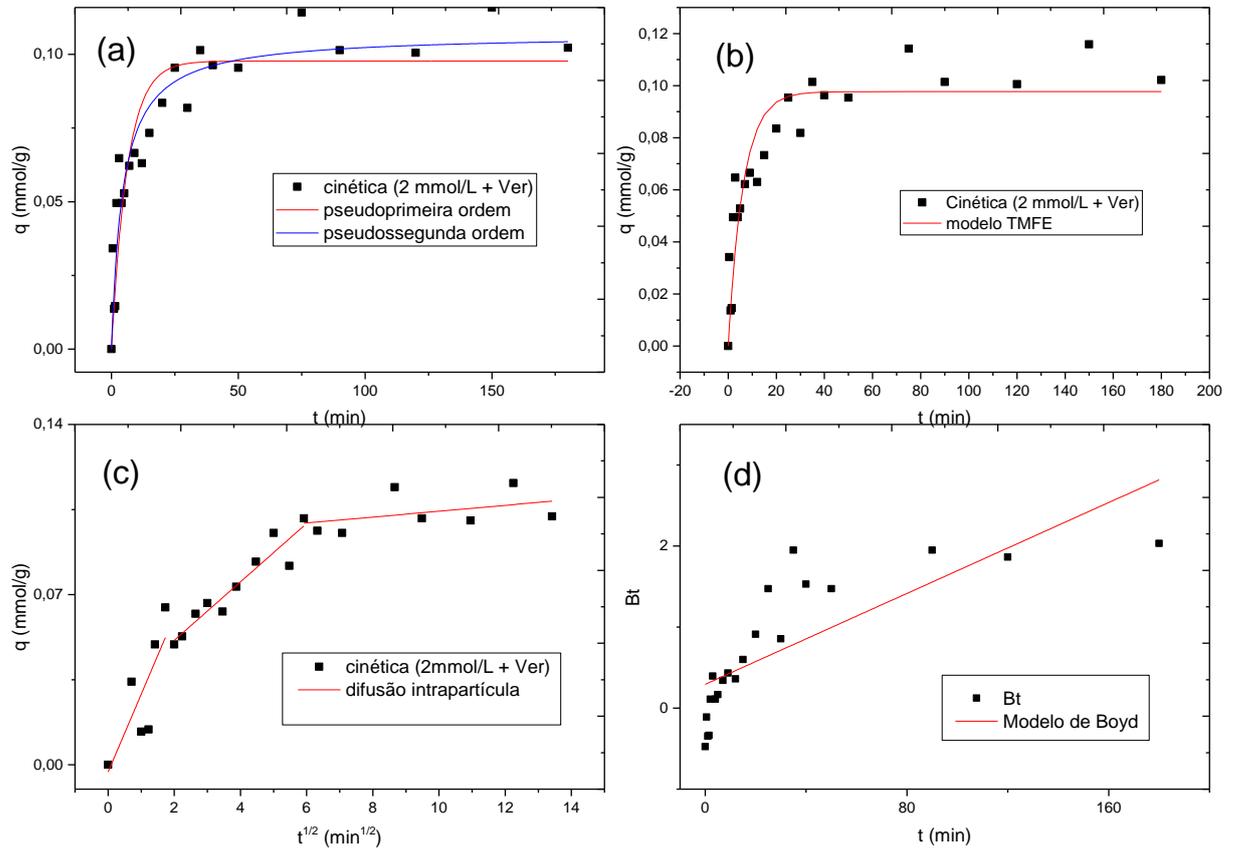


Figura 1C – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 1,5 mmol/L com vermiculita sodificada.

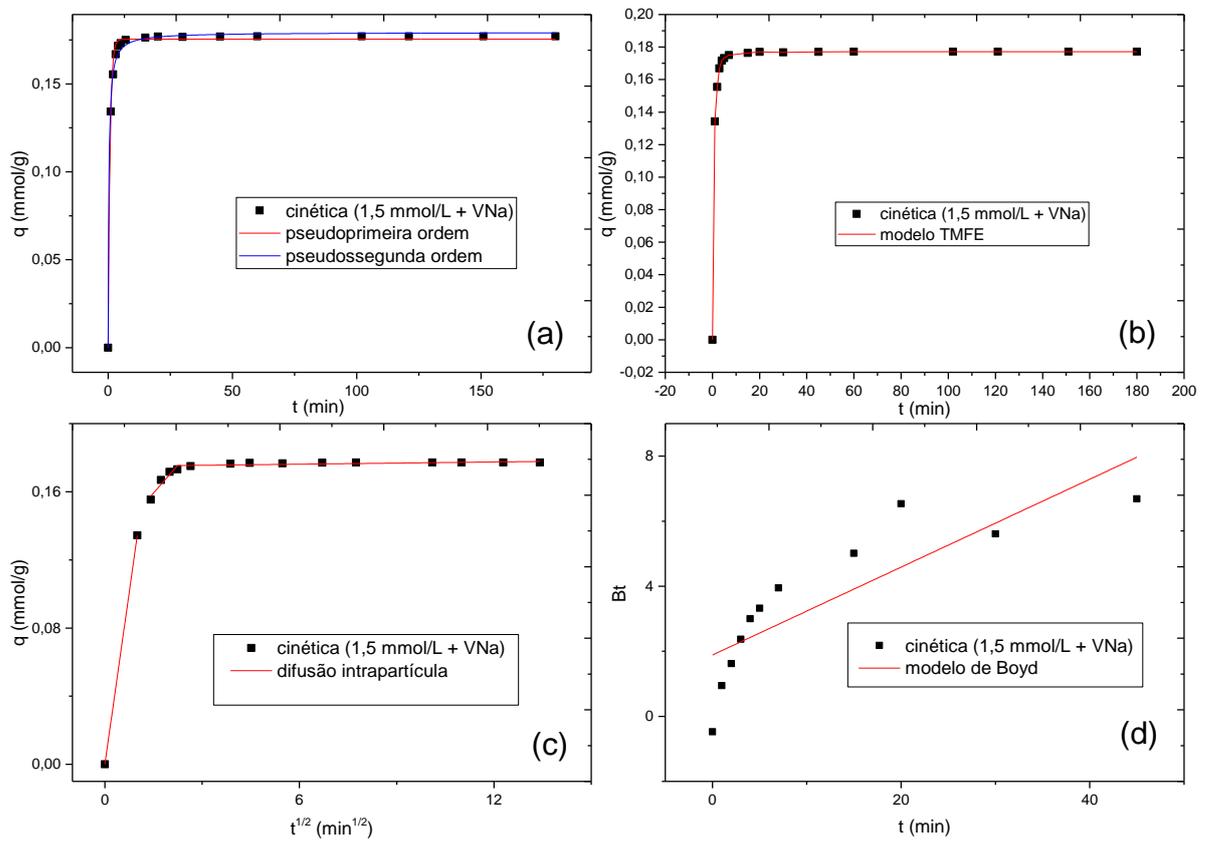
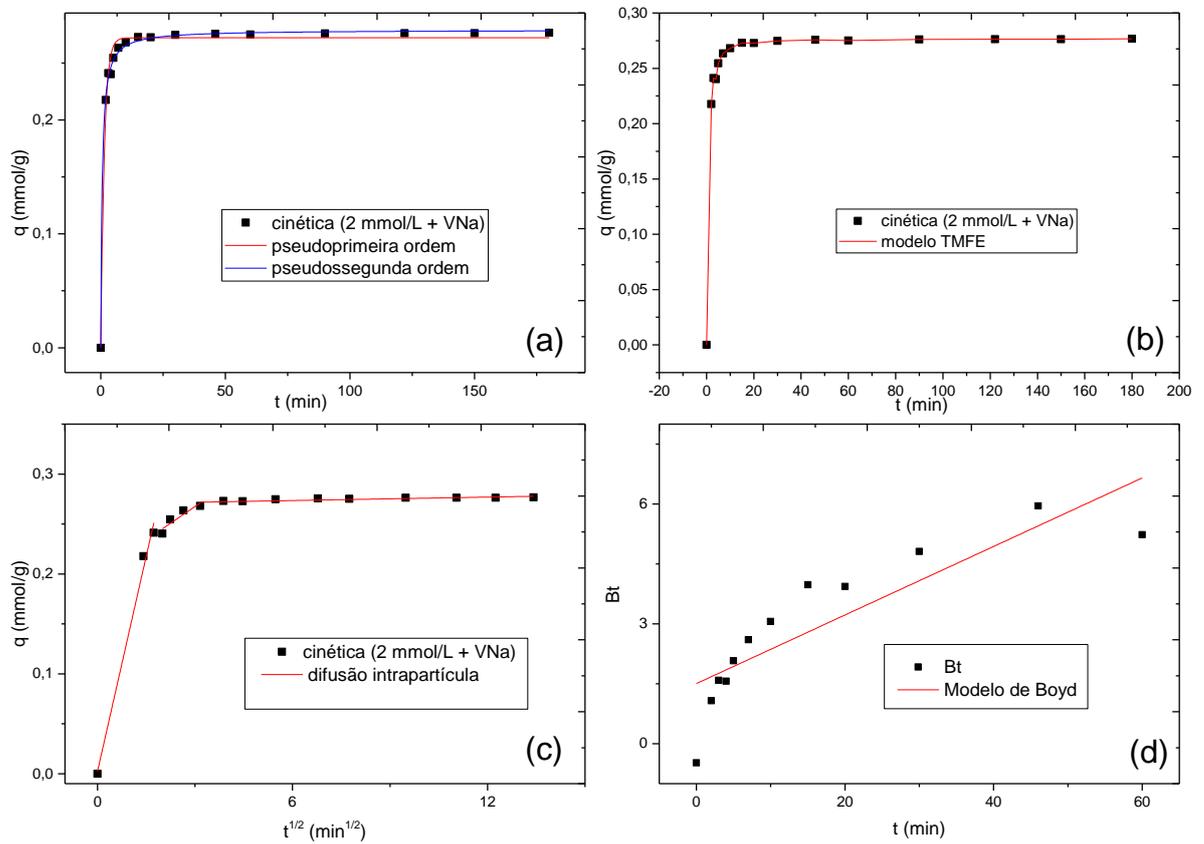


Figura 1D – Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção monocomponente de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), TMFE (b), difusão intrapartícula (c) e Boyd (d) para cinética de 2 mmol/L com vermiculita sodificada.



APÊNDICE II

A seguir são apresentados nas Figuras 2A a 2D as curvas dos dados cinéticos de troca iônica de 1,5 e 2 mmol/L com a vermiculita expandida e sodificada. As linhas contínuas representam a concentração do íon liberado corrigida pelo experimento “branco” (azul) e a concentração teórica (verde) que são apresentados neste apêndice com o intuito de complementar os dados apresentados no tópico 5.5.2, fornecendo informações importantes em relação a cinética de troca iônica do processo.

Figura 2A – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 1,5 mmol/L com vermiculita expandida.

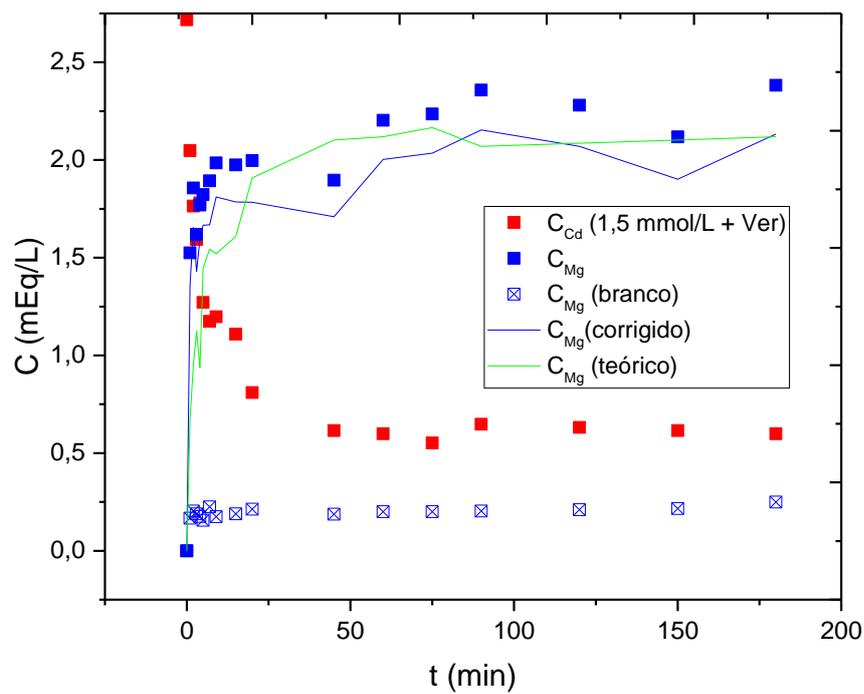


Figura 2B – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 2 mmol/L com vermiculita expandida.

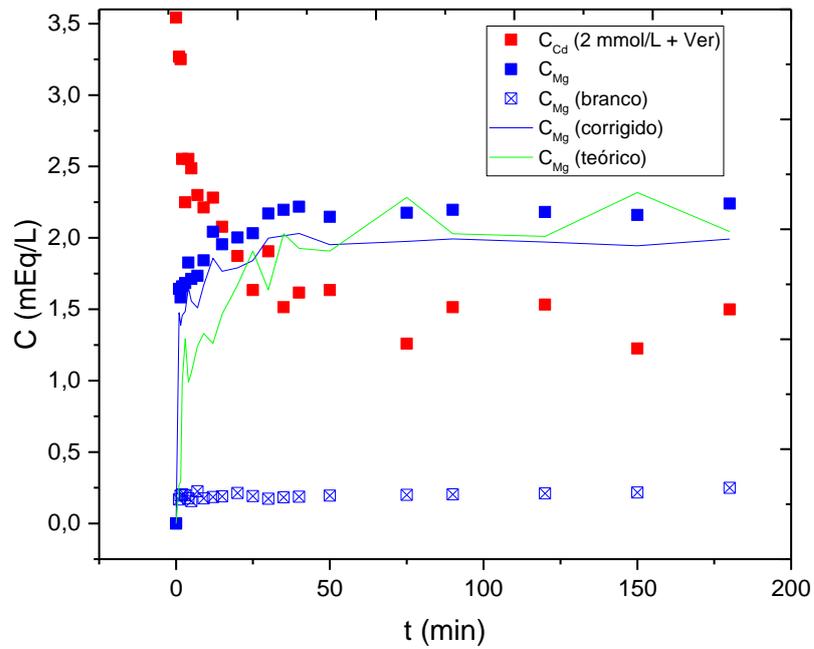


Figura 2C – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 1,5 mmol/L com vermiculita sodificada.

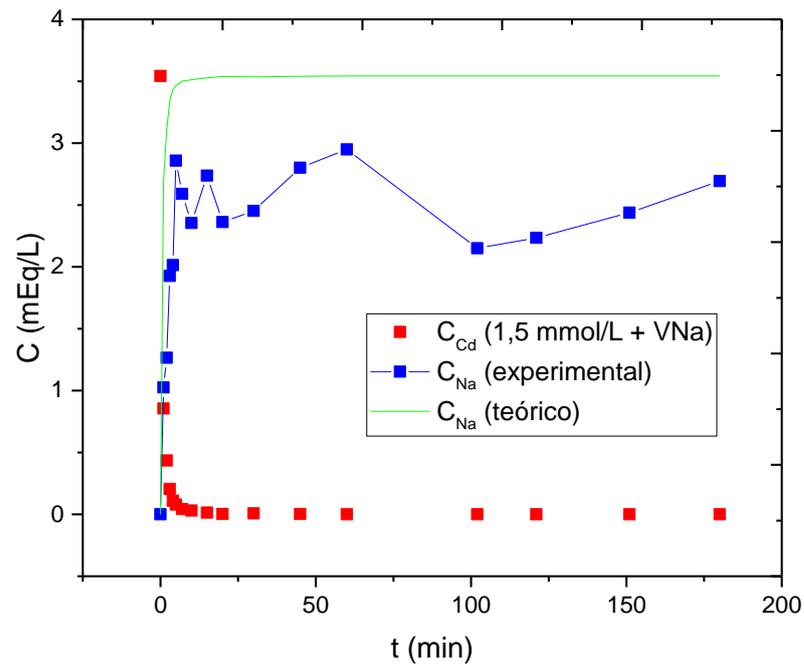
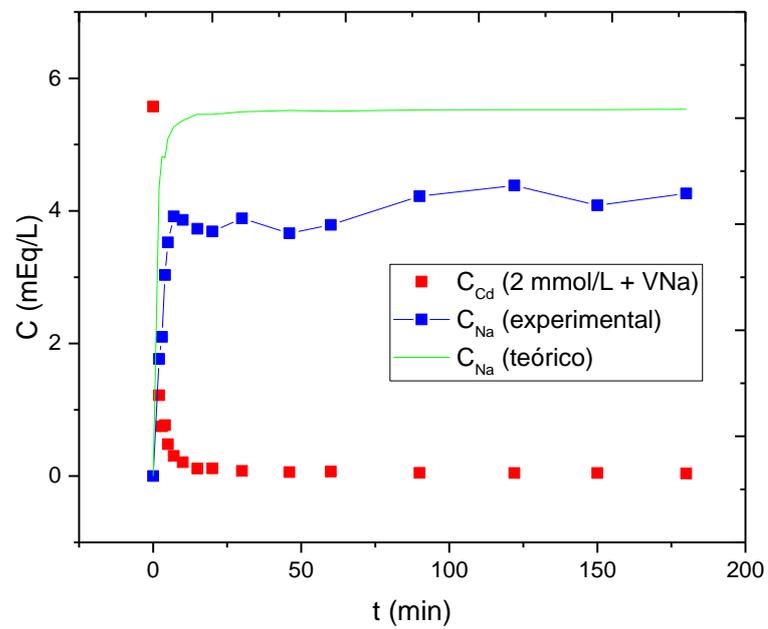


Figura 2D – Curvas cinéticas de troca iônica para a concentração de 2 mmol/L com vermiculita sodificada.



APÊNDICE III

A seguir são apresentados nas Figuras 3A a 3D os ajustes dos modelos aos dados de equilíbrio de troca iônica a 35 e 45 °C. Os ajustes dos modelos de Langmuir binário para o sistema com vermiculita expandida e de Langmuir-Freundlich binário para a vermiculita sodificada são apresentados neste apêndice com o intuito de complementar os dados apresentados no tópico 5.5.3, fornecendo informações importantes em relação ao equilíbrio de troca iônica.

Figura 3A – Ajuste do modelo Langmuir binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Mg^{2+} em vermiculita expandida a 35 °C e pH 6.

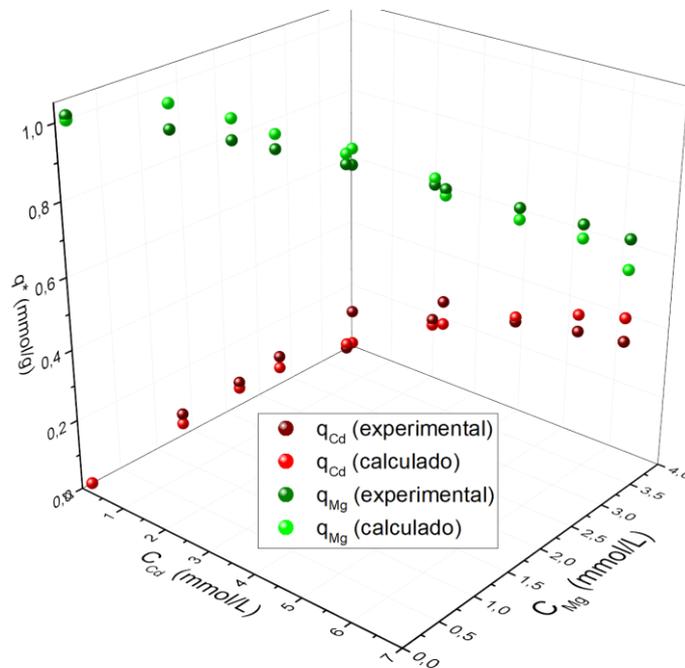


Figura 3B – Ajuste do modelo Langmuir binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Mg^{2+} em vermiculita expandida a 45 °C e pH 6.

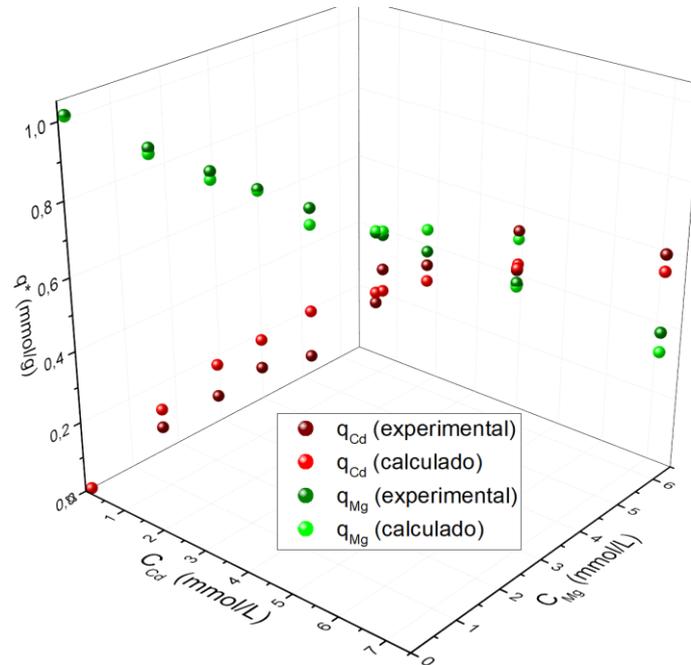


Figura 3C – Ajuste do modelo Langmuir-Fraundlich binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Na^{2+} em vermiculita sodificada a 35 °C e pH 6.

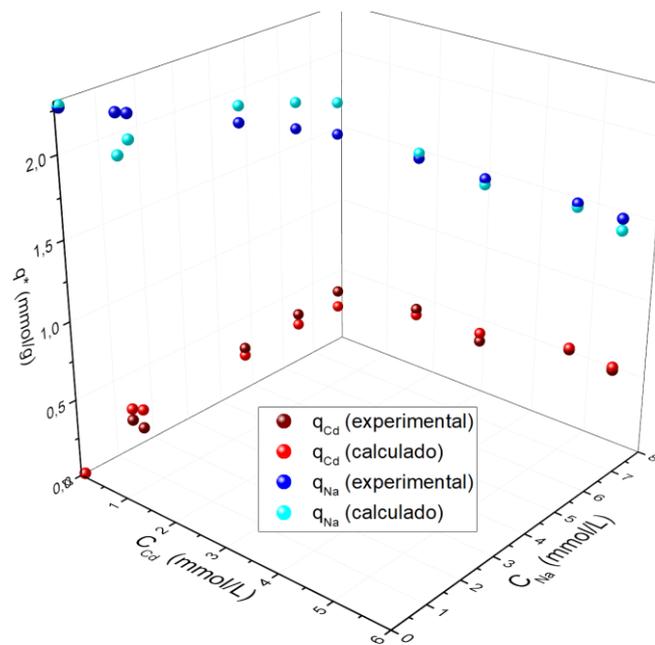


Figura 3D – Ajuste do modelo Langmuir-Fraundlich binário à troca iônica de íons Cd^{2+} com Na^{2+} em vermiculita sodificada a 45 °C e pH 6.

