



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DA ARGILA EXPANDIDA NA ADSORÇÃO DE ÍONS  
METÁLICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Mestranda: Helen Sandra de Sousa Laet Mundim

Orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

Coorientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Uberaba

2019

Helen Sandra de Sousa Laet Mundim

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DA ARGILA EXPANDIDA NA ADSORÇÃO DE ÍONS  
METÁLICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração em “Qualidade Ambiental”, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

Coorientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Uberaba

2019

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro**

M928c Mundim, Helen Sandra de Sousa Laet  
Caracterização e aplicação da argila expandida na adsorção de íons  
metálicos potencialmente tóxicos / Helen Sandra de Sousa Laet Mundim.  
-- 2019.  
106 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) --  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019  
Orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira  
Coorientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

1. Adsorção. 2. Argila. 3. Íons metálicos. 4. Água - Purificação. I.  
Ferreira, Deusmaque Carneiro. II. Universidade Federal do Triângulo  
Mineiro. III. Título.

CDU 544.726

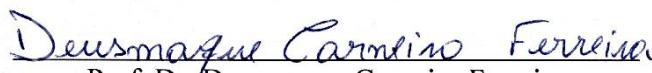
HELEN SANDRA DE SOUSA LAET MUNDIM


SORÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS POR MATERIAIS CERÂMICOS

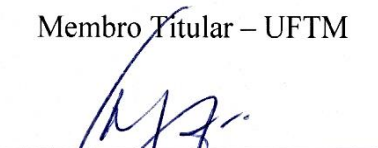
Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Aprovada em 30 de agosto de 2019

Banca Examinadora:

  
Prof. Dr./Deusmaque Carneiro Ferreira  
Orientador – UFTM

  
Prof. Dra. Bruna Vieira Cabral  
Membro Titular – UFTM

  
Prof. Dr. Mauro Luiz Begnini  
Membro Titular – UNIUBE

Dedico ao meu esposo Juliano, pelo apoio incondicional em todos os momentos, principalmente nos de incerteza, muito comuns para quem tenta trilhar novos caminhos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pela sabedoria e por me guiar e proteger em todos os meus caminhos.

Aos meus pais, Neide e Tancredo, que sempre me apoiaram para que eu não desistisse de caminhar nunca e me ensinaram que ainda que em passos lentos, é preciso caminhar para chegar a algum lugar. Agradeço pela educação que vocês me deram, pelo apoio em todas as minhas escolhas, carinho e amor durante toda a minha vida.

Aos meus irmãos, Rayner e Warley, pelo amor, companheirismo e incentivo. A minha avó, Evangelina, pelas orações em meu favor, pelo amor, apoio e presença em todos os momentos da minha vida.

Ao meu esposo, Juliano, pelo amor, paciência inesgotável, por acreditar em mim, incentivar o meu crescimento e por estar sempre ao meu lado. Obrigada por sempre me apoiar nas minhas decisões e também por ser tão compreensivo nos momentos de ausência. Seu apoio e amor foram muito importantes para a conclusão desta grandiosa etapa em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira, pela generosa forma como fui orientada, com paciência, dedicação, pela sua disponibilidade, pela imensa ajuda, valiosas sugestões, colaboração na construção desse trabalho e pela contribuição no meu desenvolvimento pessoal e profissional. Sua orientação me inspira a ser uma pesquisadora melhor. Obrigada por ter entendido meu tempo e minhas limitações, serei eternamente grata.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves, pelas inúmeras vezes que tive seu apoio, sua ajuda e incentivo, sobretudo nos momentos difíceis ao longo do mestrado. Seus conselhos e críticas construtivas foram além deste trabalho e os levarei para sempre.

Ao Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz e aos colegas Brunno Borges Canelhas e Fausto de Souza Pagan que tiveram uma participação imprescindível no meu trabalho. Agradeço e dedico.

A Luciana da Costa e Silva Martins, secretária do PPGCTA, que sempre esteve a minha disposição, facilitando imensamente os trâmites burocráticos, por sua imensa gentileza e carinho por mim.

A todos os professores do PPGCTA – UFTM pela gentileza de compartilhar seus conhecimentos comigo.

Ao Centro Universitário do Planalto de Araxá pelo apoio e colaboração nos meus experimentos.

Aos membros da banca pelas valiosas contribuições no aprimoramento desse trabalho.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta minha árdua, porém, feliz trajetória.

“Diz-se que mesmo antes de um rio cair no oceano ele treme de medo.

Olha para trás, para toda a jornada, os cumes, as montanhas, o longo caminho sinuoso através das florestas, através dos povoados, e vê à sua frente um oceano tão vasto que entrar nele nada mais é do que desaparecer para sempre.

Mas não há outra maneira. O rio não pode voltar. Ninguém pode voltar. Voltar é impossível na existência. Você pode apenas ir em frente.

O rio precisa se arriscar e entrar no oceano. E somente quando ele entra no oceano é que o medo desaparece.

Porque apenas então o rio saberá que não se trata de desaparecer no oceano, mas tornar-se oceano.

Por um lado é desaparecimento e por outro lado é renascimento.

Assim somos nós.

Só podemos ir em frente e arriscar.

Coragem! Avance firme e torne-se Oceano!”

Osho



## RESUMO

A aplicação de materiais cerâmicos na remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos em águas de abastecimento público tem sido amplamente estudada devido ao seu baixo custo, fácil obtenção, técnica operacional relativamente simples para seu uso, minimiza a geração de lodo, não gera subprodutos tóxicos e por apresentar alta eficiência. Neste trabalho, estudou-se a adsorção de soluções dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  em argila expandida. Na parte experimental utilizou-se como técnica estatística o Delineamento Composto Central Rotacionado, tendo como variáveis a concentração dos íons, o tempo de agitação e a granulometria da argila. Posteriormente, para refinamento dos resultados, utilizou-se o Planejamento Fatorial em duas variáveis (tempo de agitação e granulometria). Para ambos os ensaios, trabalhou-se com pH e temperatura constantes. A quantificação dos íons nos experimentos de sorção foi realizada por espectrometria de emissão atômica, *Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer* (MP-AES). A caracterização microestrutural e química da argila expandida foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), respectivamente. Os estudos de adsorção mostraram que o modelo que mais ajustou aos dados experimentos para ambos os íons foi o de Langmuir. Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção com as variáveis otimizadas mostraram a viabilidade da aplicação da argila expandida na adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos em águas de abastecimento público, com eficiência de remoção superior a 90% para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ .

**Palavras-chave:** Adsorção, argila expandida, íons metálicos potencialmente tóxicos, águas de abastecimento público.

## ABSTRACT

The application of ceramic materials in the removal of potentially toxic metal ions in public water supply has been widely studied due to its low cost, easy to obtain, relatively simple operating technique for its use, minimizes sludge generation, does not generate toxic byproducts and because it presents high efficiency. In this work, we studied the adsorption of solutions of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  ions in expanded clay. In the experimental part, the Rotated Central Composite Design was used as a statistical technique, having as variables the concentration of metals, the stirring time and the granulometry of the clay. Subsequently, for the refinement of the results, the Factorial Planning was used in two variables (agitation time and particle size). For both assays, it was worked with constant pH and temperature. The quantification of ions in the sorption experiments was performed by atomic emission spectrometry, Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (MP-AES). The microstructural and chemical characterizations of the expanded clay were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), respectively. Adsorption studies showed that the model that best fit the experimental data for both ions was Langmuir. The results obtained in the adsorption tests with the optimized variables showed the viability of the application of expanded clay in the adsorption of potentially toxic metal ions in public water supply, with removal efficiency over 90% for  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  ions.

**Keywords:** Adsorption, expanded clay, potentially toxic metal ions, public water supply.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Argila Expandida produzida em altas temperaturas .....	32
Figura 2 - Formas comuns de isotermas de adsorção .....	34
Figura 3 - Etapas do processo de cominuição da argila expandida: (a) Prensagem do material, (b) Cominuição grosseira, (c) Peneiras empregadas, (d) Peneiramento, (e) Amostra cominuída, (f) Identificação das amostras .....	38
Figura 4 - Apresenta o reator de leito fixo de fluxo contínuo empregado nos experimentos de adsorção .....	42
Figura 5 - Local da coleta realizada no Rio Paraopeba na cidade de Brumadinho/MG.....	43
Figura 6 - Amostragem realizada no Rio Paraopeba na cidade de São Joaquim de Bicas/MG ... ..	44
Figura 7 - Apresenta as principais etapas das análises de íons metálicos; (a) abertura das amostras, (b) amostras após a abertura, (c) MP-AES 4200.....	45
Figura 8 - Micrografia de MEV com ampliação de 180 X, 1,0 kV, escala de 100 µm do pó da argila expandida.....	46
Figura 9 - Composição elementar do pó da argila expandida obtida por EDS .....	47
Figura 10 - a) superfície de resposta granulometria versus concentração; b) superfície de resposta granulometria versus tempo; c) superfície de resposta concentração versus tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon Ba <sup>2+</sup> .....	51
Figura 11 - a) superfície de resposta granulometria versus concentração; b) superfície de resposta granulometria versus tempo; c) superfície de resposta concentração versus tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon Cd <sup>2+</sup> .....	54
Figura 12 - a) superfície de resposta granulometria versus concentração; b) superfície de resposta granulometria versus tempo; c) superfície de resposta concentração versus tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon Ni <sup>2+</sup> .....	56
Figura 13 - a) superfície de resposta granulometria versus concentração; b) superfície de resposta granulometria versus tempo; c) superfície de resposta concentração versus tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon Pb <sup>2+</sup> .....	58
Figura 14 - a) superfície de resposta granulometria versus concentração; b) superfície de resposta granulometria versus tempo; c) superfície de resposta concentração versus tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon Ba <sup>2+</sup> .....	61

Figura 15 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> concentração; b) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; c) superfície de resposta concentração <i>versus</i> tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon Cd <sup>2+</sup> .....	63
Figura 16 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> concentração; b) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; c) superfície de resposta concentração <i>versus</i> tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon Ni <sup>2+</sup> .....	65
Figura 17 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> concentração; b) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; c) superfície de resposta concentração <i>versus</i> tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon Pb <sup>2+</sup> .....	67
Figura 18 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon Ba <sup>2+</sup> .....	69
Figura 19 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon Cd <sup>2+</sup> .....	71
Figura 20 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon Ni <sup>2+</sup> .....	72
Figura 21 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon Pb <sup>2+</sup> .....	72
Figura 22 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon Ba <sup>2+</sup> .....	75
Figura 23 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon Cd <sup>2+</sup> .....	76
Figura 24 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o Ni <sup>2+</sup> .....	77
Figura 25 - a) superfície de resposta granulometria <i>versus</i> tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon Pb <sup>2+</sup> .....	78
Figura 26 - Isotermas de Langmuir para o íon Ba <sup>2+</sup> .....	86
Figura 27 - Isotermas de Freundlich para o íon Ba <sup>2+</sup> .....	86
Figura 28 - Isotermas de Langmuir para o íon Cd <sup>2+</sup> .....	88
Figura 29 - Isotermas de Freundlich para o íon Cd <sup>2+</sup> .....	88
Figura 30 - Isotermas de Langmuir para o íon Ni <sup>2+</sup> .....	89
Figura 31 - Isotermas de Freundlich para o íon Ni <sup>2+</sup> .....	90
Figura 32 - Isotermas de Langmuir para o íon Pb <sup>2+</sup> .....	91
Figura 33 - Isotermas de Freundlich para o íon Pb <sup>2+</sup> .....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores máximos permitidos (VPM) para os íons metálicos Pb, Cd, Ni e Ba.....	25
Tabela 2 - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos .....	39
Tabela 3 - Matriz experimental do DCCR para a adsorção de íons metálicos.....	40
Tabela 4 - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos. ....	41
Tabela 5 - Matriz experimental completa do planejamento fatorial para a adsorção de íons metálicos.....	41
Tabela 6 - Composição química elementar média das áreas analisadas EDS .....	47
Tabela 7 - Remoção, em porcentagem, dos íons presentes na solução multielementar .....	49
Tabela 8 - Remoção, em porcentagem, dos íons presentes na solução monoelementar .....	59
Tabela 9 - Remoção, em porcentagem, dos íons na solução multielementar para o planejamento fatorial em duas variáveis .....	68
Tabela 10 - Remoção, em porcentagem, do íon na solução monoelementar para o planejamento fatorial em duas variáveis .....	74
Tabela 11 - Remoção, em porcentagem, dos íons Ba <sup>2+</sup> na solução multielementar, monoelementar e água do Rio Paraopeba.....	79
Tabela 12 - Remoção, em porcentagem, dos íons Cd <sup>2+</sup> na solução multielementar, monoelementar e água do Rio Paraopeba.....	79
Tabela 13 - Remoção, em porcentagem, dos íons Ni <sup>2+</sup> na solução multielementar, monoelementar e água do Rio Paraopeba.....	80
Tabela 14 - Remoção, em porcentagem, dos íons Pb <sup>2+</sup> na solução multielementar, monoelementar e água do Rio Paraopeba.....	81
Tabela 15 - Remoção, em porcentagem, dos íons Ba <sup>2+</sup> na solução multielementar, monoelementar e águas do Rio Paraopeba .....	82
Tabela 16 - Remoção, em porcentagem, dos íons Cd <sup>2+</sup> na solução multielementar, monoelementar e águas do Rio Paraopeba .....	82
Tabela 17 - Remoção, em porcentagem, dos íons Ni <sup>2+</sup> na solução multielementar, monoelementar e águas do Rio Paraopeba .....	83
Tabela 18 - Remoção, em porcentagem, dos íons Pb <sup>2+</sup> na solução multielementar, monoelementar e águas do Rio Paraopeba .....	84

Tabela 19 - Dados utilizados para obtenção das isothermas de Langmuir e Freundlich para o íon Ba <sup>2+</sup> .....	85
Tabela 20 - Dados utilizados para obtenção das isothermas de Langmuir e Freundlich para o íon Cd <sup>2+</sup> .....	87
Tabela 21 - Dados utilizados para obtenção das isothermas de Langmuir e Freundlich para o íon Ni <sup>2+</sup> .....	89
Tabela 22 - Dados utilizados para obtenção das isothermas de Langmuir e Freundlich para o íon Pb <sup>2+</sup> .....	90

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

DCCR - Delineamento Composto Central Rotacionado

DRX - Difração de Raios X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

g - gramas

kg - quilograma

L - litros

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg.L<sup>-1</sup> - miligramas por litro

min - minutos

mL - mililitros

mm - milímetro

°C - grau Celsius

ppm - partes por milhão

rpm - rotações por minuto

tf - tonelada força

vpm - valores máximos permitidos

## LISTA DE SÍMBOLOS

$1/n$  - Intensidade de adsorção do adsorvente

$b$  - Constante de Langmuir

$Ba^{2+}$  - Íon bário

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$  - Cloreto de bário diidratado

$Cd^{2+}$  - Íon cádmio (II)

$CdCl_2 \cdot H_2O$  - Cloreto de cádmio monoidratado

$C_e$  - Concentração no equilíbrio

$C_f$  - Concentração final

$C_i$  - Concentração inicial

$m$  - Massa de adsorvente

$Ni^{2+}$  - Íon níquel (II)

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$  - Cloreto de níquel hexaidratado

$Pb^{2+}$  - Íon chumbo (II)

$PbCl_2 \cdot H_2O$  - Cloreto de chumbo (II) monoidratado

$R^2$  - coeficiente de correlação

$\theta$  - Teta



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2. JUSTIFICATIVA</b> .....	21
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	22
3.1 OBJETIVO GERAL .....	22
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>4. ESTADO DA ARTE</b> .....	23
4.1 ÍONS METÁLICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS .....	23
<b>4.1.1 Chumbo</b> .....	25
<b>4.1.2 Cádmio</b> .....	26
<b>4.1.3 Níquel</b> .....	27
<b>4.1.4 Bário</b> .....	28
4.2 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS EMPREGADAS NA REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA ÁGUA .....	28
4.3 MATERIAIS ADSORVENTES .....	30
<b>4.3.1 Argila</b> .....	31
<b>4.3.2 Argila Expandida</b> .....	31
4.4 ADSORÇÃO .....	33
4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	35
<b>4.5.1 Isotermas de Langmuir</b> .....	35
<b>4.5.2 Isotermas de Freundlich</b> .....	36
<b>5. METODOLOGIA</b> .....	37
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	37
5.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE .....	37
5.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE MULTIELEMENTAR .....	38
5.4 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO (DCCR) .....	38
5.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO .....	41
<b>5.5.1 Coleta das amostras de água do Rio Paraopeba</b> .....	43
5.6 QUANTIFICAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS .....	44
5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	45
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	46
6.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA EXPANDIDA .....	46

6.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO (DCCR) PARA A SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR .....	49
6.3 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO (DCCR) PARA A SOLUÇÃO MONOELEMENTAR.....	59
6.4 PLANEJAMENTO FATORIAL EM DUAS VARIÁVEIS PARA A SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR .....	67
6.5 PLANEJAMENTO FATORIAL EM DUAS VARIÁVEIS PARA A SOLUÇÃO MONOELEMENTAR.....	73
6.6 REMOÇÃO DOS ÍONS NO SISTEMA EM BATELADA .....	78
6.7 REMOÇÃO DOS ÍONS NO REATOR DE LEITO FIXO DE FLUXO CONTÍNUO .....	81
6.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	85
6.9 SÍNTESE DOS RESULTADOS .....	92
<b>7. CONCLUSÃO.....</b>	<b>95</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A presença de íons metálicos potencialmente tóxicos tornou-se uma ameaça para os sistemas ambientais, devido as suas características de elevada resistência à degradação e bioacumulação em todos os níveis tróficos da cadeia alimentar, afetando principalmente o nível mais alto, ou seja, o ser humano (SOUZA; MORASSUTI; DEUS, 2018). Além disso, essa persistência no meio ambiente faz com que as concentrações desses íons sejam gradualmente aumentadas e absorvidas pelos organismos ou retidas nos sedimentos (MAGALHÃES et al., 2016).

No solo, os íons metálicos estão presentes naturalmente e seus níveis dependem do material de origem e do grau de seu desenvolvimento (SILVA et al., 2016). Segundo Leblebici e Kar (2018), mesmo em concentrações muito baixas, esses íons potencialmente tóxicos podem causar sérios danos à saúde humana, podendo bioacumular em vários órgãos do corpo humano, e por serem permanentes na natureza e pelo fato de não serem degradáveis, potencializa seu efeito nocivo ao longo de toda a cadeia alimentar.

A presença de íons metálicos na atmosfera é decorrente das emissões de material particulado contendo estes, em diversos processos industriais como nas grandes instalações de combustão, queima de combustíveis fósseis no transporte ou na geração de energia, indústrias de cimento, fundição, incineração de resíduos, entre outros (CETESB, 2015).

Já nos corpos hídricos, a presença desses íons pode ocorrer de forma natural, ou seja, precipitação e deposição atmosférica, como também pelo solo, devido à erosão, na qual ocorre a liberação e transporte de sedimentos ou do próprio solo contendo esses íons metálicos, os quais podem ser carregados para os ecossistemas aquáticos, causando contaminação, ou ainda pelas ações antropogênicas (BEZERRA et al., 2014). As atividades antrópicas, por sua vez, constituem a principal via de contaminação, as quais incluem o despejo de efluentes domésticos e industriais nos corpos hídricos, o descarte incorreto de resíduos que possuem em sua constituição íons metálicos, os resíduos agrícolas e as atividades minerárias (SILVA et al., 2018).

Segundo Santos et al. (2018), esses íons metálicos também conhecidos como elementos traço têm efeito cumulativo ao longo da cadeia, devido a sua capacidade de desencadear diversas reações químicas não metabolizáveis e que podem causar sérios problemas a saúde humana, tais como, problemas no sistema nervoso e efeitos cancerígenos, mutações genéticas e afetar o sistema reprodutivo.

Para proteger a saúde humana e os ecossistemas, as agências de monitoramento de águas brasileiras estabeleceram limites máximos permitidos para os íons metálicos potencialmente tóxicos presentes neste meio, como a Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/11 que trata do padrão de potabilidade e qualidade da água para consumo humano, a Resolução Conama nº 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos os padrões de lançamento, Resolução Conama nº 430/2011 que altera a resolução anterior e trata especificamente sobre lançamento de efluentes (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

De acordo com Bugs et al. (2018), dentre as espécies metálicas que mais frequentemente são eliminadas no meio ambiente, pode-se citar chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni) e bário (Ba), elementos esses, abordados no presente estudo e que têm sido utilizados para caracterizar e avaliar problemas de contaminação dos corpos hídricos e conseqüentemente, danos à saúde humana e a qualidade ambiental.

De acordo com Dawodu e Akpomie (2014), devido à toxicidade e todos os problemas que os íons metálicos apresentam é necessário que se faça a remoção dos mesmos, os quais podem estar presentes nas águas utilizadas para consumo humano e nas águas residuárias, antes do fornecimento para a população e do seu lançamento em qualquer corpo receptor.

A fim de melhorar a qualidade hídrica para finalidade de abastecimento humano, várias técnicas de tratamento têm sido empregadas para a remoção destes íons metálicos potencialmente tóxicos, envolvendo processos físico-químicos como a filtração, troca iônica, processos de membrana, eletrocoagulação, ou ainda técnicas biológicas como a biofiltração e oxidação biológica (VALONES et al., 2018).

Kanamarlapudi, Chintalpudi e Muddada (2018) ressaltam que esses métodos convencionais empregados atualmente têm grandes desvantagens, como a inviabilidade para tratar grandes volumes devido ao seu alto custo, não apresentam remoção total dos íons metálicos potencialmente tóxicos, geram grandes quantidades de lodo e podem ocasionar a geração de outras formações tóxicas, devido às interações que requerem ainda mais cuidado com a eliminação das mesmas.

Sousa et al. (2018) citam a utilização da argila como um adsorvente muito promissor, quando comparado aos demais, isso se deve a sua alta gama de disponibilidade, ou seja, de fácil obtenção, baixo custo, alta eficiência de remoção devido à grande área superficial específica, estabilidade química e física em suas camadas estruturais e alta capacidade de troca catiônica.

## **2. JUSTIFICATIVA**

O presente trabalho justifica-se pelo fato da crescente preocupação com a contaminação dos recursos hídricos por íons metálicos potencialmente tóxicos e pela argila expandida atender aos requisitos necessários para ser um ótimo material adsorvente, reunindo características que se destacam quando comparados aos demais, tais como, fácil obtenção, baixo custo, alta capacidade de adsorção, atóxica e ao final do processo de adsorção, a mesma pode passar pelo processo de dessorção e voltar a ser utilizada.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi otimizar a eficiência da argila expandida para remoção dos íons chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ) para aplicação no tratamento de águas residuárias e de abastecimento.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o material sorvente (argila expandida);
- Otimizar a eficiência da argila expandida para remoção dos íons chumbo, cádmio, níquel e bário em soluções multielementares e monoelementares;
- Comparar as isotermas de adsorção para os íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em argila expandida, determinando as respectivas constantes de Langmuir e Freundlich;
- Empregar a argila expandida para remoção (sorção) de íons metálicos presentes em amostras de águas residuárias e abastecimento.

## 4. ESTADO DA ARTE

### 4.1 ÍONS METÁLICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Os íons metálicos potencialmente tóxicos podem ser descritos como um grupo de elementos com densidade específica, características de toxicidade muito particulares entre si e altamente reativos quimicamente, o que dificulta a obtenção destes na sua forma pura na natureza (RIBEIRO et al., 2012).

Existem duas formas de classificação dos íons, sendo os elementos que naturalmente apresentam toxicidade e aqueles classificados como essenciais, os quais estão presentes nos organismos vivos em pequenas quantidades, todavia, dependendo de suas concentrações, alguns desses íons metálicos podem ser altamente tóxicos para organismos vivos (AMIN et al., 2013). Akpomie, Dawodu e Adebowale (2015) relatam que embora muitos íons metálicos sejam necessários para o desenvolvimento normal dos ciclos biológicos, a maioria deles se tornam tóxicos quando em altas concentrações, representando uma séria ameaça à saúde pública e ao meio ambiente.

Fernandéz (2017) relata que nos solos, os íons metálicos são encontrados naturalmente em baixas concentrações em parte dos minerais e também são encontrados como complexos particulados. Ainda segundo o autor, esses contaminantes podem permanecer retidos no solo por longos períodos de tempo ou ainda, mobilizar-se até atingirem a cadeia alimentar, trazendo inúmeros danos para a saúde dos seres vivos (FERNANDÉZ, 2017).

Dentre os efeitos diretos causados pela poluição por íons metálicos nos solos, pode-se citar a inibição da atividade enzimática, devido à alteração do poder de autodepuração por meio de processos de regeneração biológicos normais; fragilidade do sistema, devido a alteração de diversidade das populações de microorganismos presentes nos solos; diminuição do rendimento das colheitas e mudanças na composição dos produtos, causadas pela incorporação dos íons, ocasionando riscos para a saúde humana (CHEN et al., 2015).

Na atmosfera, a presença de íons metálicos pode ser decorrente das emissões de particulados pela combustão de combustível fóssil de veículos, pelos processos industriais diversos, entre outros (SOUZA; MORASSUTI; DEUS, 2018).

Os íons metálicos potencialmente tóxicos também podem ser encontrados naturalmente nos corpos hídricos devido à precipitação e deposição atmosférica, como também pela erosão, onde os íons são transportados para os ecossistemas aquáticos, podendo estar dissolvidos na

água ou ainda, retidos nos sedimentos depositados no fundo dos rios ou que se encontram em suspensão por ocasião da correnteza (MAIA, 2017).

A água, por meio do escoamento superficial é a principal via de transporte dos íons metálicos potencialmente tóxicos via solo para os rios, sob duas formas físicas: as espécies dissolvidas e as espécies associadas às partículas sólidas e é nesse meio aquático que os íons estão mais susceptíveis as transformações e reações químicas e bioquímicas, o que oferece maiores riscos destes elementos serem incorporados na cadeia alimentar, devido a bioacumulação destes, pelas plantas e animais existentes no meio aquático, ou ainda, ao ser humano que fizer uso destes ou da água contendo esses íons (NASCIMENTO et al., 2015).

Segundo Zuliani et al. (2017), os íons metálicos quando carregados para os corpos hídricos, podem ficar retidos nos sedimentos, devido à particularidade de afinidade que os íons metálicos apresentam com partículas sólidas, as quais se sedimentam, controlando o tempo de residência e concentração destes nos corpos d'água.

No entanto, as atividades antrópicas constituem a principal fonte de contaminação do meio ambiente e têm contribuído para aumentar significativamente a concentração desses íons metálicos no meio, fazendo com que se tornem uma das mais graves formas de poluição ambiental (SOUZA; NOBREGA; PONTES, 2017).

A principal preocupação com relação a presença de íons metálicos no ambiente, se deve as suas propriedades químicas, entre elas a sua capacidade de reatividade e de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica, atingindo os níveis superiores, além da persistência e elevada toxicidade, desencadeando diversos danos à saúde humana (SOUZA; MORASSUTI; DEUS, 2018).

Os danos ocasionados pelos íons metálicos potencialmente tóxicos à saúde humana são os mais diversos e variam conforme a taxa de ingestão, acumulação e concentração do íon metálico no corpo, podendo ocasionar intoxicações agudas ou crônicas, efeito carcinogênico, disfunções renais, imunológicas, neurológicas e pulmonares, danos reprodutivos, entre outros (LIMA, 2013).

Devido à toxicidade que os íons metálicos apresentam e por causarem não só uma alteração no meio ambiente, afetando o equilíbrio ecológico, como também a saúde humana, torna-se necessário o monitoramento dos níveis de concentração dos íons metálicos potencialmente tóxicos na água a fim de proteger a saúde humana e os ecossistemas (CARVALHO et al., 2017).



No Brasil, as agências de monitoramento de águas brasileiras estabeleceram limites máximos permitidos para os íons metálicos presentes neste meio, por meio da Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/11 que trata do padrão de potabilidade e qualidade da água para consumo humano, a Resolução Conama nº 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos os padrões de lançamento, e Resolução Conama nº 430/2011 que altera a resolução anterior e trata especificamente sobre lançamento de efluentes (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

A Tabela 1 apresenta os limites máximos permitidos pelas legislações vigentes, com relação aos teores dos íons Pb, Cd, Ni e Ba nos corpos hídricos.

**Tabela 1** - Valores máximos permitidos (VPM) para os íons metálicos Pb, Cd, Ni e Ba

Íons Metálicos	Legislações	Limites (mg.L <sup>-1</sup> )
Chumbo	Portaria 2914/11	0,01
	CONAMA 357/05	Classe 1 e 2: 0,01 / Classe 3: 0,033
	CONAMA 430/11	0,5
Cádmio	Portaria 2914/11	0,005
	CONAMA 357/05	Classe 1 e 2: 0,001 / Classe 3: 0,01
	CONAMA 430/11	0,2
Níquel	Portaria 2914/11	0,07
	CONAMA 357/05	Classe 1 e 2: 0,025 / Classe 3: 0,025
	CONAMA 430/11	2,0
Bário	Portaria 2914/11	0,7
	CONAMA 357/05	Classe 1 e 2: 0,7 / Classe 3: 1,0
	CONAMA 430/11	5,0

Fonte: BRASIL, 2005; BRASIL, 2011

#### 4.1.1 Chumbo

O íon chumbo é encontrado em diferentes estados de oxidação, Pb<sup>0</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Pb<sup>4+</sup>, todavia o chumbo na sua forma Pb<sup>2+</sup> apresenta maior toxicidade biológica, devido à formação de complexos que se ligam com moléculas orgânicas carregadas negativamente (AFTAB et al., 2017).

O chumbo é um dos íons metálicos mais abundantes no meio ambiente, tendo além dos seus teores naturais, os teores relacionados às ações antrópicas, devido a sua ampla utilização e importância industrial, como por exemplo, na fabricação de baterias, tintas e corantes, emissões veiculares (queima de combustíveis e óleo de motor), siderúrgicas e fertilizantes, entre outros (BULGARIU; BULGARIU, 2013).

Nos corpos hídricos, a contaminação por chumbo por meio do lançamento de efluentes industriais, mesmo que dentro dos limites preconizados pelas legislações, pode ocasionar sérios danos aos seres humanos e a todos os organismos que dependem desse meio (OLIVEIRA; SILVA, 2013).

A contaminação por chumbo nos seres humanos se dá por via cutânea, respiratória ou oral, e seus danos são relacionados as concentrações que estes estão expostos. Quando em pequenas concentrações no corpo humano, o chumbo pode desencadear alterações da pressão arterial, produção de hemoglobina, processos bioquímicos cerebrais, alterações psicológicas e comportamentais. Em concentrações maiores, o chumbo pode causar danos na maior parte do organismo humano, principalmente no sistema nervoso central, sangue e os rins, podendo levar à morte (SOUZA; KONRAD; JUNIOR, 2016).

#### **4.1.2 Cádmi**

O cádmio é um íon metálico potencialmente tóxico que exerce efeitos negativos através das propriedades físicas e químicas do íon  $Cd^{2+}$ , reage com ácidos diluídos liberando hidrogênio e por não reagir com hidróxidos diluídos na temperatura ambiente, o torna resistente a produtos químicos e quando em pó, em contato com ar possui característica inflamável (RUSSEL, 2004 apud SANTANA, 2017).

O cádmio é encontrado de forma natural no ambiente, porém em concentrações muito baixas, sendo as atividades antrópicas responsáveis pelo seu aumento e acúmulo nos ecossistemas, como por exemplo, a exploração e beneficiamento de zinco e chumbo, produção de tintas, pilhas e baterias alcalinas, combustíveis e lubrificantes, entre outros (ABDALLA et al., 2016).

Segundo Nair et al. (2013), as atividades agrícolas também se tornaram uma das principais fontes de contaminação de cádmio no solo, pois o uso de corretivos, fertilizantes, pesticidas e fungicidas que possuem esse íon metálico em sua constituição, além da contaminação do solo, ocasionam conseqüentemente a contaminação dos recursos hídricos e

devido sua alta solubilidade e seus baixos níveis de excreção, o cádmio pode acumular-se no corpo durante um longo período de tempo, sendo altamente prejudicial à saúde humana.

Dentre as principais vias de exposição ao cádmio, pode-se citar a inalação, o contato dérmico e a ingestão por via aérea, todavia, existem outras fontes que se destacam, tais como: tabagismo, exposição ocupacional e poeira doméstica (LUEVANO; DAMODARAN, 2014).

Os efeitos tóxicos do cádmio atingem todos os organismos de um ecossistema, especificamente nos seres humanos, a sua exposição a concentrações letais pode desencadear diversos danos em diversos órgãos, como enfisema, anemia, disfunção hepática e renal, danos neurológicos e reprodutivos, câncer e outros (CUPERTINO, 2016).

### **4.1.3 Níquel**

O níquel é um elemento estável, persistente e encontrado no ambiente com maior frequência no seu estado de oxidação com valência 2+ ( $\text{Ni}^{2+}$ ), e assim como outros íons metálicos potencialmente tóxicos uma das suas características que se destacam é a capacidade de coordenar com moléculas orgânicas insaturadas, isso faz com que ele seja muito reativo (PINHEIRO; AMARANTE, 2018).

A contaminação dos ecossistemas pelo níquel deve-se a sua ampla utilização nos processos industriais, com destaque para as indústrias de galvanoplastia, cerâmica, têxtil, papel e celulose, como também na fabricação de ferramentas de corte, moedas, bijuterias, aço inoxidável, baterias, vidros, sabão e detergentes, fertilizantes e ração animal (ALVES, 2018).

O níquel é um íon que pode ser encontrado em diversas formas minerais e sua disposição e de seus compostos no meio ambiente faz com que haja uma absorção e imobilização destes, pelos sedimentos e partículas de solo, onde as plantas os absorvem e atingem os seres humanos que se alimentam destas plantas. E devido a essa característica, em solos ácidos, essa mobilidade e solubilidade aumentam e podem chegar a contaminar os corpos hídricos por meio da infiltração (ARIAS et al., 2015).

Segundo Towesend (2017), a absorção de níquel depende da sua forma físico-química, e quando solúveis em água são absorvidas facilmente, por isso considerando os danos causados aos seres humanos, estes são mais tóxicos ao trato respiratório. Já os compostos de níquel que são insolúveis entram nas células através do processo de fagocitose, e sua toxicidade pode ocasionar câncer no homem (GONZALEZ, 2016).

A exposição a este íon metálico potencialmente tóxico, também pode causar ainda dermatite de contato, alterações hormonais, afeta o sistema imunológico, cardiovascular, sangue, cérebro, pulmões e rins (KIRA, 2014).

#### **4.1.4 Bário**

O bário é um íon metálico potencialmente tóxico que pode ser encontrado no meio ambiente na sua forma oxidada  $2+$  ( $Ba^{2+}$ ) e devido a sua alta reatividade, pode ser encontrado associado a alguns minerais e quando na presença de sulfatos e carbonatos, este pode precipitar (FERREIRA, 2019).

O bário apresenta baixa mobilidade em solos e baixa solubilidade, em condições de constates alagamentos. Os compostos de bário podem liberar  $Ba^{2+}$  no solo, podendo ainda, se complexar a matéria orgânica ou ser encontrado adsorvido em argilas, contaminando os recursos hídricos e a cadeia alimentar, tornando-se assim nocivo à saúde humana (CARVALHO, 2016).

As fontes naturais de bário são provenientes do intemperismo de rochas e minerais e como fontes antrópicas, destacam-se as indústrias devido a sua ampla utilização (OSKARSSON e REEVES, 2007 apud SOUZA, 2015).

Os corpos hídricos podem conter teores naturais em baixas concentrações de bário, porém as principais vias de deposição do íon metálico são as ações antropogênicas, por meio do lançamento de efluentes de mineração, indústrias de refinaria de metais, de petróleo, borracha, têxtil, cerâmicas, fabricação de tijolos, telhas, tubos eletrônicos, ligas metálicas, aditivos para óleos e combustíveis, entre outros (MARQUES, 2018).

A contaminação por compostos solúveis de bário corrobora não só com os impactos ambientais, como traz também danos à saúde humana, podendo causar dor abdominal, vômitos, disenteria e em casos mais graves, afetar o sistema cardiovascular, gastrointestinal, nervoso e provocar convulsões musculares (FONTÃO, 2018).

## **4.2 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS EMPREGADAS NA REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA ÁGUA**

O lançamento de efluentes industriais e domésticos contendo quantidades de íons metálicos potencialmente tóxicos nos corpos d'água tornou-se uma das maiores preocupações com relação ao meio ambiente atualmente, pois esses íons metálicos representam uma ameaça

à saúde humana e de todo o ecossistema aquático (AKPOMIE; DAWODU; ADEBOWALE, 2015).

De acordo com Dawodu e Akpomie (2014), devido aos severos impactos que esses íons metálicos apresentam para a qualidade ambiental e os danos para a saúde humana é necessário que se faça a remoção dos mesmos, os quais podem estar presentes nas águas utilizadas para consumo humano e nas águas residuárias, antes do fornecimento para a população e do seu lançamento em qualquer corpo receptor.

No intuito de melhorar a qualidade hídrica para finalidade de abastecimento humano, várias técnicas de tratamento têm sido empregadas para a remoção desses íons metálicos potencialmente tóxicos, envolvendo processos físico-químicos como a filtração, troca iônica, processos de membrana, eletrocoagulação, ou ainda técnicas biológicas como a biofiltração e oxidação biológica (VALONES et al., 2018).

No tratamento de águas residuárias, geralmente as indústrias optam pelos métodos tradicionais de remoção de íons metálicos, as quais podem incluir flotação, precipitação, troca iônica, membranas e técnicas eletroquímicas, entre outros. Todavia, devido à maioria destes métodos utilizarem altas tecnologias, além de serem muito onerosos, surgiu a necessidade de desenvolvimento de técnicas e adsorventes mais viáveis e de baixo custo, com uma alta capacidade de remover ou recuperar os íons metálicos potencialmente tóxicos (TOVAR et al., 2018).

Além disso, esses métodos convencionais empregados atualmente apresentam grandes desvantagens, como a inviabilidade para tratar grandes volumes devido aos processos serem onerosos, não apresentarem remoção total dos íons metálicos potencialmente tóxicos, grandes quantidades de lodo são gerados ao final do tratamento e podem ocasionar a geração de outras formações tóxicas, devido às interações que requerem ainda mais cuidado com a eliminação das mesmas (KANAMARLAPUDI; CHINTALPUDI; MUDDADA; 2018)

Por outro lado, o emprego de adsorventes na remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos tem sido amplamente estudado e sua aplicabilidade tem demonstrado grandes vantagens técnicas e financeiras, pois seu uso permite a remoção até mesmo quando estes estiverem complexados e alcance de teores bem inferiores aos do uso da técnica de precipitação, apresentando remoção muito mais satisfatória, baixo custo e minimiza a geração de lodo (PERILLI et al., 2014).

### 4.3 MATERIAIS ADSORVENTES

Devido aos processos utilizados atualmente para remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos de águas para consumo e de águas residuárias demonstrarem desvantagens técnicas e financeiras, o surgimento da aplicação de materiais adsorventes para tal finalidade tem ganhado amplo destaque nas pesquisas e aplicações, por ser versátil e eficaz na remoção dos íons metálicos (SILVA et al., 2017).

Segundo Freitas (2015), os materiais adsorventes naturais são muito promissores para a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos de águas contaminadas por estes, devido a sua alta capacidade de interagir com grupos funcionais presentes nas moléculas de resíduos poluentes.

De acordo com Silva (2016), os materiais adsorventes empregados nos processos de adsorção geralmente são sólidos porosos cujas características superficiais e texturais podem influenciar diretamente o desempenho cinético e o equilíbrio de adsorção, por isso a sua eficiência em remover íons metálicos potencialmente tóxicos, dependem diretamente das suas particularidades (área superficial, tamanho do poro, densidade real e aparente, presença de grupamentos funcionais na superfície e a hidrofobicidade do material).

Um material adsorvente que apresenta grande área superficial apresenta uma maior capacidade de adsorção, isso porque há uma maior superfície de contato para interação com o adsorbato, íons metálicos (SALES, 2015).

Por isso, a escolha de um material adsorvente para a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos deve ser feita considerando sua capacidade de adsorção, seletividade, regenerabilidade, tempo de vida, disponibilidade e seu custo (LAREDO et al., 2013).

Muitos estudos demonstram que há uma demanda crescente para a utilização de alternativas de materiais adsorventes de baixo custo para a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos de águas para abastecimento e residuárias. E dentre essas pesquisas realizadas, várias demonstram a utilização de adsorventes de baixo custo e com grande eficiência de remoção, como exemplo, a utilização de diversos tipos de biomateriais (fungos e algas, bactérias, leveduras), resíduos agroindustriais, biomassas vegetais e animais, escória, zeólitos, cinzas, solos e argilas, entre outros (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013).

Souza et al. (2018) citam a utilização da argila como um adsorvente muito promissor, quando comparado aos demais, isso se deve a sua alta gama de disponibilidade, ou seja, de fácil

obtenção, baixo custo, alta eficiência de remoção devido à grande área superficial específica, estabilidade química e física em suas camadas estruturais e alta capacidade de troca catiônica.

#### **4.3.1 Argila**

A crescente busca por um processo de adsorção economicamente viável e com alta eficiência na remoção de compostos contaminantes em águas para abastecimento e residuárias, fez com que os minerais argilosos ganhassem amplo destaque em diversas pesquisas, tornando-se grandes promissores em razão de suas características que se destacam entre os demais adsorventes atualmente estudados e utilizados (ALVES, 2013).

A utilização de minerais argilosos como materiais adsorventes tem ganhado amplo destaque nas pesquisas relacionadas a adsorção de diferentes contaminantes, devido a sua alta eficiência atrelada ao seu baixo custo, abundância no ambiente e por apresentarem uma alta capacidade de troca catiônica, grande área específica, estabilidade química, não toxicidade (TIRELI, 2011).

Segundo Araújo et al. (2013), o uso de argilas tem sido cada vez mais frequente em razão das suas características intrínsecas e que as fazem ser mais eficazes em comparação com os demais adsorventes.

Muitos estudos relatam a eficácia da aplicação da argila na adsorção de diversos compostos contaminantes, como, por exemplo, na remoção de pesticidas (SANTOS, 2018), íons metálicos potencialmente tóxicos (SILVA, 2015), compostos orgânicos (CÂMARA et al., 2016), efluentes têxteis (GUIDA; FALCÃO, 2018), tratamento de água (STOFELA, 2014), tratamento de efluentes (BATISTA, 2016), entre outras tantas atividades citadas na literatura para estes materiais promissores.

#### **4.3.2 Argila Expandida**

A argila expandida é um material muito utilizado na jardinagem na retenção da umidade do solo, na construção civil e no processo de tratamento de água para consumo humano e águas residuais (HAQUE et al., 2008).

As argilas expandidas são produzidas a partir da queima de partículas de argila pelotizadas, em forno a altas temperaturas, que faz com elas se expandam, e suas principais características envolvem a sua leveza, extremamente forte, resistência térmica e muito sustentável (SHOJAEIMEHR et al., 2014).

De acordo com Moravia et al. (2006), a argila expandida é produzida a partir de alguns tipos de argilas em temperaturas próximas de 1200°C, onde uma parte desses constituintes da argila fundem-se ocasionando uma massa viscosa e a outra parte decompõe-se quimicamente, liberando gases, os quais são incorporados pela massa gerada e ficam retidos em seu interior, e são esses gases que fazem com que a mesma se expanda, podendo atingir até sete vezes mais do que seu volume inicial.

Segundo Santis (2012), as etapas do processo de fabricação da argila expandida são: homogeneização da matéria prima, desintegração (redução dos torrões/partículas), mistura e nova homogeneização (mistura da argila e correção da água para ocasionar maior expansão durante a queima), laminação (eliminação de torrões), pelotização (extrusão da argila, modelagem e corte do seu tamanho final), secagem e queima, resfriamento, classificação (de acordo com o tamanho final) e estocagem.

A Figura 1 apresenta o produto final da produção da argila expandida em forno em altas temperaturas.

**Figura 1** - Argila Expandida produzida em altas temperaturas



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019



Yaghi e Hartikainen (2018) afirmam em seu recente estudo que geralmente a constituição química da argila expandida é de alumínio e ferro, ambos originários de óxidos e minerais de argila.

Segundo Kalhori et al. (2013), outra característica importante da argila expandida é a sua alta porosidade, a qual a auxilia na absorção e retenção dos íons metálicos potencialmente tóxicos em soluções aquosas.

A argila expandida possui também uma característica que os tornam muito reativos, a qual está relacionada a sua carga superficial e sua interdependência com pH, pois em pH mais baixos a sua carga é predominantemente positiva e em pH altos a carga é negativa (AMIRI et al., 2011).

O emprego das argilas expandidas como adsorventes no tratamento de águas e efluentes contendo íons metálicos potencialmente tóxicos tem demonstrado grande relevância, devido a sua facilidade de obtenção, técnica operacional para seu uso relativamente simples, além de ser atóxica e possuir alta capacidade de adsorção no tratamento dessas águas (SILVA et al., 2013). Além dessas vantagens, a argila ainda apresenta baixo custo (R\$ 6,90/kg), agregando ainda mais vantagem em sua utilização (CASA & CONSTRUÇÃO, 2019).

Nkansah et al. (2012) relatam em seu estudo que não existem desvantagens conhecidas da utilização da argila expandida como adsorvente para o tratamento de águas contendo íons metálicos potencialmente tóxicos.

#### 4.4 ADSORÇÃO

O processo de adsorção tornou-se um método muito eficaz e economicamente viável para a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos em águas para abastecimento e residuárias, devido a sua flexibilidade na concepção, no funcionamento do processo, alta eficiência e possibilidade de regeneração dos adsorventes (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013).

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve a acumulação de substâncias na interface de duas fases, que podem ser líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou ainda a interface líquido-sólido (GISI et al., 2016). Ainda segundo GISI et al. (2016), a substância adsorvida é denominada adsorbato e o material utilizado no processo de remoção, denominado adsorvente.

As interações entre a superfície sólida e as substâncias adsorvidas podem ser de natureza física ou devido a uma ligação química, denominadas respectivamente de fisissorção e quimissorção (JERONIMO et al., 2019).

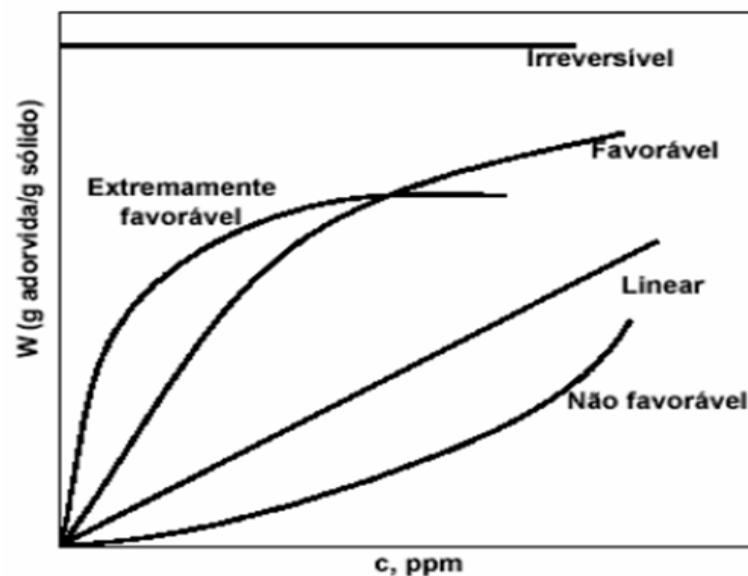
Na adsorção física ou fisissorção, as interações de atração são forças de van der Waals que apresentam um longo alcance, porém são fracas, resultando em processos reversíveis. Além disso, pode ocorrer a sobreposição de camadas de adsorbato sobre a superfície do sólido, fazendo com o que a capacidade adsorvativa diminua à medida que o número de camada cresce (ANTUNES et al., 2018).

Já na adsorção química ou quimissorção, o adsorbato liga-se a superfície do adsorvente através de ligações químicas, podendo ser do tipo iônica ou covalente, as quais são mais intensas que as da fisissorção (COLOMBO, 2013). Além disso, a quimissorção apresenta a formação de apenas uma monocamada e sob condições favoráveis, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternativamente (ANTUNES et al., 2018).

A capacidade de adsorção de um soluto sob uma superfície de um adsorvente é controlada por diversos fatores tais como; temperatura, natureza e concentração do adsorbato, natureza do adsorvente, pH, granulometria da partícula, tempo de contato e agitação (PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

A determinação da relação existente entre a concentração do adsorbato no fluido e na superfície do adsorvente quando o sistema atinge o equilíbrio é dada através das curvas denominadas isotermas de adsorção (PINO, 2005). As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 2, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

**Figura 2** - Formas comuns de isotermas de adsorção



Fonte: Pino, 2005

De acordo com Colombo (2013), essas formas das isotermas de adsorção dependem da natureza do adsorvato, sendo a isoterma linear relacionada à quantidade adsorvida proporcional à concentração do fluido; as isotermas convexas são consideradas favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto; já as isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido.

#### 4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas são a forma mais conveniente de representar o equilíbrio de adsorção e as mais utilizadas são as Isotermas de Freundlich e de Langmuir. As isotermas relacionam a quantidade do composto adsorvido pela massa do adsorvente utilizado e a concentração desse composto quando este, atingir seu equilíbrio (SILVA, 2015).

##### 4.5.1 Isotermas de Langmuir

Segundo Paz, Garnica e Curbelo (2018), um dos modelos adsorptivos mais estudados é a isoterma de Langmuir, na qual são feitas as seguintes suposições:

- Ocorre apenas adsorção monomolecular, ou seja, cada sítio pode acomodar uma única molécula (adsorção em monocamada);
- A adsorção é localizada (as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida);
- A energia de adsorção (a força de ligação gerada entre a superfície e as moléculas de adsorbato) é igual para todos os sítios, ou seja, todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A expressão da Isoterma de Langmuir é apresentada na Equação 1.

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x}K_{ads}C}{1 + K_{ads}C} \quad [1]$$

Em que:

$q$  é a quantidade de adsorvato (íon metálico) retido no sólido no equilíbrio ( $\text{mg. g}^{-1}$ );

$q_{m\acute{a}x}$ . é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção ( $\text{mg. g}^{-1}$ );

$K_{ads}$  é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção ( $L \cdot mg^{-1}$  ou  $L \cdot mmol^{-1}$ );  
 $C$  é a concentração do íon na solução quando alcançar o equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

Os valores de  $K_{ads}$  e  $q_{máx}$  podem ser determinados graficamente reorganizando a Equação 1. Dessa forma, obtém-se a Equação 2:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{máx}K_{ads}} + \frac{C}{q_{máx}} \quad [2]$$

#### 4.5.2 Isotermas de Freundlich

Dentre os modelos de adsorção clássicos, a equação de Freundlich representa uma das primeiras equações empíricas propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. O modelo considera a superfície do adsorvente como sendo heterogênea e com distribuição exponencial do calor de adsorção (PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

A expressão matemática da isoterma de Freundlich é representada pela Equação 3:

$$q = K_f C^{1/n} \quad [3]$$

Em que:

$q$  é a quantidade de adsorvato (íon metálico) retido no sólido no equilíbrio ( $mg \cdot g^{-1}$ );

$C$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$ );

$K_f$  e  $n$  são constantes.

A expressão da Equação 3 é frequentemente utilizada na forma linear. Dessa maneira, tem-se a Equação 4.

$$\log q = \frac{1}{n} \log C + \log K_f \quad [4]$$

## 5. METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a metodologia experimental que foi utilizada para o desenvolvimento do estudo, o qual foi realizado no laboratório de Materiais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro na cidade de Uberaba/MG e no laboratório de Engenharia Ambiental e Sanitária do Centro Universitário do Planalto de Araxá na cidade de Araxá/MG.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A caracterização microestrutural, química e mineralógica da argila expandida foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios X (DRX), respectivamente, na Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, na cidade de Lorena/SP.

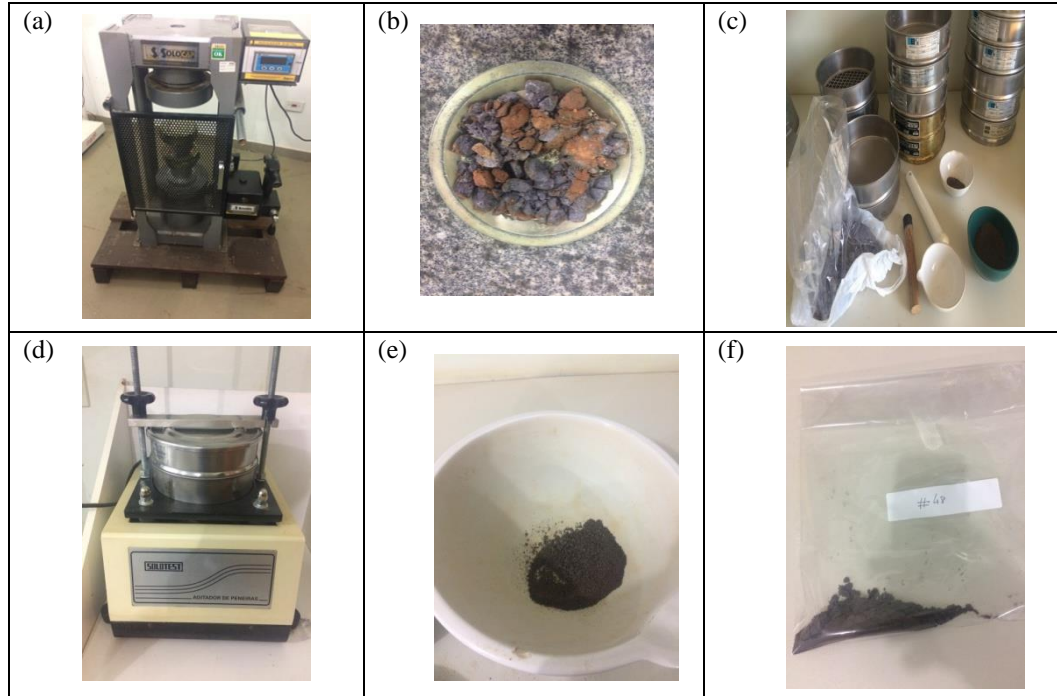
### 5.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

O material adsorvente (argila expandida) foi submetido a uma cominuição grosseira por meio da utilização de uma prensa com capacidade 100 tf, modelo 4HCA - SOLOCAP do laboratório de Engenharia Civil (Materiais de Construção) do Centro Universitário do Planalto de Araxá (UNIARAXÁ). Posteriormente, realizou-se o processo de separação das frações granulométricas, previamente definido pela matriz experimental e de acordo com as normas da ABNT/NBR 7181. Empregou-se as peneiras com #4 (4,76 mm), #10 (2 mm) #16 (1,19 mm), #30 (0,595 mm), #40 (0,420 mm), #48 (0,300 mm), #50 (0,297 mm), #80 (0,177 mm), #100 (0,149 mm).

A quantidade de material adsorvente (argila expandida) empregada para cada fração granulométrica (item 5.4) foi fixada em 1g, com base em trabalhos desenvolvidos por Matos (2016).

A Figura 3 mostra os principais procedimentos realizados durante o preparo do material adsorvente.

**Figura 3** - Etapas do processo de cominuição da argila expandida: (a) Prensagem do material, (b) Cominuição grosseira, (c) Peneiras empregadas, (d) Peneiramento, (e) Amostra cominuída, (f) Identificação das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

### 5.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE MULTIELEMENTAR

A solução multielementar a  $125 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) foi preparada empregando os sais de cloreto de bário,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (MERCK, 99,98%), cloreto de cádmio,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (MERCK, 99,95%), cloreto de níquel,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MERCK, 98,96%) e cloreto de chumbo,  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (MERCK, 99,95%). Esses sais também foram utilizados para o preparo da solução monoelementar a  $125 \text{ mg.L}^{-1}$  para cada um dos referidos íons metálicos. Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram P.A (pró-análise), utilizados conforme recebidos. No preparo das soluções aquosas foi utilizada água destilada, com condutividade inferior a  $3,0 \mu\text{S/cm}$ .

### 5.4 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO (DCCR)

As faixas dos valores para as variáveis granulometria da argila expandida, tempo de agitação e concentração dos íons metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ ) foram definidas de acordo

com a literatura (ORTIZ, 2000; ALBUQUERQUE, 2005; MATOS, 2016). Realizou-se então, a determinação da matriz de experimentos, definindo-se um Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR), com repetição em triplicata no ponto central para cada uma das matrizes, sendo os fatores e intervalo de grandeza das variáveis adotadas: Granulometria da argila expandida ( $X_1$ ); Concentração dos íons metálicos ( $X_2$ ); e Tempo de agitação ( $X_3$ ).

O DCCR foi elaborado com dois níveis; inferior (-1) e superior (+1). Com as variáveis e limites definidos, o planejamento rotacional prevê a adição de 2 pontos adicionais para cada variável estudada, sendo estes os pontos axiais que garantem a rotação do planejamento, sendo assim, definiu-se 6 pontos adicionais, pareados em  $-\alpha$  e  $+\alpha$  (BOX & HUNTER, 1978), com triplicata nos pontos centrais, totalizando 17 experimentos (Tabela 1). A codificação e descodificação das variáveis foram realizadas empregando a Equação 5:

$$X_n = \frac{(X_{real} - X_{médio})}{\Delta X/2} \quad [5]$$

Em que  $X_n$  corresponde a variável codificada,  $X_{real}$  a variável real,  $X_{médio}$  o ponto central de cada variável,  $\Delta X$  é a variação entre os níveis inferior e superior da variável real.

A análise estatística foi realizada por meio do programa computacional empregando o *software Statistica 7.0* da *StatSoft*.

Os valores limites, no intervalo de trabalho dos experimentos do delineamento, são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos

Variáveis (codificadas)	Valor real (valor codificado)		
<b>Granulometria (<math>X_1</math>)</b>	#20 (-1)	#48 (0)	#75 (+1)
<b>Concentração dos íons metálicos (<math>X_2</math>)</b>	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)
<b>Tempo de agitação (<math>X_3</math>)</b>	20 min (-1)	35 min (0)	50 min (+1)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Na Tabela 3 são mostrados os 17 pontos experimentais definidos, sendo: 8 do planejamento fatorial; 6 pontos  $\alpha$  adicionados com triplicata no ponto central.

**Tabela 3** - Matriz experimental do DCCR para a adsorção de íons metálicos

Experimentos	Valor real (valor codificado) das variáveis		
	Granulometria (X <sub>1</sub> )	Concentração dos íons metálicos (X <sub>2</sub> )	Tempo de agitação (X <sub>3</sub> )
1	#20 (-1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	20 min (-1)
2	#75 (+1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	20 min (-1)
3	#20 (-1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	20 min (-1)
4	#75 (+1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	20 min (-1)
5	#20 (-1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	50 min (+1)
6	#75 (+1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	50 min (+1)
7	#20 (-1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	50 min (+1)
8	#75 (+1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	50 min (+1)
9	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)
10	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	10 min (-α)
11	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	60 min (+α)
12	#48 (0)	6 mg.L <sup>-1</sup> (-α)	35 min (0)
13	#48 (0)	125 mg.L <sup>-1</sup> (+α)	35 min (0)
14	#4 (-α)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)
15	#100 (+α)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)
16	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)
17	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Posteriormente, para refinar os dados experimentais, realizou-se um Planejamento Fatorial avaliando as variáveis tempo de agitação e granulometria (Tabela 4). A concentração foi mantida constante (65 mg.L<sup>-1</sup>).



**Tabela 4** - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos.

Variáveis (codificadas)	Valor real (valor codificado)		
	<b>Granulometria (X<sub>1</sub>)</b>	#20 (-1)	#35 (0)
<b>Tempo de agitação (X<sub>2</sub>)</b>	20 min (-1)	30 min (0)	40 min (+1)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Na Tabela 5 são mostrados os 11 pontos experimentais definidos, sendo: 4 do planejamento fatorial; 4 pontos  $\alpha$  adicionados e 1 ponto central com 3 repetições.

**Tabela 5** - Matriz experimental completa do planejamento fatorial para a adsorção de íons metálicos

Experimentos	Valor real (valor codificado) das variáveis	
	Granulometria (X <sub>1</sub> )	Tempo de agitação (X <sub>2</sub> )
1	#20 (-1)	20 min (-1)
2	#80 (+1)	20 min (-1)
3	#20 (-1)	40 min (-1)
4	#80 (+1)	40 min (-1)
5	#12 (-1)	30 min (+1)
6	#100 (+1)	30 min (+1)
7	#35 (-1)	12 min (+1)
8	#35 (+1)	56 min (+1)
9	#35 (0)	30 min (0)
10	#35 (0)	30 min (- $\alpha$ )
11	#35 (0)	30 min (+ $\alpha$ )

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Os dados obtidos por meio dos experimentos foram analisados por meio do software Statistica® 7.0.

## 5.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

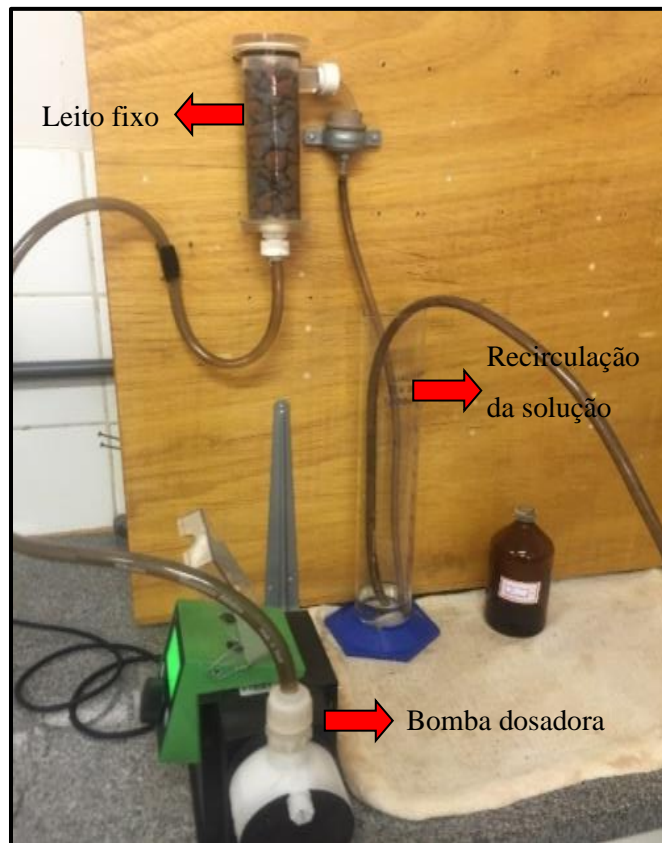
Os experimentos foram realizados de acordo a matriz experimental, em que cada amostra continha 50 mL de solução (multielementar e monoelementar) com determinadas

concentrações de íons metálicos, empregando 1 g do material adsorvente na fração granulométrica estabelecida na matriz experimental, sob agitação magnética (120 rpm) em diferentes intervalos de tempo (matriz experimental), em pH 7,0 e a temperatura constante (25 °C). Após o tempo de contato, deixou-se a amostra em repouso por 5 minutos.

Os experimentos foram realizados tanto em sistema de batelada, ou seja, em um béquer de 250 mL com agitador magnético (120 rpm), quanto em um reator de leito fixo de fluxo contínuo (Figura 3) desenvolvido e adaptado para estudos de adsorção, instalado no laboratório de Materiais da UFTM.

A Figura 4 mostra o reator de leito fixo de fluxo contínuo utilizado nos experimentos de adsorção, empregando as variáveis otimizadas no Planejamento Fatorial.

**Figura 4** - Apresenta o reator de leito fixo de fluxo contínuo empregado nos experimentos de adsorção



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Nos experimentos realizados no reator de leito fixo de fluxo contínuo, utilizou-se 350 mL das soluções (multielementar e monoelementar) e 80 g de argila com partículas grosseiras (Figura 2b), pois o mesmo não trabalha com frações muito finas, porque ocasiona o entupimento

do circuito e pode ocasionar danos a bomba de sucção. A velocidade do reator de leito fixo de fluxo contínuo foi estabelecida em 3,0 L/h e cada amostra permaneceu no reator durante 30 minutos. A solução interagiu com a argila por sucção e a recirculação ocorreu durante todo o processo por meio da bomba dosadora. A cada amostra o sistema era limpo para que não houvesse contaminação das amostras posteriores.

### **5.5.1 Coleta das amostras de água do Rio Paraopeba**

Foram realizados também experimentos em condições otimizadas, as quais foram obtidas pelo Planejamento Fatorial, com duas variáveis, empregando-se amostras reais, ou seja, águas provenientes de uma coleta realizada em março de 2019 em dois pontos distintos do Rio Paraopeba, sendo o primeiro localizado na cidade de Brumadinho/MG (latitude 20°08'38.1"S, longitude 44°11'24.1"W) e o outro na cidade de São Joaquim de Bicas/MG (latitude 20°02'27.0"S, longitude 44°15'22.0"W), como mostram as Figuras 5 e 6.

**Figura 5** - Local da coleta realizada no Rio Paraopeba na cidade de Brumadinho/MG



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

**Figura 6** - Amostragem realizada no Rio Paraopeba na cidade de São Joaquim de Bicas/MG



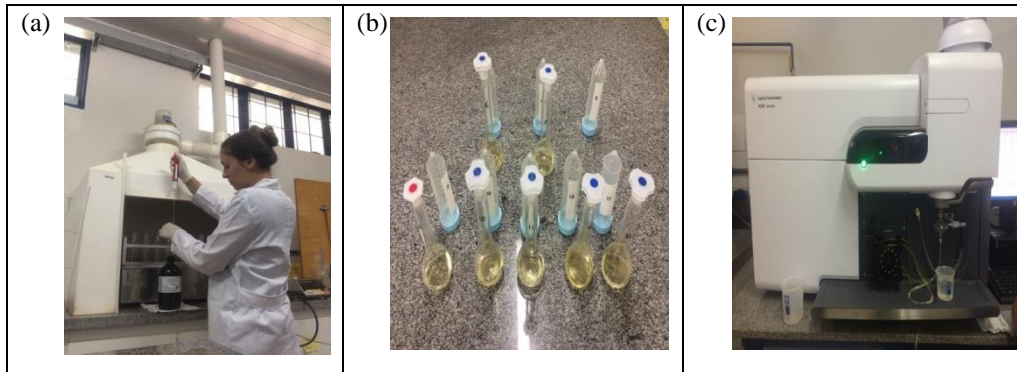
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

A escolha dessa coleta de amostras no Rio Paraopeba, deve-se ao recente rompimento de uma das barragens de rejeitos de uma mineradora da região, evento este que inviabilizou por um determinado tempo o uso desse rio para fins de abastecimento, devido a contaminação do mesmo. Os experimentos foram realizados conforme relatado no item anterior para as soluções multielementar e monoelementar, ou seja, no agitador magnético e no reator de leito fixo de fluxo contínuo.

## 5.6 QUANTIFICAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS

A quantificação dos íons metálicos em todos os experimentos foi realizada por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES 4200) em triplicata, como mostra a Figura 7.

**Figura 7** - Apresenta as principais etapas das análises de íons metálicos; (a) abertura das amostras, (b) amostras após a abertura, (c) MP-AES 4200



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

O preparo das amostras foi realizado por via úmida. Adicionou-se 10 mL da amostra em tubo macro para bloco digestor em vidro borosilicato (50 mm x 250 mm), na sequência foram transferidos para o referido tubo 10 mL da solução digestora, mistura dos ácidos nítrico (MERCK, 68%) e clorídrico (MERCK, 37%) na proporção de 1:1 (v/v). Os tubos foram colocados em um Dry Block-Digestor em temperatura de 150 °C por 30 minutos. Todo o procedimento foi realizado em capela com exaustão. Após o resfriamento, as soluções foram transferidas quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL e avolumadas com água destilada.

Posteriormente, estes dados foram analisados estatisticamente por meio do software Statistica® 7.0.

## 5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

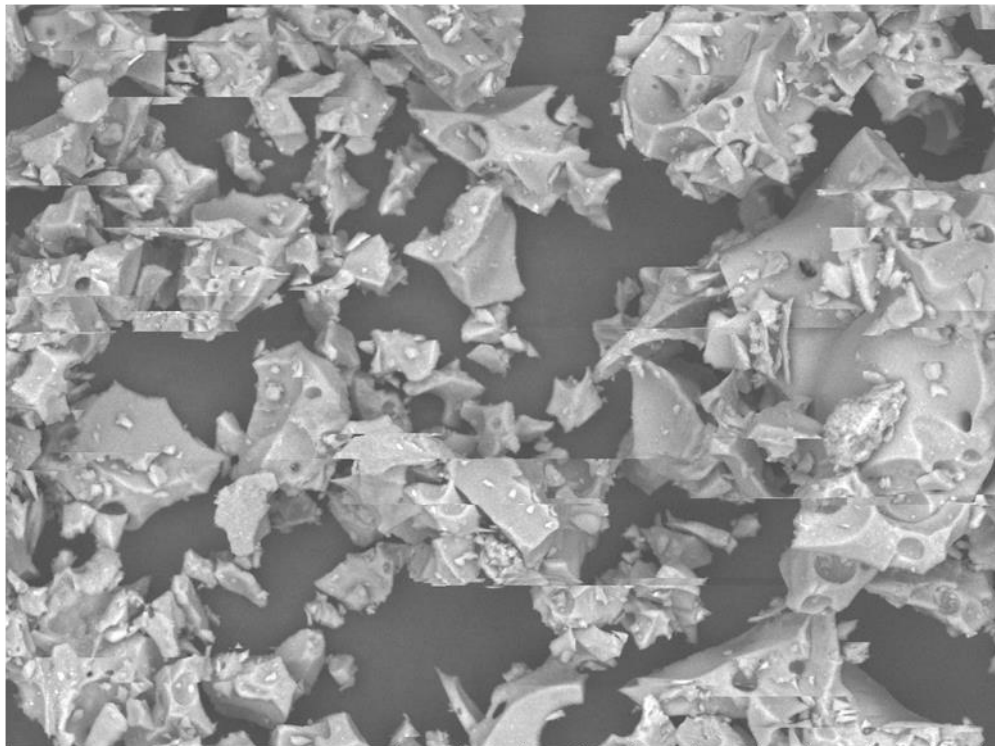
Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram realizados experimentos de adsorção com a concentração dos íons constante ( $65 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Para o controle da temperatura utilizou-se uma câmara incubadora tipo BOD, com capacidade de 120 L, modelo SP-500/120 – SPLABOR, regulada a 25 °C, 26 °C, 27°C e 28°C. Os modelos avaliados foram os de Langmuir e Freundlich, de acordo com as equações apresentadas nos itens 4.5.1 e 4.5.2, respectivamente. Para o estudo da adequação dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais foi utilizado o software Microsoft Excel 2010.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA EXPANDIDA

As Figuras 8 e 9 apresentam as micrografias obtidas por MEV e a análise elementar da argila expandida por EDS, respectivamente.

**Figura 8** - Micrografia de MEV com ampliação de 180 X, 1,0 kV, escala de 100  $\mu$ m do pó da argila expandida

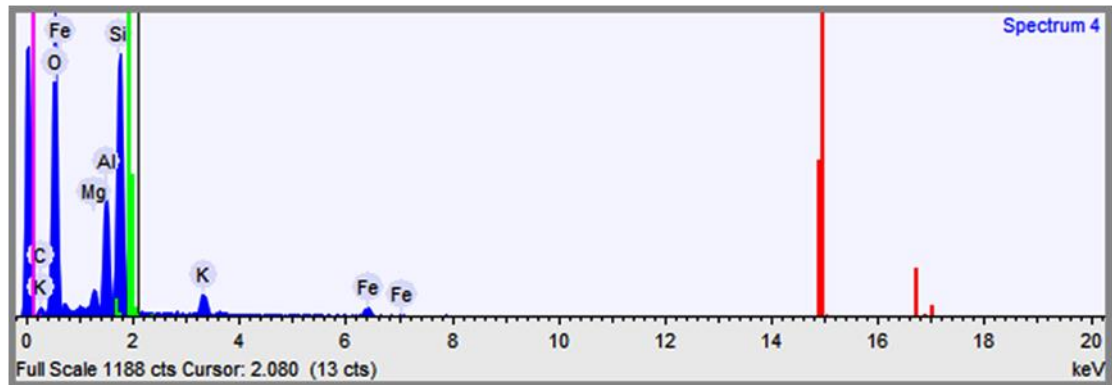


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

A Figura 8 apresenta uma micrografia realizada em microscópio eletrônico de varredura com um aumento de 180 vezes, mostrando uma visão geral do pó. Pode-se observar um material amorfo (não cristalino), com uma ampla distribuição de tamanhos de partículas e de estado disformes. Essa presença de pequenas partículas agregadas ocasionou uma superfície rugosa e presença de estrutura porosa. Amiri et al. (2011) e Sharifnia et al. (2016) também observaram essas mesmas características do estado da argila expandida e a disposição das partículas em seus estudos de adsorção, utilizando a argila expandida como adsorvente.

Os resultados das análises por EDS estão apresentados na Figura 9 e na Tabela 6, que mostram os espectros de EDS e também a análise quantitativa realizada dessas partículas.



**Figura 9** - Composição elementar do pó da argila expandida obtida por EDS

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

**Tabela 6** - Composição química elementar média das áreas analisadas EDS

Elemento	% em peso	% Atômica
Oxigênio	58.688	72.682
Magnésio	2.162	1.762
Alumínio	9.963	7.316
Silício	21.191	14.950
Potássio	2.981	1.510
Ferro	5.015	1.779

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Como mostram a Figura 9 e Tabela 6, a composição química da argila e confirmou a presença de silício como mineral principal. Outros óxidos metálicos também estão presentes na composição química da argila como minerais menores (Alumínio, Ferro, Potássio e Magnésio). Resultados semelhantes foram vistos nos estudos desenvolvidos por Kalhori et al. (2013) e Yaghi e Hartikainen (2018), utilizando a argila como material adsorvente, onde os autores verificaram essa mesma composição química para a argila expandida.

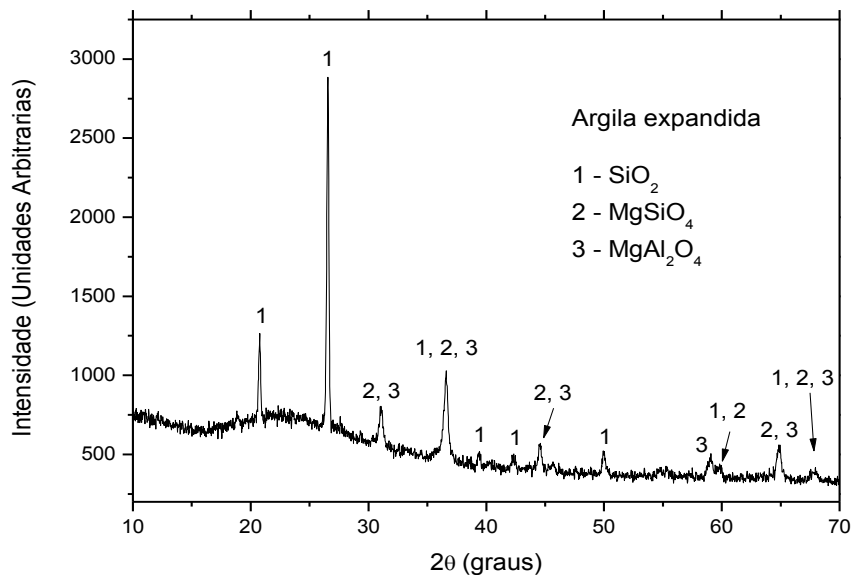
Na Figura 9 observa-se alguns picos característicos de material amorfo e que também foi verificado por Matos (2016) em seu estudo com argila expandida.

Segundo Albuquerque (2005), a presença de Si, Al e Fe na constituição da argila, deve-se ao fato dos argilominerais utilizados como matéria-prima das argilas expandidas serem alumino silicatos e a grande porcentagem de ferro e potássio confere ao material em estudo, juntamente com sódio e magnésio, uma razoável capacidade de troca iônica.

A presença de ferro na composição da argila expandida foi um dos fatores determinantes para os altos valores de remoção de chumbo em todos os experimentos, isso porque, segundo Tireli (2011) que também verificou resultados semelhantes para o chumbo é possível atribuir os bons resultados de adsorção a interação entre o íon e os pilares de óxido de ferro presentes na estrutura da argila. Além disso, os íons de chumbo possuem o menor raio em relação a outros íons, assim, tem maior acessibilidade à superfície e poros do adsorvente, resultando em maior capacidade de adsorção (SRIVASTAVA et al., 2008).

A Figura 10 apresenta a caracterização mineralógica obtida pela técnica de Difração de Raios X.

**Figura 10** - Difratoograma de Raios X da argila expandida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Na Figura 10 estão apresentados o difratograma e as principais fases químicas da argila expandida, confirmando a sua composição mineralógica, sendo sílica ( $\text{SiO}_2$ ), silicato de magnésio ( $\text{MgSiO}_4$ ) e óxido de alumínio e magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Observa-se no difratograma uma elevação da linha de base entre, aproximadamente,  $15^\circ$  a  $35^\circ$  indicando a presença de fases amorfas na argila expandida. Além das fases amorfas, podem ser visualizados na figura acima, uma série de picos característicos em  $2\theta$  que são atribuídos a substâncias cristalinas que constituem a argila expandida. No estudo realizado por Moravia (2006), resultados análogos foram visualizados com relação a análise da argila expandida por DRX, onde o autor verificou



a presença dos mesmos elementos (O, Si, Al e Fe) e ressaltou ainda, que o alto teor do oxigênio na argila pode ser explicado pela presença do mesmo na estrutura cristalina dos óxidos e silicatos que a compõem.

## 6.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO (DCCR) PARA A SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para a eficiência de remoção dos íons de  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  da solução multielementar em função das variáveis do planejamento experimental.

**Tabela 7** - Remoção, em porcentagem, dos íons presentes na solução multielementar

	Granulometria (X <sub>1</sub> )	Concentração dos íons metálicos (X <sub>2</sub> )	Tempo de agitação (X <sub>3</sub> )	Remoção (%)			
				Ba <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
1	#20 (-1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	20 min (-1)	31,33	05,50	02,33	92,50
2	#75 (+1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	20 min (-1)	34,33	11,01	09,38	93,50
3	#20 (-1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	20 min (-1)	29,60	20,02	02,45	54,05
4	#75 (+1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	20 min (-1)	29,15	17,25	01,55	62,20
5	#20 (-1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	50 min (+1)	31,00	09,82	01,67	95,33
6	#75 (+1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	50 min (+1)	31,17	04,50	03,02	97,67
7	#20 (-1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	50 min (+1)	33,50	22,35	08,40	93,05
8	#75 (+1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	50 min (+1)	30,10	15,90	02,05	96,55
9	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	31,15	07,12	02,69	94,85
10	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	10 min (-α)	32,23	11,38	02,69	93,46
11	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	60 min (+α)	26,85	07,69	0,00	96,38
12	#48 (0)	6 mg.L <sup>-1</sup> (-α)	35 min (0)	40,01	0,00	0,00	93,33
13	#48 (0)	125 mg.L <sup>-1</sup> (+α)	35 min (0)	28,12	22,68	00,16	63,28
14	#4 (-α)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	27,46	06,23	0,00	88,77
15	#100 (+α)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	35,15	15,62	03,69	98,46
16	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	31,77	11,28	00,62	96,15
17	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	30,69	11,08	0,00	95,54

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Os valores apresentados na Tabela 7 mostram que os íons  $Pb^{2+}$  mostraram os melhores índices de remoção, seguido dos íons  $Ba^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , enquanto que o íon  $Ni^{2+}$  apresentou o menor índice de remoção para a solução multielementar analisada.

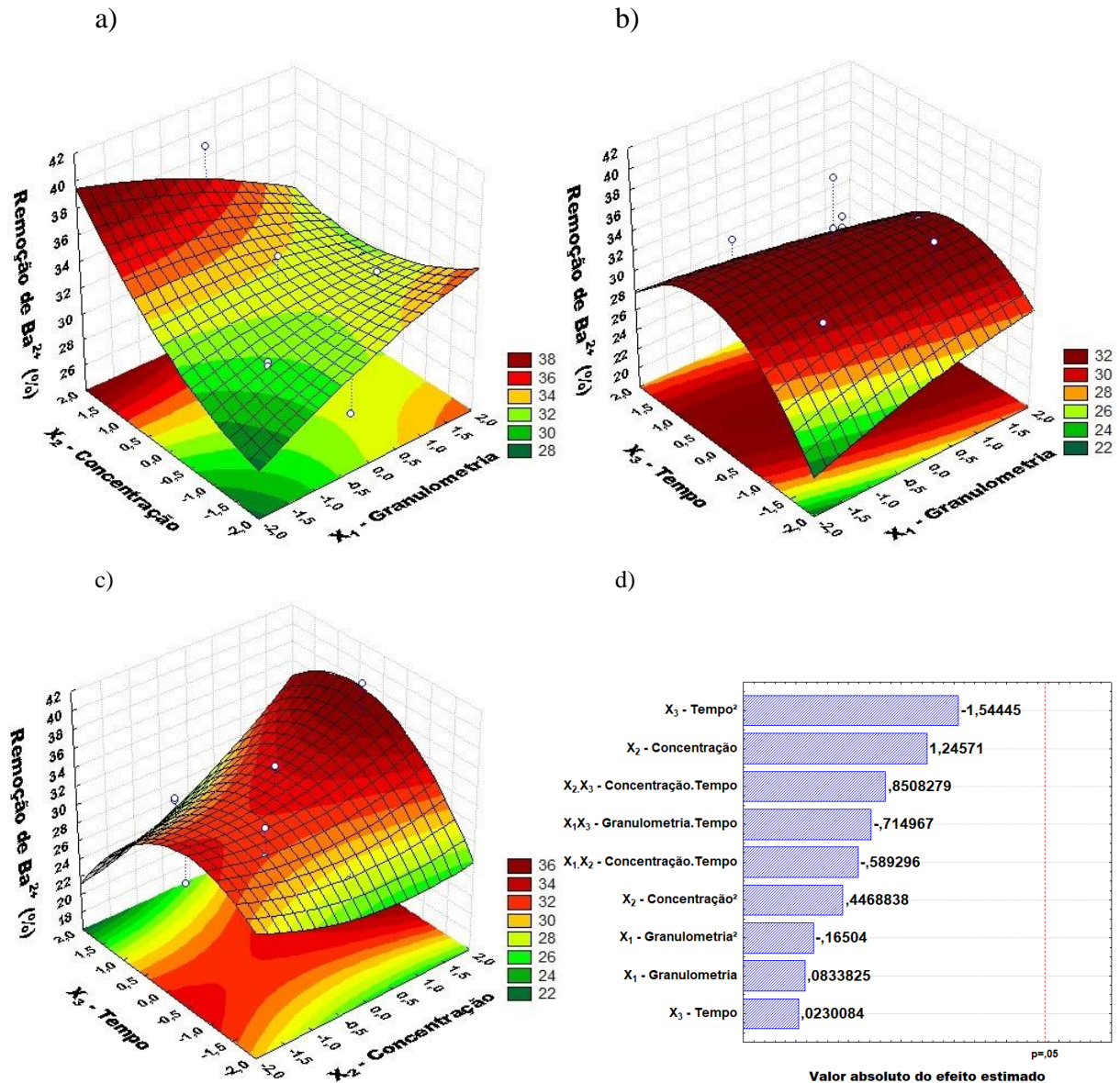
Castillo (2017) relata em sua pesquisa a competitividade de adsorção do íon metálico chumbo com cádmio, embora ambos os íons metálicos estivessem competindo pelos sítios ativos, o primeiro apresentou maior destaque, isso se deve a particularidade de adsorção específica que cada íon apresenta.

No estudo desenvolvido por Gonçalves, Selzlein e Nacke (2009), os autores avaliaram a eficiência da biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) na remoção dos íons metálicos potencialmente tóxicos cádmio, chumbo, cromo, cobre, zinco e níquel de soluções preparadas com estes íons metálicos. Exceto para o íon metálico níquel, para todos os outros íons metálicos a biomassa seca de aguapé apresentou remoções significativas. Rodrigues et al. (2006) avaliaram a capacidade da madeira Paraju (*Manilkara longifolia*), modificada quimicamente com ácido cítrico, na remoção dos íons metálicos cobre (Cu) e cádmio (Cd), observaram resultados semelhantes, contudo, observou-se uma diminuição na capacidade adsorvente da madeira para reter cádmio na presença de cobre, sugerindo que existe uma competição entre os íons metálicos pelos grupos de adsorção.

As variáveis adotadas também podem ter influência nos resultados, já que os valores máximos de remoção estão intimamente relacionados as condições experimentais, como pode ser observado nas superfícies de respostas abordadas a seguir para os íons  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  da solução multielementar.

A Figura 11 mostra as superfícies de resposta obtidas para o íon  $Ba^{2+}$  em função dos parâmetros de trabalho, bem como o diagrama de Pareto.

**Figura 11** - a) superfície de resposta granulometria versus concentração; b) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; c) superfície de resposta concentração versus tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Ba^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Observa-se na Figura 11a que as variáveis granulometria e concentração apresentaram comportamentos lineares quanto ao aumento de seus parâmetros levando também ao aumento na remoção do íon  $Ba^{2+}$ , contudo para os maiores valores do intervalo de trabalho apresentarem menores índices de remoção evidenciando uma interação negativa entre as variáveis.

Já na Figura 11b a variável granulometria manteve o comportamento linear conforme aumenta-se o intervalo enquanto a variável tempo apresenta comportamento quadrático. Este

comportamento gera maiores índices de remoção na porção mediana do intervalo de trabalho, ponto central da variável tempo, enquanto que para os limites inferior e superior observa-se uma diminuição na remoção do íon  $Ba^{2+}$ , provocando um efeito negativo no modelo matemático que descreve a remoção do íon.

Na Figura 11c, as variáveis concentração e tempo mantiveram os comportamentos anteriormente apresentados, linear para a concentração e quadrático para o tempo. A manutenção dos comportamentos das variáveis indica que a interação entre elas, embora não seja significativa, é positiva no sentido do aumento da remoção do íon  $Ba^{2+}$  da solução.

O diagrama de Pareto apresentado na Figura 11d indica o efeito das interações entre as variáveis, bem como os efeitos lineares e quadráticos utilizados na obtenção do modelo matemático para gerar as superfícies de resposta.

Associando os valores máximos de remoção da Tabela 7 com as superfícies de resposta abordadas anteriormente (Figura 11), nota-se que para o bário, a maior remoção ocorreu no experimento 12 (granulometria #48, concentração de  $6 \text{ mg.L}^{-1}$ , tempo de agitação de 35 min). Logo, para a máxima remoção de bário a granulometria foi intermediária, com tendência as frações granulométricas menores, a concentração baixa fez com que em um tempo médio de contato a saturação dos sítios ocorresse de forma satisfatória e conseqüentemente, uma remoção alta e eficiente.

Conforme apontam Yagub et al. (2014), o aumento do tempo necessário para a saturação dos sítios de adsorção em baixas concentrações de adsorvato pode ocasionar diminuição da remoção do mesmo e a granulometria pode ter grande influência nessa redução também, onde é muito comum que em partículas menores ocorra uma maior adsorção.

Os valores máximos de remoção para o cádmio (Tabela 7) associados com as superfícies de resposta (Figura 12) nota-se que para o cádmio, a maior remoção ocorreu no experimento 13 (granulometria #48, concentração de  $125 \text{ mg.L}^{-1}$ , tempo de agitação de 35 min). Essas condições mostram que também para o cádmio, em frações granulométricas menores de argila houve uma melhor afinidade do íon, diferente da concentração que para o cádmio em uma concentração maior houve um aumento da adsorção, sendo necessário apenas um tempo intermediário de contato para ocorrer a máxima remoção. Pierangeli et al. (2007), também verificou estas mesmas condições para adsorção de cádmio em solos.

Para o níquel a maior remoção ocorreu no experimento 2 (granulometria #75, concentração de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , tempo de agitação de 20 min) e interligando os dados da Tabela 7 com as superfícies de respostas geradas para o íon (Figura 12), nota-se que novamente que em

menores frações granulométricas houve maior remoção. Com relação à concentração e tempo, diferente do cádmio, para o níquel em concentrações e tempos de contato menores houve aumento da adsorção. Ahmaruzzaman (2011) ressalta que a capacidade de adsorção depende da área de superfície do adsorvente acessível ao soluto, desta forma, com a diminuição do tamanho da partícula há aumento da área e espera-se que a capacidade também aumente. Em concentrações menores dos íons na solução, espera-se que o tempo de contato para ocorrer a saturação dos sítios ativos seja menor (ARPA et al., 2000).

Já para o chumbo, os dados da Tabela 7 apresentam que o experimento 15 com as variáveis granulometria #100, concentração 65 mg.L<sup>-1</sup>, em um tempo de agitação de 35 minutos foram as melhores condições para remoção do íon. De acordo com Oliveira (2011), menores granulometrias favorecem a capacidade de adsorção, porém o tempo de contato, concentração da solução e as propriedades do material adsorvente também influenciam diretamente na eficiência de remoção.

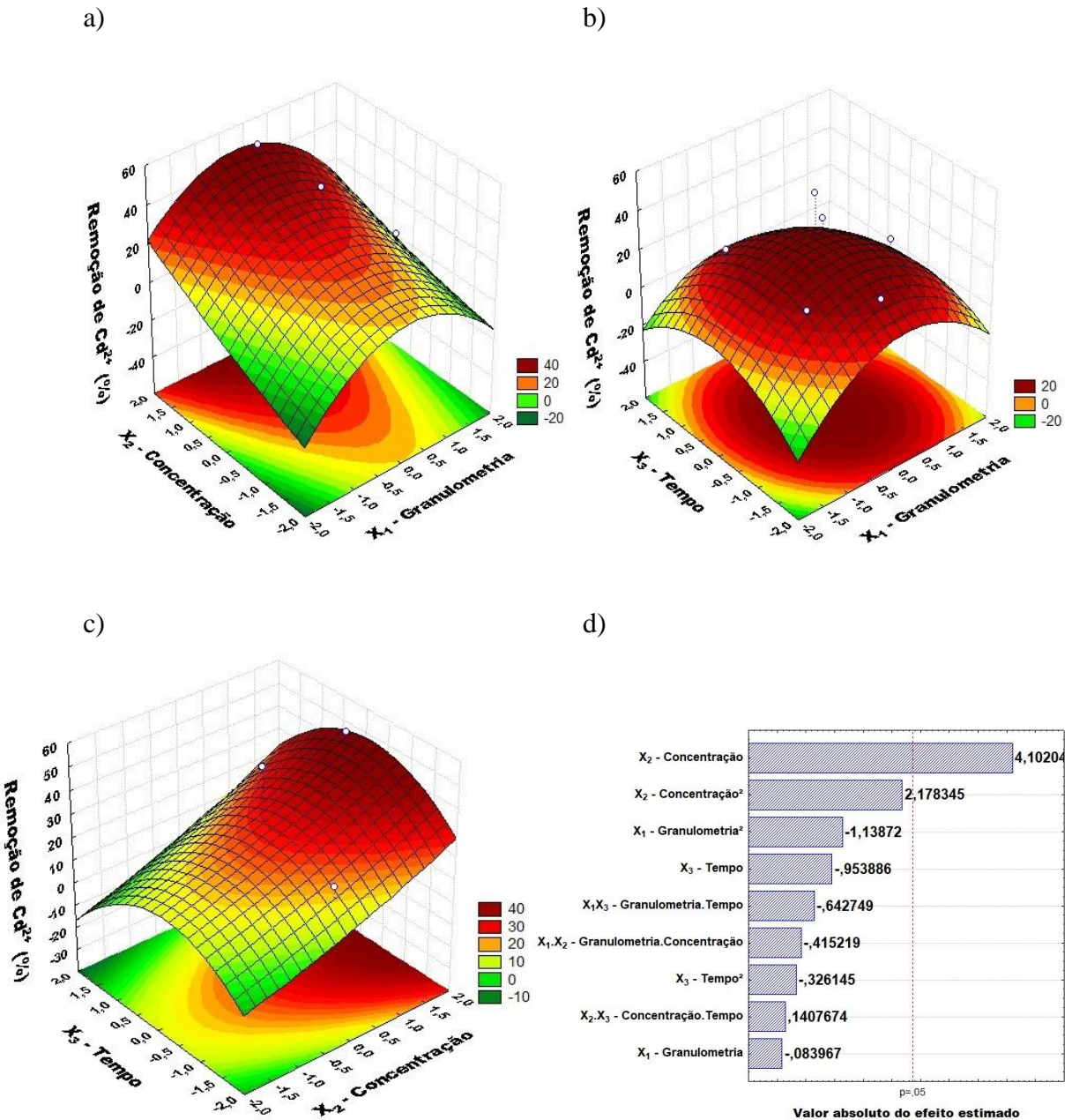
A Figura 12 apresenta as superfícies de resposta para a remoção do íon Cd<sup>2+</sup> e o diagrama de Pareto dos efeitos na solução multielementar.

De forma análoga ao observado para o íon Ba<sup>2+</sup>, a Figura 12a mostra o comportamento quadrático da variável granulometria e para concentração um comportamento linear para remoção do íon Cd<sup>2+</sup>. A superfície indica que os maiores rendimentos são obtidos no intervalo central da granulometria, enquanto que nos limites inferior e superior desta variável observa-se uma diminuição na remoção indicando que as variáveis granulometria e concentração apresentam uma interação que influencia de forma negativa na remoção do referido íon.

Na Figura 12b a granulometria manteve o comportamento quadrático bem como a variável tempo. O observado mostra que os maiores índices de remoção são dados para os valores médios das variáveis estudadas, enquanto os menores índices de remoção são indicados nos limites inferiores e superiores da variável evidenciando assim um efeito negativo de interação entre granulometria e tempo.

A Figura 12c indica os comportamentos anteriormente observados entre concentração, linear, e tempo, quadrático. Como os maiores índices de remoção se dão no intervalo médio dos valores de tempo e para a concentração é sempre crescente conforme aumenta o intervalo, a interação entre concentração e tempo é fator positivo no aumento do índice de remoção do íon Cd<sup>2+</sup>.

**Figura 12** - a) superfície de resposta granulometria *versus* concentração; b) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; c) superfície de resposta concentração *versus* tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon  $\text{Cd}^{2+}$



O diagrama de Pareto (Figura 12d) indica que a variável de maior influência para um fator de 95% de significância na remoção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  da solução multielementar foi a concentração. O observado já era esperado uma vez que analisadas as superfícies de resposta em função da concentração, apresentou um comportamento linear, aumentando-se a remoção conforme se aumenta a concentração do íon  $\text{Cd}^{2+}$  no meio.

O estudo realizado para o íon  $\text{Ni}^{2+}$  pelas superfícies de resposta é apresentado na Figura 13 com o diagrama de Pareto dos efeitos dos parâmetros na solução multielementar.

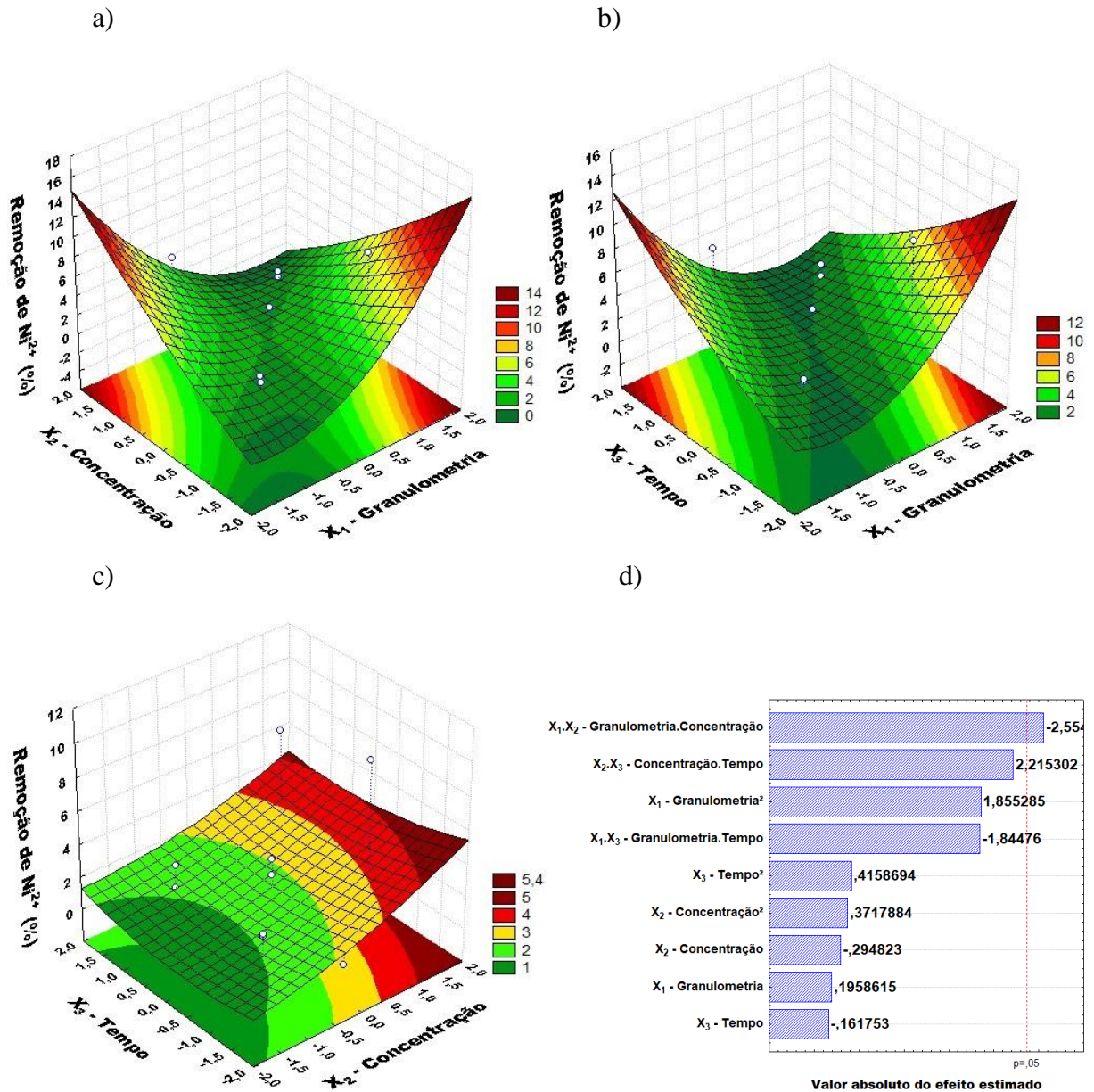
Pelas superfícies apresentadas nas Figuras 13a e 13b observa-se que as variáveis granulometria, concentração e tempo apresentaram comportamentos lineares no intervalo de trabalho, onde com o incremento nos valores observou-se uma elevação dos índices de remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$ . Nas superfícies também é possível observar que para os limites superiores das variáveis houve um decréscimo no índice de remoção, indicando que nestes valores ocorre uma interação entre os fatores que influenciam de forma negativa na remoção do íon em razão dos maiores valores limítrofes do intervalo. A interação torna-se mais evidente nos modelos matemáticos gerados das superfícies, evidenciando a redução na remoção.

Os valores dos efeitos negativos de interação entre granulometria e concentração podem ser observados no Diagrama de Pareto da Figura 13d que se apresenta de significativa influência para o intervalo de 95% de confiança adotado para o modelo. Apesar do efeito entre granulometria e tempo não atingir o intervalo de confiança definido seu efeito é negativo para o índice de remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  na solução multielementar.

Na Figura 13c as variáveis concentração e tempo apresentaram ambos os comportamentos lineares para a superfície de resposta gerada. O observado indica que os valores crescentes do índice de remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  são encontrados para os intervalos das variáveis no sentido de seu aumento, indicando ainda uma interação positiva entre tais variáveis que pode ser confirmado no diagrama de Pareto de efeitos da Figura 13d.



**Figura 13** - a) superfície de resposta granulometria *versus* concentração; b) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; c) superfície de resposta concentração *versus* tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon  $\text{Ni}^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

As superfícies de resposta de remoção do íon  $\text{Pb}^{2+}$  obtidas da solução multielementar são apresentadas na Figura 14 juntamente o diagrama de Pareto de seus efeitos.

A Figura 14a evidencia um comportamento quadrático para a granulometria não tão pronunciado. Esse comportamento é típico para quando os valores de efeito linear e quadrático da variável encontram-se numericamente próximos, sobrepondo o comportamento o efeito de

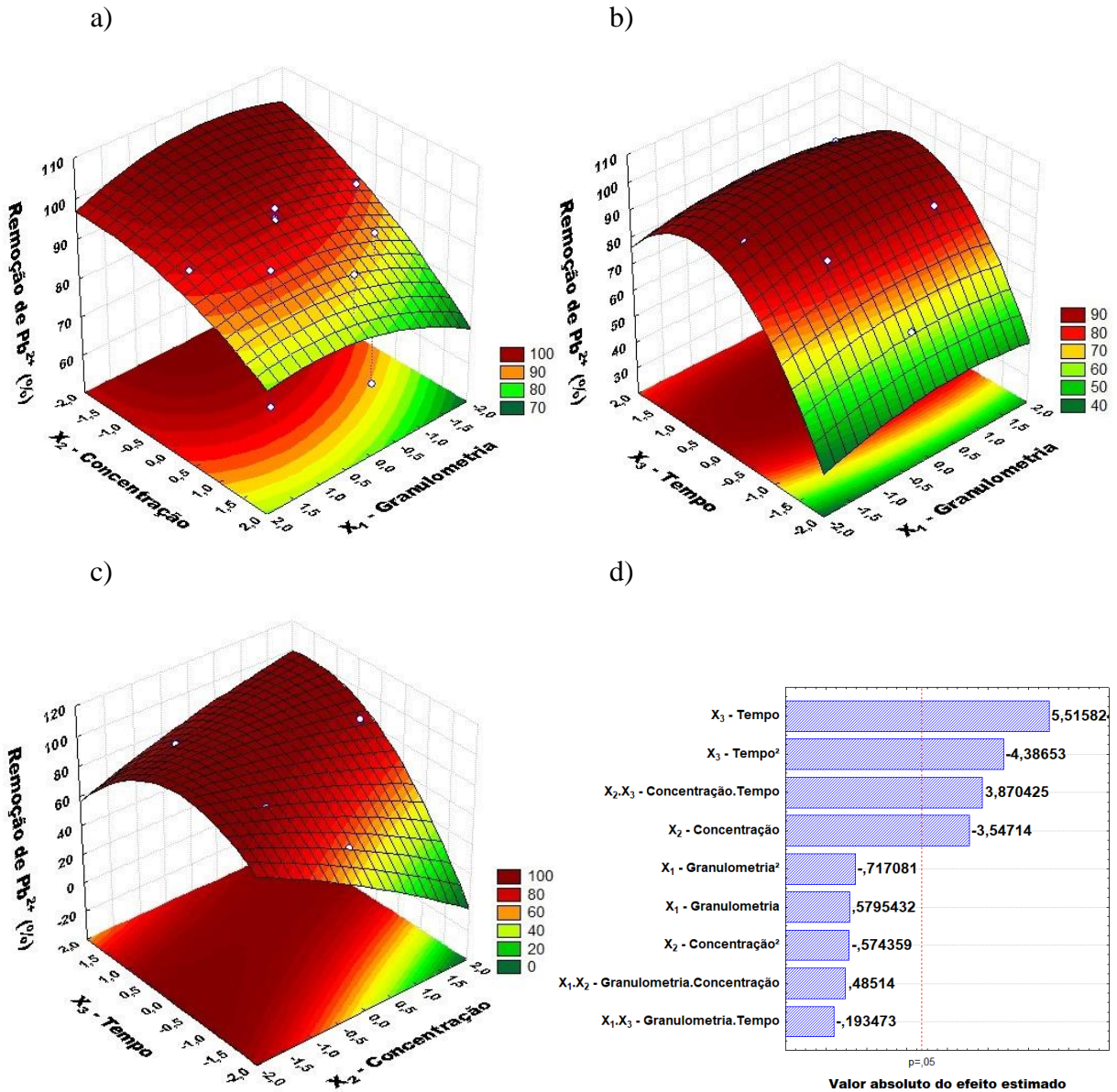


maior módulo. Conforme se observa na Figura 14d o diagrama de Pareto mostra que para o efeito granulometria, quadrático e linear, os valores de -0,7170 e 0,5795, respectivamente, indicando a predominância do efeito quadrático. Ainda na Figura 10a observa-se para a concentração o comportamento linear típico.

Na Figura 14b a granulometria mantém o efeito constado anteriormente enquanto o tempo apresenta um perfil quadrático com maiores índices de remoção do íon  $Pb^{2+}$  no intervalo médio superior dos valores de trabalho.

Na Figura 14c, as variáveis concentração e tempo mantiveram o perfil anteriormente observado. Os maiores índices de remoção observados nos valores superiores de trabalho das variáveis, onde além do já esperado aumento de remoção ante o comportamento linear da concentração, observa-se também uma interação positiva entre concentração e tempo em consonância com o diagrama de Pareto apresentado, indicando para a interação positiva entre os efeitos o valor de 3,8704 dentro do intervalo de significância de 95% definido para os modelos matemáticos gerados das superfícies de resposta.

**Figura 14** - a) superfície de resposta granulometria *versus* concentração; b) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; c) superfície de resposta concentração *versus* tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Pb^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

O diagrama de Pareto (Figura 14d) indica que para 95% de significância do modelo o efeito positivo do tempo e negativo do tempo quadrático são os mais influentes. Como o efeito apresentou ambos os perfis, linear e quadrático, determinantes para o comportamento da variável tempo, o perfil quadrático mostrou-se prevalente no intervalo médio superior de trabalho conforme observados nas superfícies apresentadas.

O perfil também foi influenciado pelos outros dois efeitos significativos; concentração e tempo. Uma vez que a concentração linear apresentou uma influência negativa no índice de

remoção, enquanto que o fator linear do tempo compensou o efeito na interação conforme observado na Figura 14c.

### 6.3 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO (DCCR) PARA A SOLUÇÃO MONOELEMENTAR

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para a eficiência de remoção dos íons  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  da solução monoelementar em função das variáveis adotadas no planejamento experimental com adição de seis pontos coaxiais.

**Tabela 8** - Remoção, em porcentagem, dos íons presentes na solução monoelementar

	Granulometria ( $X_1$ )	Concentração dos íons metálicos ( $X_2$ )	Tempo de agitação ( $X_3$ )	Remoção (%)			
				$Ba^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Pb^{2+}$
1	#20 (-1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	20 min (-1)	29,17	32,00	15,50	95,17
2	#75 (+1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	20 min (-1)	35,83	35,67	20,33	98,00
3	#20 (-1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	20 min (-1)	27,85	50,45	16,55	73,25
4	#75 (+1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	20 min (-1)	29,35	49,45	16,50	69,60
5	#20 (-1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	50 min (+1)	30,83	32,67	20,17	95,33
6	#75 (+1)	30 mg.L <sup>-1</sup> (-1)	50 min (+1)	36,17	38,50	24,33	98,67
7	#20 (-1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	50 min (+1)	32,25	50,35	18,85	78,65
8	#75 (+1)	100 mg.L <sup>-1</sup> (+1)	50 min (+1)	28,35	48,35	19,25	91,25
9	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	29,00	40,62	18,15	93,54
10	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	10 min (- $\alpha$ )	24,85	40,38	15,92	83,85
11	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	60 min (+ $\alpha$ )	38,31	41,62	19,69	97,46
12	#48 (0)	6 mg.L <sup>-1</sup> (- $\alpha$ )	35 min (0)	34,17	44,17	56,67	100
13	#48 (0)	125 mg.L <sup>-1</sup> (+ $\alpha$ )	35 min (0)	32,28	53,88	24,72	41,88
14	#4 (- $\alpha$ )	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	29,85	47,00	18,77	70,23
15	#100 (+ $\alpha$ )	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	36,38	49,08	27,85	98,23
16	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	30,31	40,08	18,77	92,62
17	#48 (0)	65 mg.L <sup>-1</sup> (0)	35 min (0)	26,23	42,15	21,15	93,62

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Os valores apresentados na Tabela 8 apresentam resultados análogos ao anterior (Tabela 8) com relação a ordem dos íons que obtiveram maiores índices de remoção, onde os íons  $Pb^{2+}$

mostraram os melhores índices de remoção, seguido dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Todavia, comparando os dados das duas tabelas, percebe-se o aumento nos valores de remoção para a solução monoelementar, ou seja, quando analisados separadamente, ambos os íons apresentaram valores superiores de remoção e tal verificação pode ser explicada através da competição adsortiva pelos íons que há em um sistema multielementar.

No estudo realizado por Arpa et al. (2000), utilizando esmectite como material adsorvente, o autor verificou a competição adsortiva entre os íons estudados por ele ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) em solução multielementar e constatou que quando analisados individualmente, os íons apresentaram maiores valores de remoção.

Analisando os valores máximos de remoção para os íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (Tabela 8) da solução monoelementar, observa-se que para ambos os íons a granulometria com tendência a frações menores foram mais significativas para o aumento da adsorção. Partículas menores resultam na diminuição do comprimento do caminho de difusão interna, reduzindo assim a resistência à transferência de massa, facilitando o processo adsortivo (COLOMBO, 2013).

Com relação ao tempo, com exceção do bário, os demais apresentaram maior remoção em tempos intermediários e a concentração foi a mesma para níquel e chumbo, as quais foram baixas, o que justifica já que em baixas concentrações o tempo necessário para a saturação também é reduzido (PIERANGELI et al., 2007). Já para bário e cádmio os valores máximos de remoção foram em altas concentrações e justifica-se na menção anterior.

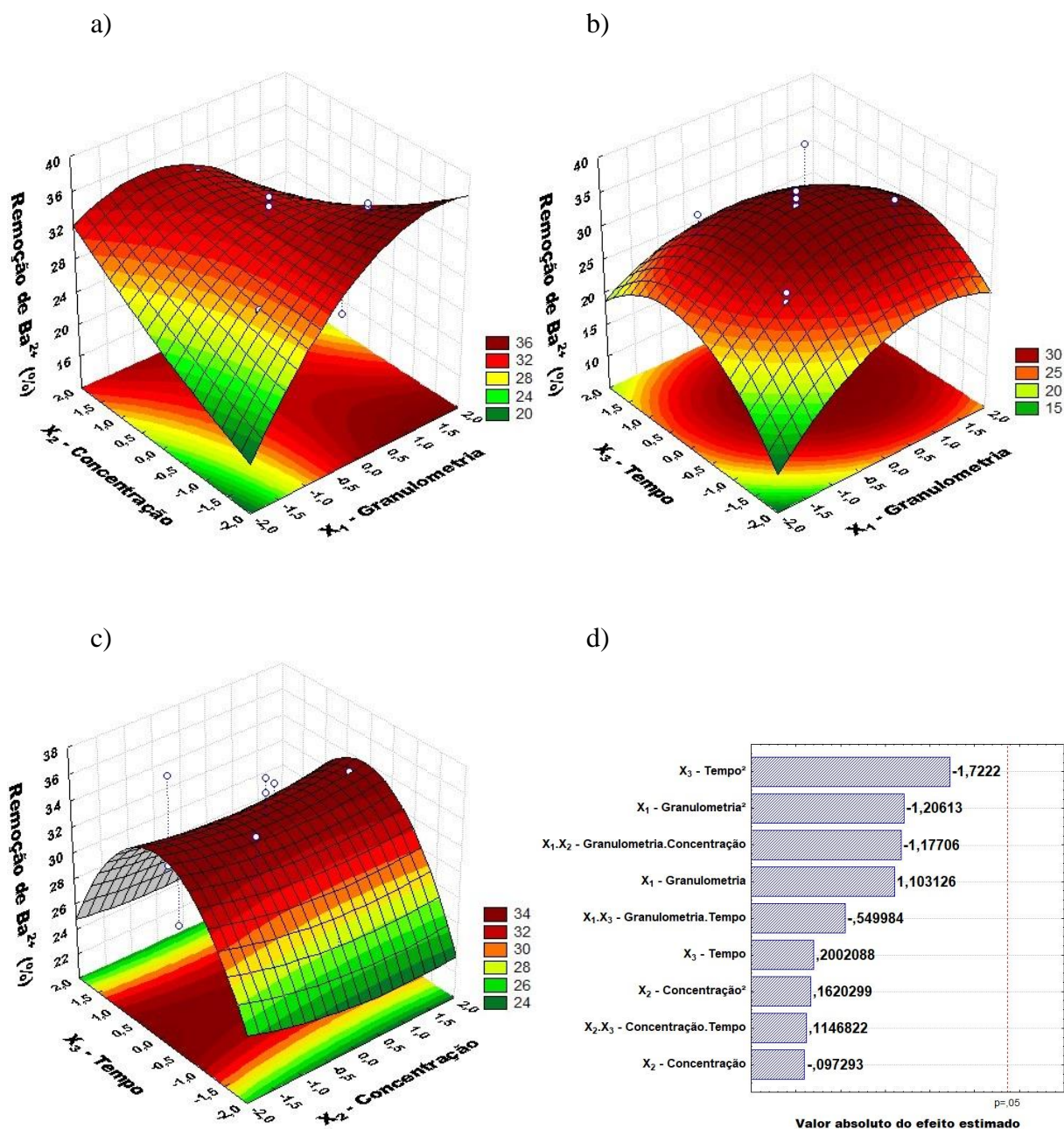
A remoção do íon  $\text{Ba}^{2+}$  presente na solução monoelementar foi analisada pelas superfícies de respostas obtidas, apresentadas na Figura 15, bem como no diagrama de Pareto.

Na Figura 15a observou-se que para a variável granulometria um comportamento ligeiramente parabólico nos limites superiores do intervalo da variável enquanto para a faixa inferior um comportamento linear. Conforme já discutido anteriormente, os efeitos lineares e quadráticos da referida variável estarem próximos em módulo gerando uma sobreposição de perfis sendo aquele maior em módulo o mais proeminente na superfície. Ainda na mesma imagem observamos que a variável concentração apresentou perfil linear com um decréscimo nos limites superior de granulometria e concentração em razão do efeito negativo de interação entre essas variáveis corroboram com os resultados apresentados no diagrama de Pareto (Figura 15d).

Na Figura 15b, granulometria e tempo mostraram perfis quadráticos com interação negativa dos efeitos, reduzindo os índices de remoção de  $\text{Ba}^{2+}$  nos valores limítrofes.

Na Figura 15c as variáveis concentração e tempo mantiveram os comportamentos anteriormente observados, indicando uma interação positiva de efeitos quanto à remoção.

**Figura 15** - a) superfície de resposta granulometria *versus* concentração; b) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; c) superfície de resposta concentração *versus* tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Ba^{2+}$



O diagrama de Pareto mostrado na Figura 15d apresenta os efeitos individuais, lineares e quadráticos das variáveis, bem como os valores de suas interações. Não foi observado nenhum efeito significativo dos efeitos para o intervalo de 95% de confiança adotado para o modelo.

A Figura 16 mostra as superfícies de resposta obtidas para a remoção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  na solução monoelementar e o diagrama de Pareto dos efeitos entre as variáveis.

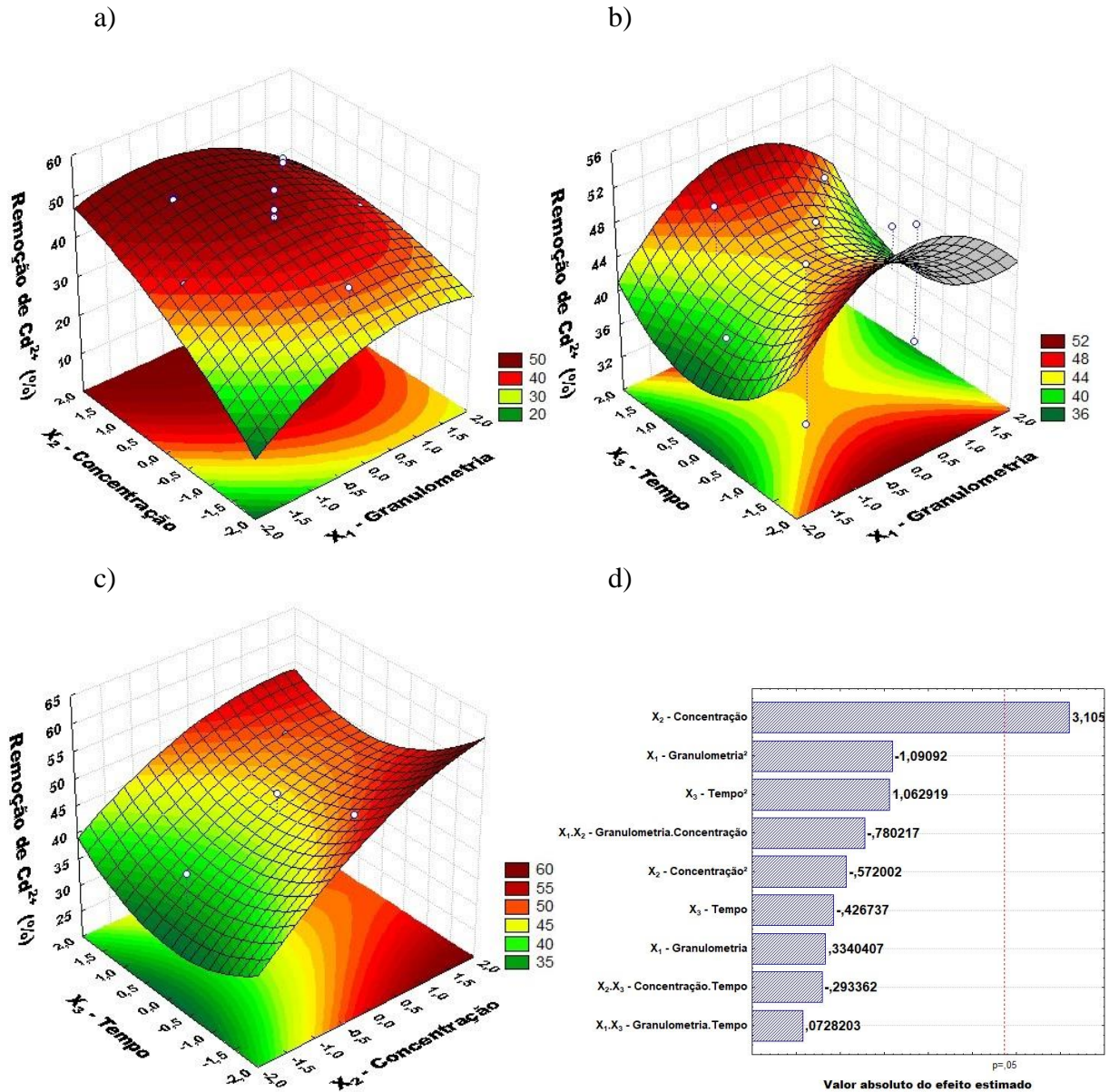
Na Figura 16a observa-se um perfil quadrático para a curva da granulometria, indicando a prevalência do fator para o efeito enquanto para a concentração observa-se um efeito linear. Os valores de índice de remoção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  nos limites superiores das variáveis de estudo apresentaram ligeiro decréscimo apontando uma interação negativa dos efeitos para a resposta.

Na Figura 16b a granulometria mantém seu perfil quadrático assim como o tempo assume perfil semelhante originando uma inflexão nos valores médios de ambas as variáveis. Contudo, observa-se que os índices máximos de remoção são encontrados para a porção média dos valores da granulometria.

A Figura 16c ilustra a predominância do fator linear concentração sobre o perfil do tempo, mostrando que para a curva da concentração os valores de remoção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  da solução monoelementar são crescentes conforme definido um valor do parâmetro tempo.



**Figura 16** - a) superfície de resposta granulometria *versus* concentração; b) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; c) superfície de resposta concentração *versus* tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Cd^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

O diagrama de Pareto apresentado na Figura 16d apresenta como valor significativo no intervalo de confiança de 95% para o modelo a variável concentração com seu efeito linear e positivo.

Seguindo análise dos dados obtidos da remoção do íon  $Ni^{2+}$  do DCCR posto para solução monoelementar a Figura 17 apresenta as superfícies obtidas bem como o Diagrama de Pareto dos efeitos.

Pela Figura 17a observou-se que a granulometria apresentou perfil parabólico evidenciando uma influência quadrática negativa no índice de remoção na superfície posta com a concentração que, por sua vez mostrou um perfil misto entre comportamento linear e quadrático positivo indicando que ambos os efeitos foram próximos em módulo e positivos para a variável resposta.

Ambos os comportamentos quadráticos da granulometria e concentração somados ao efeito de negativo da interação entre elas levaram ao perfil ponto de sela da superfície com presença de duas regiões de máximo com um vale de inflexão.

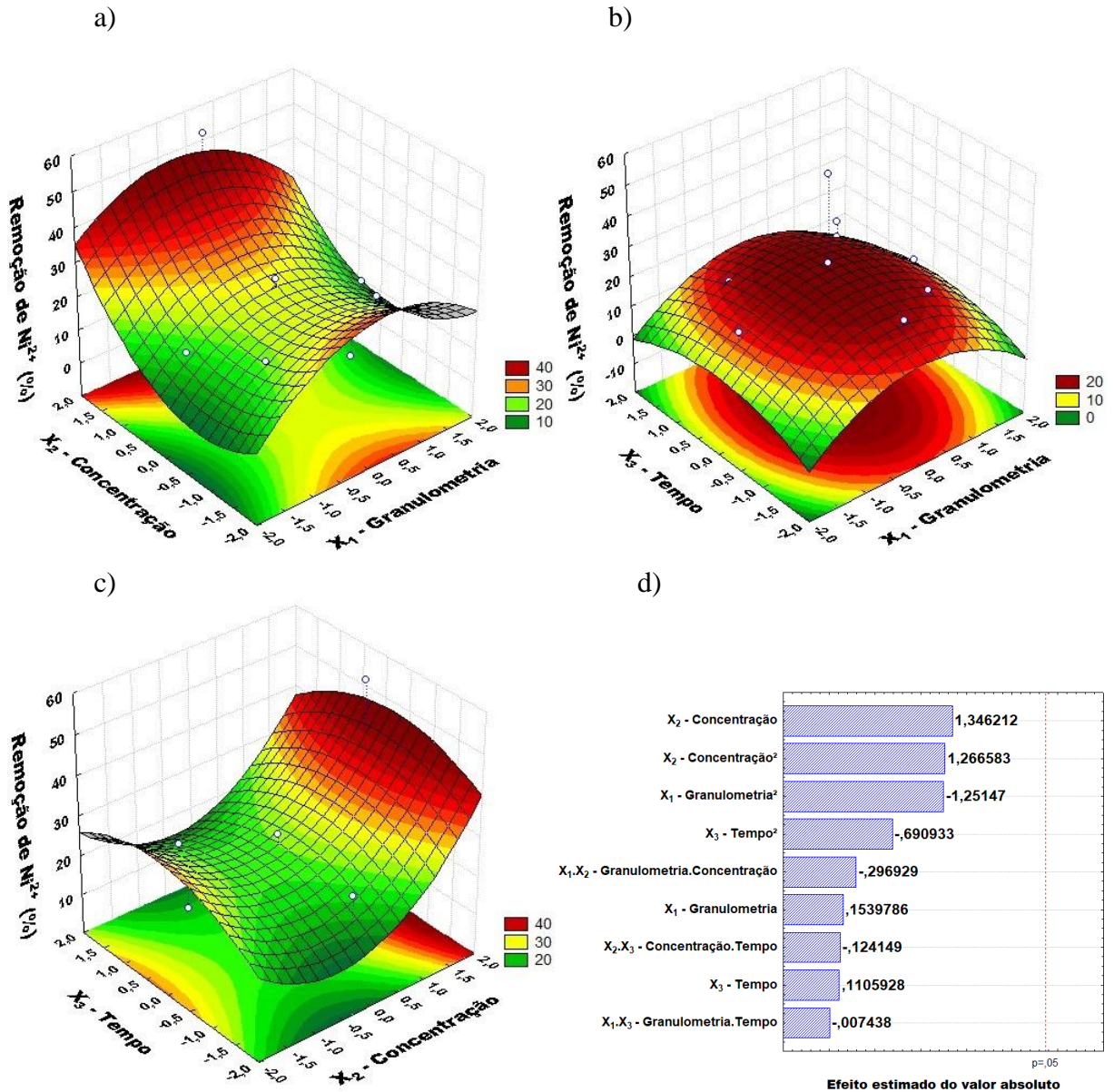
A Figura 17b replica o comportamento quadrático observado para granulometria, bem como perfil também quadrático para a variável tempo. Conforme observado os pontos centrais do intervalo das variáveis apresentaram os maiores índices de remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  por consequência indicando uma região de máxima resposta bem delimitada dentro do intervalo de trabalho para estes parâmetros.

Na Figura 17c mantido o comportamento quadrático para o tempo e o perfil misto para a concentração, linear e quadrático, os valores de remoção sofreram uma influência negativa observada pela interação resultante negativa entre estas variáveis, conforme observado no diagrama de Pareto com o valor de  $-0,1241$ .

O diagrama de Pareto apresentado na Figura 17d não retornou efeitos ou interações entre os parâmetros significativos para o intervalo de 95% determinado, indicando dessa forma que os valores absolutos calculados na interação não determinam de maneira única o modelo matemático gerador das superfícies.



**Figura 17** - a) superfície de resposta granulometria *versus* concentração; b) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; c) superfície de resposta concentração *versus* tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon Ni<sup>2+</sup>



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

A análise do último íon para a solução monoelmental pelo DCCR, o íon Pb<sup>2+</sup>, é apresentada pela Figura 18 com as superfícies de respostas obtidas e o Diagrama de Pareto dos efeitos.

Pela Figura 18a pode-se observar um perfil quadrático para a granulometria assim como para os demais íons analisados, enquanto a concentração apresentou comportamento linear. O decréscimo no índice de remoção do íon Pb<sup>2+</sup> observado para os limites superiores das variáveis

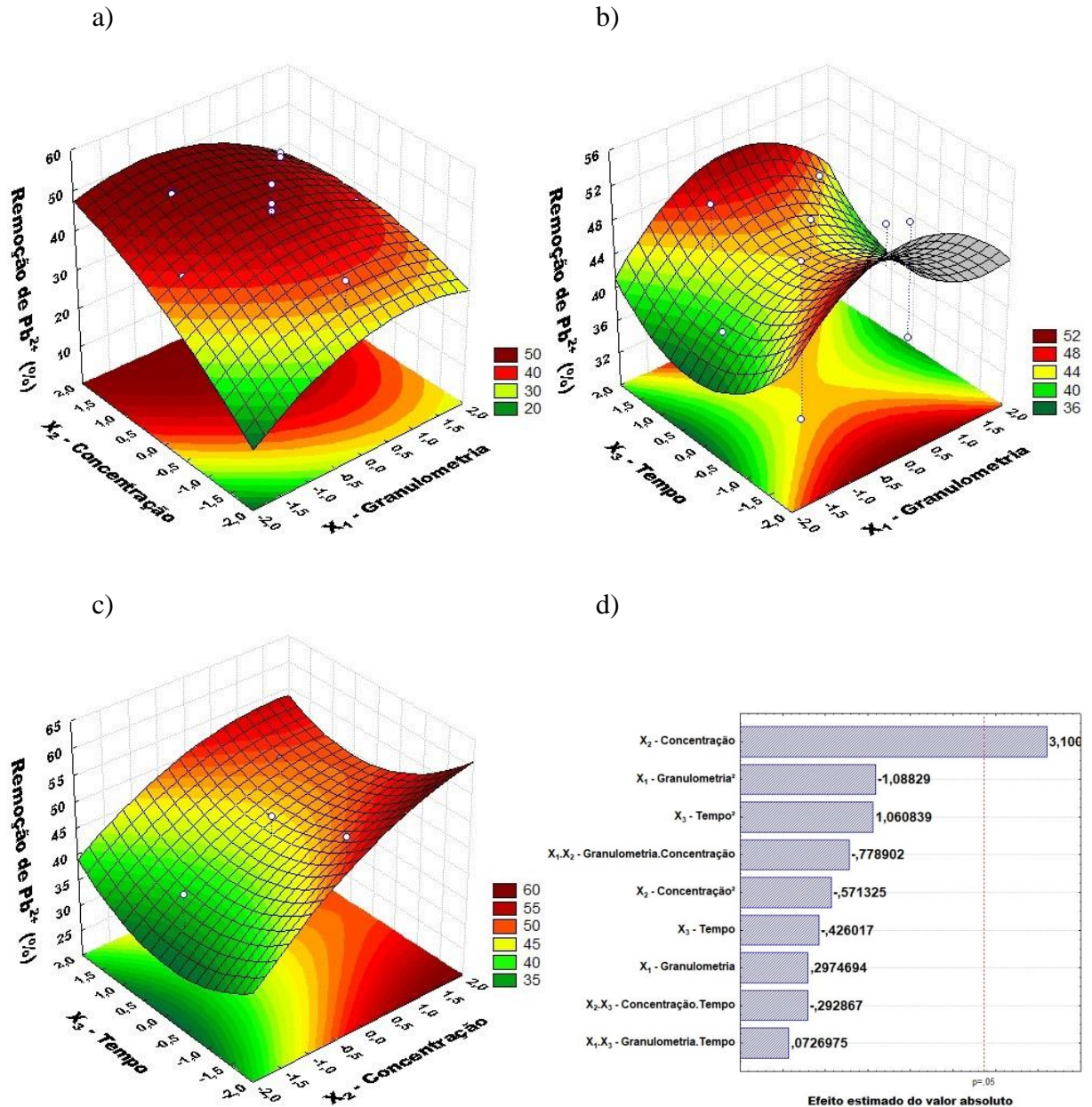
ficou evidenciado ante a influência negativa da interação entre elas, conforme corroborado pelo diagrama de Pareto apresentado em valor de - 0,2928.

Já pela Figura 18b a granulometria mantém o comportamento quadrático assim como a variável a tempo que somados aos efeitos positivos entre tais variáveis originou um ponto de inflexão e a presença de duas regiões distintas de aumento na remoção do íon  $Pb^{2+}$  contudo ambas com máximo nos valores médios da granulometria em estudo.

Já na Figura 18c os comportamentos observados para o tempo e concentração foram mantidos, tendo o índice de remoção diminuído nos valores centrais do tempo em razão do efeito de influência negativa da interação entre elas.

O diagrama de Pareto (Figura 18d) apresentou como efeito de maior influência a variável linear da concentração conforme observado para as superfícies de resposta que trouxeram sua análise. Com um valor de 3,100 de efeito esta variável provoca uma alteração direta em mais de 95% dos valores preditos pelo modelo matemático que gerou as superfícies de resposta observadas.

**Figura 18** - a) superfície de resposta granulometria *versus* concentração; b) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; c) superfície de resposta concentração *versus* tempo e d) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Pb^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

#### 6.4 PLANEJAMENTO FATORIAL EM DUAS VARIÁVEIS PARA A SOLUÇÃO MULTIELEMENTAR

Conforme metodologia apresentada, na busca pela máxima remoção, o planejamento fatorial foi proposto e a Tabela 9 mostra os valores obtidos para remoção dos íons na solução multielementar com concentração fixa de  $65 \text{ mg.L}^{-1}$  para os íons metálicos.

**Tabela 9** - Remoção, em porcentagem, dos íons na solução multielementar para o planejamento fatorial em duas variáveis

	Granulometria (X <sub>1</sub> )	Tempo de agitação (X <sub>2</sub> )	Remoção (%)			
			Ba <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
1	#20 (-1)	20min (-1)	59,31	44,08	24,69	58,38
2	#80 (+1)	20min (-1)	51,69	36,54	27,31	58,69
3	#20 (-1)	40min (+1)	47,54	35,85	21,00	48,54
4	#80 (+1)	40min (+1)	52,31	36,38	23,38	65,23
5	#12 (-α)	30min (0)	43,31	33,08	20,15	44,85
6	#100 (+α)	30min (0)	47,08	35,92	28,08	99,77
7	#35 (0)	12min (-α)	46,69	33,54	25,38	44,62
8	#35 (0)	56min (+α)	50,15	38,00	32,54	54,92
9	#35 (0)	30min (0)	47,85	33,85	24,85	45,85
10	#35 (0)	30min (0)	48,46	36,00	21,92	47,23
11	#35 (0)	30min (0)	46,00	36,00	23,38	54,23

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Observando os dados descritos na tabela acima, nota-se que os maiores índices de remoção foram para o íon Pb<sup>2+</sup>, seguidos dos íons Ba<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>. A variação de remoção de cada íon pela argila expandida, pode estar associada a adsorção específica que cada íon metálico apresenta na ordem de afinidade, baseada nas propriedades químicas de cada elemento (ABID; AYADI, 2015).

No estudo realizado por Fontes e Gomes (2003), os autores verificaram a existência da adsorção competitiva de íons metálicos e observaram que com o aumento das concentrações adicionadas, alguns íons metálicos como o Cu, Cr e Pb mantiveram sua elevada afinidade com a superfície do adsorvente, enquanto que Ni, Zn e Cd foram deslocados das superfícies do mesmo.

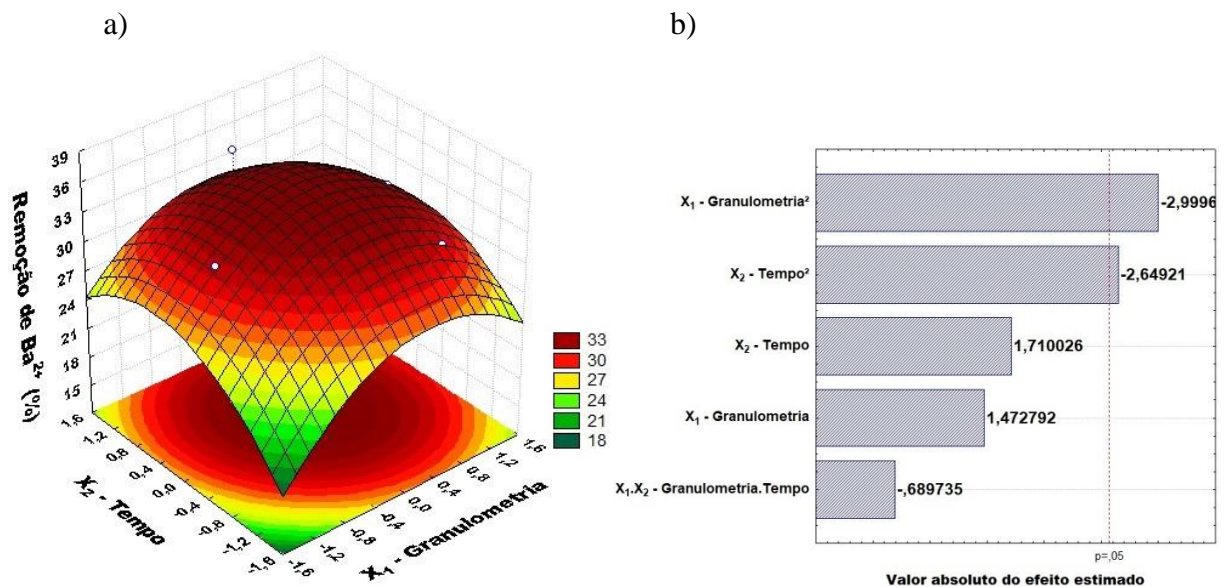
Associando então, os dados da tabela acima para os valores máximos de remoção e analisando as variáveis, nota-se que para bário e cádmio as maiores remoções estão relacionadas as frações granulométricas maiores (#20) e tempo de contato menores (20 min). Oliveira (2011) também verificou em seu estudo que o aumento da fração granulométrica, proporcionou o aumento na porcentagem de remoção de cádmio, utilizando zeólita como material adsorvente, contrariando muitos outros estudos que mostram o oposto. O mesmo foi verificado por Mota, Seollato e Filho (2012).



Enquanto que para o níquel foi verificado que a máxima remoção ocorreu em uma granulometria mediana (#35) com um tempo superior (56 min). Já para o chumbo a fração granulométrica foi a menor estabelecida (#100) com um tempo de agitação mediano (30 min). De acordo com Jeronimo et al. (2019), o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio pode sofrer variação entre os íons estudados. Westrup et al. (2005) relata que provavelmente alguns íons necessitam de mais tempo de contato com determinado adsorvente, principalmente se o mesmo for poroso como é o caso da argila expandida, pois nos primeiros minutos ocorre a adsorção nos sítios de adsorção superfície do adsorvente, e, o restante dos íons livres vão se adsorvendo lentamente nos sítios de adsorção no interior do adsorvente.

A Figura 19 apresenta a superfície de resposta obtida para remoção do íon  $Ba^{2+}$  da solução multielementar do planejamento fatorial, bem como diagrama de Pareto dos efeitos.

**Figura 19** - a) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Ba^{2+}$



A Figura 19a indica perfis quadráticos de comportamento para as variáveis granulometria e tempo com uma região de máxima remoção do íon  $Ba^{2+}$  nos valores centrais das variáveis. O efeito quadrático e de elevada significância concentra os maiores índices de remoção dentro do intervalo de estudo o que pode ser verificado no diagrama de Pareto Figura 19b, em que os efeitos quadrados do tempo e granulometria foram significativos para mais de 95% dos dados previstos pelo modelo matemático gerados das superfícies.

O comportamento quadrático de efeito negativo observado para os parâmetros granulometria e tempo provoca a concentração dos máximos índices de remoção na porção média do intervalo definido para o planejamento fatorial. Nessa definição os valores que maximizam a remoção do íon  $Ba^{2+}$  são #40 para a granulometria e 36,41 minutos para o tempo.

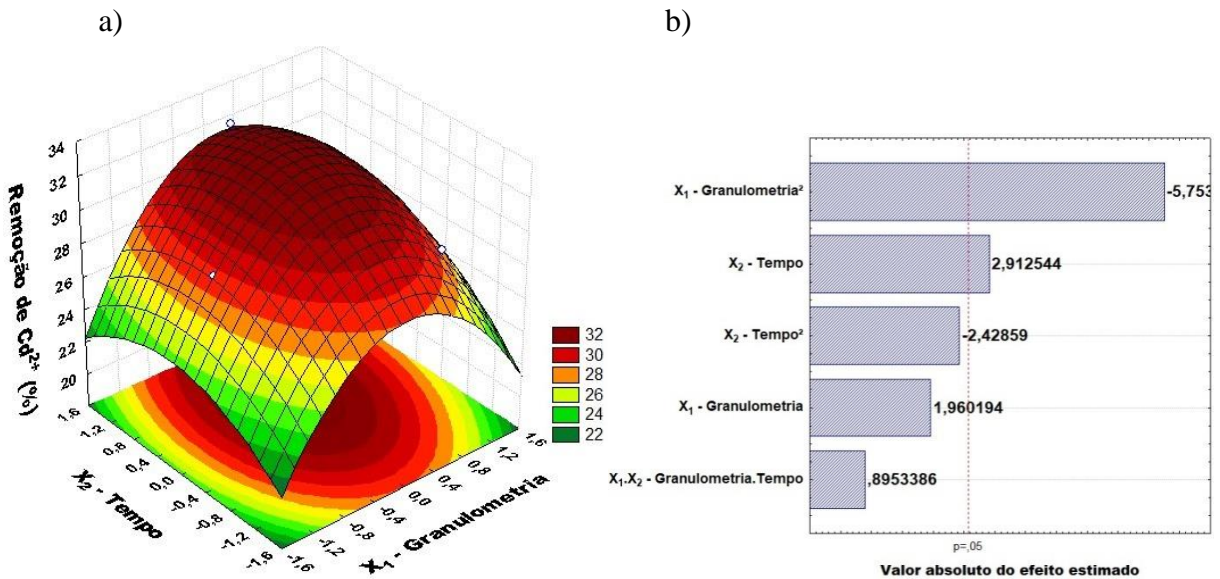
A análise de remoção do íon  $Cd^{2+}$  é apresentada pela Figura 20 onde estão a superfície de resposta e o diagrama de Pareto dos efeitos.

Na Figura 20a observou-se que os comportamentos quadráticos para a granulometria e tempo, variáveis dispostas na superfície de resposta para remoção do íon  $Cd^{2+}$  onde nota-se um perfil parabólico mais acentuado para a granulometria, indicando seu maior efeito negativo na remoção do íon  $Cd^{2+}$ , quando comparado ao perfil do tempo, com efeitos quadrático e linear muito próximos, além do módulo. A diferença também é influenciada pelo efeito positivo da interação entre os dois fatores conforme se observa no diagrama de Pareto em 20b onde os maiores efeitos na significância de 95% são os fatores quadrático da granulometria e linear do tempo.

Bosco, Vignado e Carvalho (2006) demonstraram em seu estudo, a rápida retenção do íon cádmio já nos primeiros minutos de contato com a argila, porém com o aumento do tempo de agitação, houve maiores índices de remoção.

Pelo modelo obtido via superfície de resposta os valores de maximizam a remoção do íon  $Cd^{2+}$  são #40 para a granulometria e tempo de 35,74 minutos.

**Figura 20** - a) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon  $\text{Cd}^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

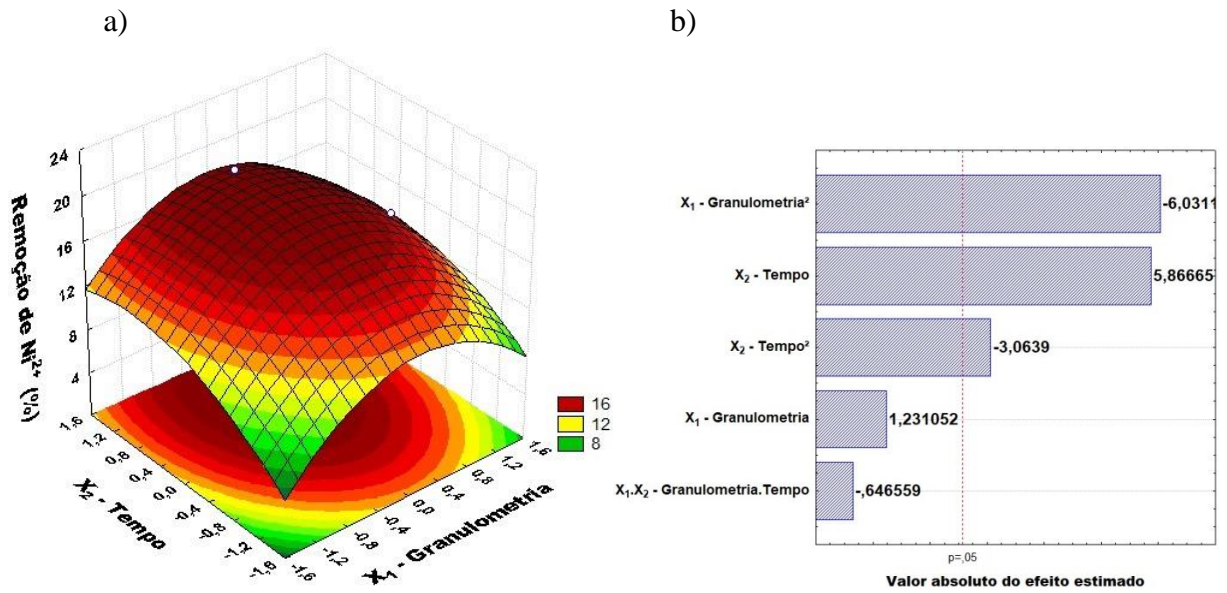
A análise da remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  tem a superfície de resposta gerada e o Diagrama de Pareto gerado apresentados na Figura 21.

Na Figura 21a observa-se para a variável granulometria um perfil parabólico bem definido enquanto para a variável tempo observa-se um perfil misto entre linear e quadrático indicando que os efeitos linear e quadrado do tempo são significativos na geração do modelo matemático.

A superfície resposta (Figura 21a) corrobora com os efeitos mostrados no diagrama de Pareto em 21b. A concentração dos máximos valores de remoção dentro do intervalo de valores estudados para os parâmetros também se justifica pela influência negativa da interação entre granulometria e tempo que embora não significativa em 95% dos casos preditos matematicamente influi na superfície de resposta gerada.

De acordo com a superfície e os efeitos que a modelam matematicamente, os valores que maximizam a remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  são #32 para a granulometria e 38 minutos para o tempo.

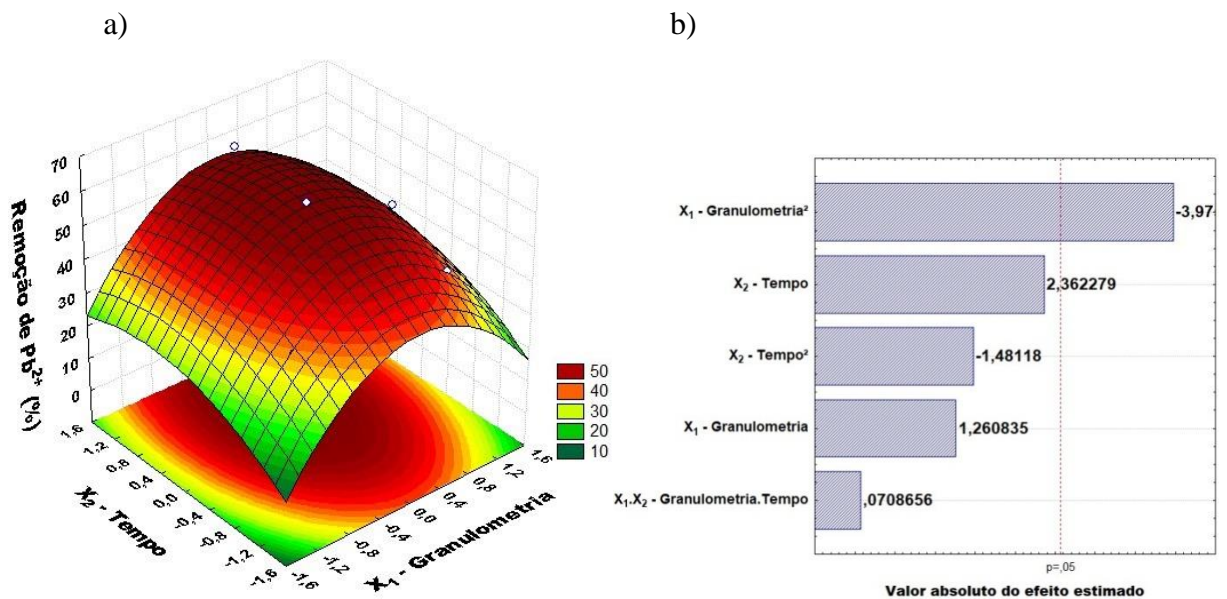
**Figura 21** - a) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Ni^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Para o último íon da solução multielementar analisado pelo planejamento fatorial, o  $Pb^{2+}$ , a superfície de resposta e o Diagrama de Pareto obtido são apresentados na Figura 22.

**Figura 22** - a) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Pb^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019



A Figura 22a indica um perfil quadrático para a granulometria, bem pronunciado e de influência negativa para remoção do íon  $Pb^{2+}$  gerando uma concentração de máxima remoção nos valores médios do intervalo. O perfil quadrático da variável tempo por não ter se mostrado significativo para mais de 95% dos dados gerados pelo modelo matemático conforme indica o diagrama de Pareto da Figura 22b, levou a um prolongamento dos valores de máximo rendimento para os intervalos de tempo médios até o limite superior, mas que em razão do efeito positivo de influência entre granulometria e tempo convergiram os valores de máximo dentro do intervalo do planejamento definido.

Dessa forma, segundo os dados obtidos da superfície de resposta, os valores que maximizam a remoção do íon  $Pb^{2+}$  são #37 para a granulometria e 36,12 minutos para o tempo.

## 6.5 PLANEJAMENTO FATORIAL EM DUAS VARIÁVEIS PARA A SOLUÇÃO MONOELEMENTAR

Resultados semelhantes foram obtidos também no planejamento composto central com planejamento fatorial completo  $2^2$ , como mostra a Tabela 10, o qual apresenta os resultados obtidos para a eficiência de remoção dos íons  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  das soluções monoelementares pela argila expandida em função das variáveis.

**Tabela 10** - Remoção, em porcentagem, do íon na solução monoelementar para o planejamento fatorial em duas variáveis

	Granulometria (X <sub>1</sub> )	Tempo de agitação (X <sub>2</sub> )	Remoção (%)			
			Ba <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
1	#20 (-1)	20min (-1)	31,46	32,85	17,38	40,77
2	#80 (+1)	20min (-1)	33,00	31,46	18,15	53,38
3	#20 (-1)	40min (+1)	27,69	27,46	12,62	38,46
4	#80 (+1)	40min (+1)	34,69	33,00	19,38	59,69
5	#12 (-α)	30min (0)	32,38	29,15	15,69	45,23
6	#100 (+α)	30min (0)	29,31	29,31	13,38	63,23
7	#35 (0)	12min (-α)	30,85	29,23	15,54	42,92
8	#35 (0)	56min (+α)	35,85	27,69	14,69	44,69
9	#35 (0)	30min (0)	32,38	29,00	16,15	41,69
10	#35 (0)	30min (0)	32,15	30,46	17,62	48,31
11	#35 (0)	30min (0)	30,46	28,69	14,46	41,31

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Novamente, os maiores índices de remoção foram obtidos para o íon Pb<sup>2+</sup>, seguidos dos íons Ba<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>.

No estudo realizado por Oliveira (2011), utilizando zeólitas na adsorção de chumbo, níquel, cádmio, zinco e cobre, foi observado que o íon metálico de maior preferência pelo adsorvente foi o chumbo, enquanto que o de menor preferência foi o níquel.

Analisando os valores máximos de remoção para os íons associados, juntamente com as variáveis e as superfícies de resposta geradas e discutidas posteriormente, verifica-se as melhores condições para remoção de cádmio e níquel foram iguais (granulometria #80 e tempo de agitação superior a 40 min). De acordo com Han et al. (2016), as taxas da cinética de adsorção, capacidade de adsorção e eficiência de remoção de um determinado soluto sobre a superfície de um material adsorvente, tendem a ser mais elevadas em partículas de diâmetros menores. Franguelli (2018) ainda ressalta que isso se deve principalmente ao fato de que nessas condições terem sido observadas áreas superficiais mais elevadas, o que possibilita maiores interações entre o par adsorbato-adsorvente.

Para o bário a granulometria foi mediana (#35) com tendência a fração menor em um tempo máximo de contato (56 min). No estudo realizado por Lukman et al. (2013), utilizando a argila como material adsorvente, observaram que a adsorção pode ocorrer nos primeiros

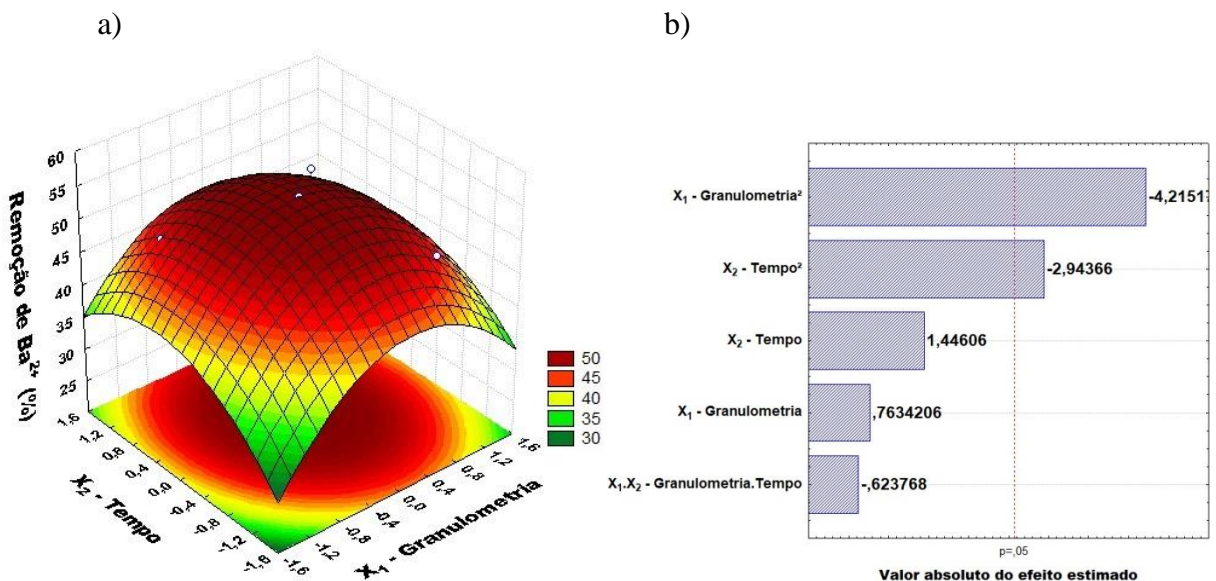
minutos de contato, todavia os íons livres tendem a serem adsorvidos lentamente nos sítios de adsorção no interior da argila, devido a sua porosidade.

Já para o chumbo a granulometria foi a menor estabelecida pela matriz (#100) em um tempo mediano (30 min). Mota, Seollato e Filho (2012) verificaram em seu estudo que o chumbo obteve um melhor desempenho com a menor granulometria do bioissorvente estudado por eles, em diferentes concentrações.

A superfície de resposta da remoção do íon  $Ba^{2+}$  da solução monoelementar em função das variáveis granulometria e tempo, bem como o Diagrama de Pareto de seus efeitos são apresentados na Figura 23. Observa-se da Figura 23a um perfil quadrático para as variáveis granulometria e tempo, análogo ao visto para o íon  $Ba^{2+}$  na solução multielementar. O comportamento parabólico dos parâmetros somado ao efeito negativo da interação entre eles concentra os valores de máximo rendimento sob os intervalos definidos no planejamento e gerando um ponto de máximo na superfície de resposta observada.

O diagrama de Pareto (Figura 23b) mostra como os efeitos mais significativos em mais de 95% dos dados preditos pelo modelo matemático os parâmetros quadráticos de granulometria e tempo. A superfície aponta como os valores que maximizam a remoção do íon  $Ba^{2+}$  neste estudo como sendo #50 para a granulometria e um tempo de 39 minutos.

**Figura 23** - a) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Ba^{2+}$

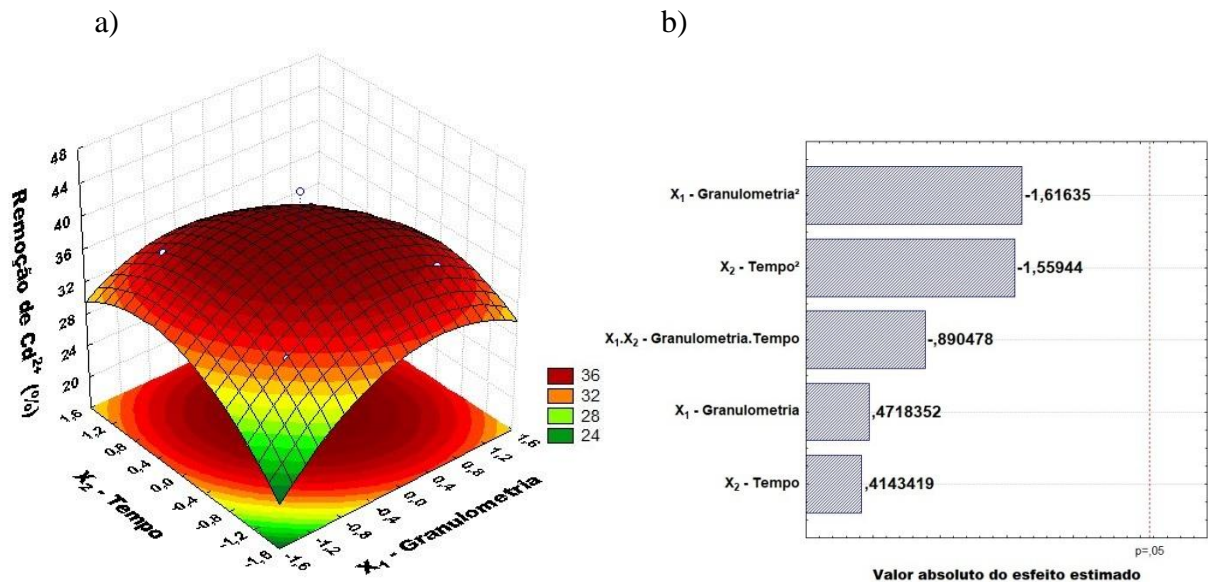


A superfície de resposta obtida para a remoção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  e Diagrama de Pareto dos efeitos da sua análise são mostrados na Figura 24.

Pela superfície mostrada na Figura 24a observa-se um comportamento parabólico para as variáveis granulometria e tempo, com perfis semelhantes indicando uma proximidade do módulo dos efeitos destes parâmetros conforme pode-se observar no diagrama de Pareto apresentado em 24b. Apesar dos efeitos não terem se mostrados significativos para o intervalo de 95% de confiança determinado os efeitos quadráticos de granulometria e tempo mostram-se próximos em valor.

A influência negativa entre tais parâmetros também observada pelo diagrama de Pareto em conjunto com os perfis quadráticos das variáveis no modelo matemático obtido delimitaram os índices de máxima remoção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  no intervalo determinado para o planejamento fatorial, indicando como o ponto que maximiza a remoção o íon  $\text{Cd}^{2+}$  #35 para granulometria e 29 minutos para o tempo.

**Figura 24** - a) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon  $\text{Cd}^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

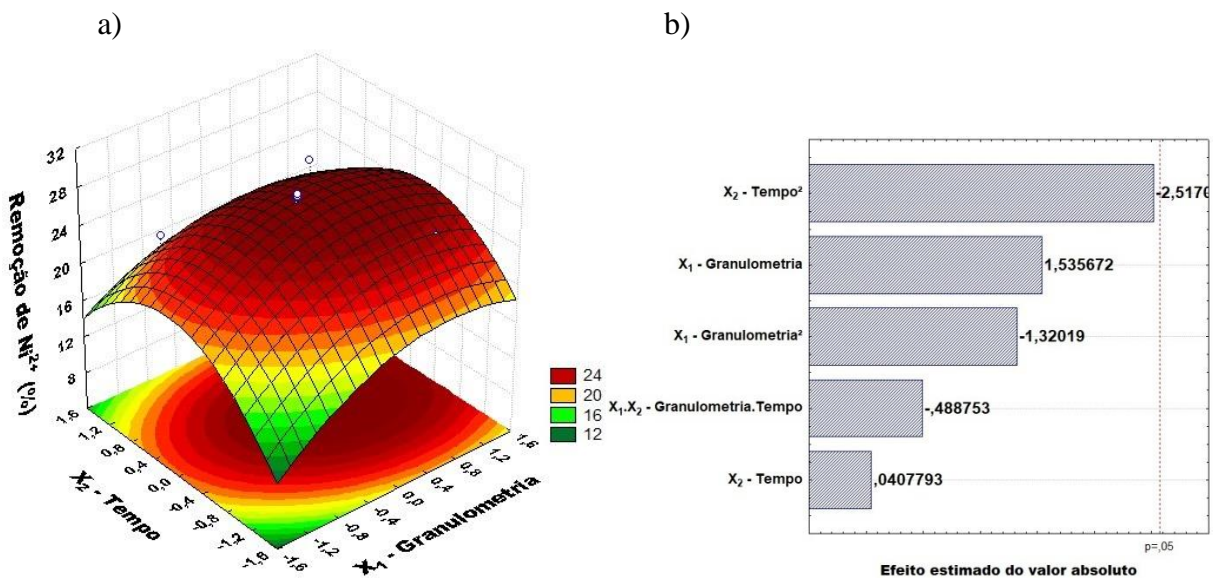
Na Figura 25 são apresentados a superfície de resposta obtida para remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  com o diagrama de Pareto de seus efeitos.

Na Figura 25a observa-se um comportamento misto entre linear e quadrático para a granulometria, indicando que no efeito desta variável os parâmetros de linearidade e quadrático devam estar próximos, além do módulo, isso corrobora com o comportamento observado para

a referida curva. Conforme verifica-se no diagrama de Pareto (Figura 25b) os efeitos linear e quadrático para a granulometria, respectivamente 1,5356 e -1,3201 estão próximos quando ao módulo corroborando para com o observado na superfície.

O tempo apresentou um comportamento tipicamente quadrático que embora não significativo para 95% dos dados preditos pelo modelo matemático se mostrou o maior dentre os efeitos listados. Com o efeito quadrático influenciando negativamente no índice de remoção do íon  $\text{Ni}^{2+}$  com o efeito também negativo da interação entre granulometria e tempo, os valores de máxima remoção ficaram concentrados nos valores centrais do intervalo das duas variáveis, sendo o ponto de máxima remoção a granulometria #35 e tempo de 29,50 minutos.

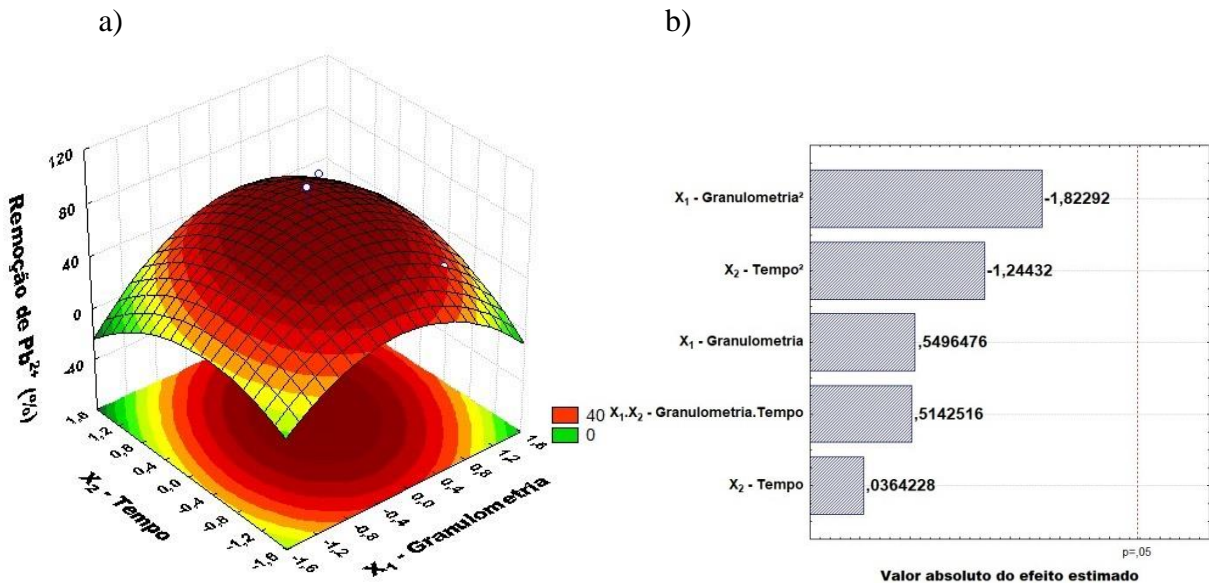
**Figura 25** - a) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o  $\text{Ni}^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

A Figura 26 mostra a superfície de resposta e o diagrama de Pareto para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Figura 26** - a) superfície de resposta granulometria *versus* tempo; b) diagrama de Pareto gerado para o íon  $Pb^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Observa-se que os parâmetros granulometria e tempo apresentaram perfis tipicamente quadráticos e que apesar de não influenciarem mais de 95% dos valores preditos pelo modelo matemático, conforme pode se verificar no diagrama de Pareto (Figura 26b) foram os efeitos mais significativos dentre aqueles analisados. Com a predominância dos efeitos quadráticos de granulometria e tempo os valores de máximos índices de remoção para o íon  $Pb^{2+}$  se concentraram nos valores centrais destas variáveis, assinalados na superfície de resposta como aqueles pertencentes ao ponto máximo da superfície gerada (Figura 26a).

Analisando a superfície via *software* os valores de máxima remoção do íon  $Pb^{2+}$  dada pelo modelo matemático obtido é de #40 para a granulometria e tempo de 31 minutos.

## 6.6 REMOÇÃO DOS ÍONS NO SISTEMA EM BATELADA

Analisou-se a remoção dos íons  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  nas condições de maximização obtidas pelo Planejamento Fatorial com duas variáveis. Foram utilizadas para essa análise as soluções multielementar e monoelementar ( $65 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e a amostra coletada no Rio Paraopeba na cidade de São Joaquim de Bicas/MG.

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos nas condições mais favoráveis de remoção para o bário no sistema de batelada.

**Tabela 11** - Remoção, em porcentagem, dos íons  $Ba^{2+}$  na solução multielementar, monoelementar e água do Rio Paraopeba

Experimentos	Concentração Inicial ( $mg.L^{-1}$ )	Granulometria (#)	Tempo de agitação (min)	Remoção (%)
				$Ba^{2+}$
Solução Multielementar	65	40	36,41	94,81
Solução Monoelementar - Bário	65	50	39	94,59
Rio Paraopeba – Brumadinho/MG	0,9	40	36,41	97,22
Rio Paraopeba – São Joaquim de Bicas/MG	0,9	50	36,41	98,89

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Os resultados mostrados na tabela acima para a remoção do íon bário em batelada com as variáveis de maximização obtidas no Planejamento Fatorial foram muito satisfatórios. Nestas condições, a remoção de bário alcançou resultados acima de 90% em todas as amostras. Resultados estes, superiores aos encontrados por Barbosa (2011), que em sua pesquisa verificou remoção máxima de bário utilizando magnetita de apenas 72,5%.

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos nas condições mais favoráveis de remoção para o cádmio no sistema de batelada.

**Tabela 12** - Remoção, em porcentagem, dos íons  $Cd^{2+}$  na solução multielementar, monoelementar e água do Rio Paraopeba

Experimentos	Concentração Inicial ( $mg.L^{-1}$ )	Granulometria (#)	Tempo de agitação (min)	Remoção (%)
				$Cd^{2+}$
Solução Multielementar	65	40	35,74	94,23
Solução Monoelementar - Cádmio	65	35	29	94,65
Rio Paraopeba – Brumadinho/MG	0,15	40	35,74	83,33
Rio Paraopeba – São Joaquim de Bicas/MG	0,15	35	29	90

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Os resultados obtidos para a remoção do íon cádmio em batelada com as variáveis de maximização também foram muito relevantes, onde com exceção da amostra do Rio Paraopeba



com granulometria e #40 e tempo de agitação de 35,74, os demais apresentaram eficiência de remoção de 90%.

As variáveis otimizadas mostraram a alta eficiência da argila expandida para remoção do cádmio quando comparado, por exemplo, com a bentonita estudada por Bosco, Vignado e Carvalho (2006) em sistema de batelada, onde a remoção máxima verificada de cádmio não superou 50%. A porcentagem máxima obtida para o cádmio no estudo de Ortiz (2000), utilizando a magnetita como material adsorvente foi de 78,88%.

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos nas condições mais favoráveis de remoção para o níquel no sistema de batelada.

**Tabela 13** - Remoção, em porcentagem, dos íons  $Ni^{2+}$  na solução multielementar, monoelementar e água do Rio Paraopeba

Experimentos	Concentração Inicial ( $mg.L^{-1}$ )	Granulometria (#)	Tempo de agitação (min)	Remoção (%)
				$Ni^{2+}$
<b>Solução Multielementar</b>	65	32	38	92,08
<b>Solução Monoelementar - Níquel</b>	65	35	29,5	94
<b>Rio Paraopeba – Brumadinho/MG</b>	2,45	32	38	97,55
<b>Rio Paraopeba – São Joaquim de Bicas/MG</b>	2,45	35	29,5	99,39

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Os resultados obtidos para a remoção de níquel em batelada com as variáveis de maximização mostraram-se análogos aos de bário, onde todos os experimentos obtiveram eficiência de remoção acima de 90%.

Nestas condições, os valores de remoção para níquel foram muito satisfatórios e verificou-se estas condições são favoráveis para a afinidade do mesmo com a argila expandida. No estudo realizado por Ortiz (2000), a remoção de níquel em sistema de batelada utilizando a magnetita, o máximo de remoção foi de 61,08%.

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos nas condições mais favoráveis de remoção para o chumbo no sistema de batelada.



**Tabela 14** - Remoção, em porcentagem, dos íons  $Pb^{2+}$  na solução multielementar, monoelementar e água do Rio Paraopeba

Experimentos	Concentração Inicial ( $mg.L^{-1}$ )	Granulometria (#)	Tempo de agitação (min)	Remoção (%)
				$Pb^{2+}$
<b>Solução Multielementar</b>	65	37	36,12	98,88
<b>Solução Monoelementar - Chumbo</b>	65	40	31	96,13
<b>Rio Paraopeba – Brumadinho/MG</b>	1,05	37	36,12	99,52
<b>Rio Paraopeba – São Joaquim de Bicas/MG</b>	1,05	40	31	100

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Para a remoção de chumbo em batelada, utilizando as variáveis de maximização, novamente foram obtidos valores de eficiência de remoção acima de 90% para todos os experimentos.

A afinidade do chumbo pela argila expandida pode ser notada por meio dos altos valores de remoção na tabela acima e reforça a alta eficiência da mesma quando comparado a outros tipos de adsorventes. No estudo realizado por Matos (2016), o qual foi utilizado a magnetita como material adsorvedor e os experimentos também foram realizados em batelada, a remoção de chumbo não superior 96% de remoção. Já Ortiz (2000), utilizando também a magnetita obteve o valor máximo de remoção de chumbo de 92,98%.

## 6.7 REMOÇÃO DOS ÍONS NO REATOR DE LEITO FIXO DE FLUXO CONTÍNUO

Analisou-se também a remoção dos íons  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  nas condições de maximização obtidas pelo Planejamento Fatorial com duas variáveis, no reator de leito fixo de fluxo contínuo utilizando as soluções multielementar e monoelementar ( $65 mg.L^{-1}$ ) e as amostras coletadas no Rio Paraopeba nas cidades de Brumadinho/MG e São Joaquim de Bicas/MG. No reator de leito fixo de fluxo contínuo foram utilizadas 350 de solução (multielementar, monoelementar e amostras do Rio Paraopeba) e 80 g de argila com partículas grosseiras. O tempo contato foi de 30 minutos.

A Tabela 15 mostra os resultados obtidos nas condições mais favoráveis de remoção para o bário no reator de leito fixo de fluxo contínuo.

**Tabela 15** - Remoção, em porcentagem, dos íons  $Ba^{2+}$  na solução multielementar, monoelementar e águas do Rio Paraopeba

			Remoção (%)
Experimentos	Concentração Inicial ( $mg.L^{-1}$ )	Tempo de agitação (min)	$Ba^{2+}$
Solução Multielementar	65	30	49,15
Solução Monoelementar - Bário	65	30	65
Rio Paraopeba – Brumadinho/MG	2,45	30	53,06
Rio Paraopeba – São Joaquim de Bicas/MG	0,9	30	66,67

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Os resultados obtidos para a remoção de bário no reator de leito fixo de fluxo contínuo foram muito significativos, apesar de serem um pouco inferiores aos obtidos no sistema de batelada. Todavia, estes valores foram superiores aos obtidos na pesquisa realizada por Alvarado e Olguín (2011), onde a remoção de bário obteve valor máximo de 50% utilizando a zeólita modificada.

A Tabela 16 mostra os resultados obtidos nas condições mais favoráveis de remoção para o cádmio no reator de leito fixo de fluxo contínuo.

**Tabela 16** - Remoção, em porcentagem, dos íons  $Cd^{2+}$  na solução multielementar, monoelementar e águas do Rio Paraopeba

			Remoção (%)
Experimentos	Concentração Inicial ( $mg.L^{-1}$ )	Tempo de agitação (min)	$Cd^{2+}$
Solução Multielementar	65	30	44,62
Solução Monoelementar - Cádmio	65	30	50,77
Rio Paraopeba – Brumadinho/MG	3,2	30	53,13
Rio Paraopeba – São Joaquim de Bicas/MG	0,15	30	100

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Resultados análogos aos de bário foram observados para a remoção de cádmio no reator de leito fixo de fluxo contínuo, onde os mesmos também foram muito significativos, porém inferiores aos obtidos no sistema de batelada. Somente a amostra do Rio Paraopeba de São Joaquim de Bicas/MG obteve remoção de 100%. O que possibilitou essa elevada remoção, foi a concentração inicial da mesma, ou seja, seu baixo valor que logo atingiu o equilíbrio, ocasionando a remoção total dos íons de cádmio.

No estudo realizado por Antunes et al. (2018), o autor também observou que em concentrações iniciais menores do adsorvato em solução aquosa, ocorria um aumento da porcentagem de remoção do mesmo.

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos nas condições mais favoráveis de remoção para o níquel no reator de leito fixo de fluxo contínuo.

**Tabela 17** - Remoção, em porcentagem, dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  na solução multielementar, monoelementar e águas do Rio Paraopeba

Experimentos	Concentração Inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Tempo de agitação (min)	Remoção (%)
			$\text{Ni}^{2+}$
<b>Solução Multielementar</b>	65	30	30,77
<b>Solução Monoelementar - Níquel</b>	65	30	32,38
<b>Rio Paraopeba – Brumadinho/MG</b>	3,4	30	58,82
<b>Rio Paraopeba – São Joaquim de Bicas/MG</b>	2,45	30	93,88

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Para a remoção de níquel no reator de leito fixo de fluxo contínuo foram observados inferiores para as soluções multielementar e monoelementar, quando comparado as amostras do Rio Paraopeba. Novamente, a amostra do Rio Paraopeba – São Joaquim de Bicas/MG obteve remoção muito satisfatória, com valor acima de 90% de remoção. Assim como foi para o cádmio, essa elevada remoção, deve-se a baixa concentração inicial do níquel na amostra.

O estudo realizado por Moreira (2004), apontou que em concentrações baixas, os íons estudados por ele ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) obtiveram os maiores valores de remoção para os mesmos, ao contrário disso, quando o mesmo autor aumentou a concentração dos íons, visualizou que o incremento da adsorção foi menos acentuado e justificou tal fato, decorrente da saturação dos sítios de adsorção.

Neste caso, o valor máximo encontrado para remoção de níquel (93,88%), mostrado na Tabela 16, supera ao de Albuquerque (2005) que estudou a adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  em coluna de leito fixo, utilizando a argila expandida e os valores de remoção de níquel apresentam-se resultados um pouco inferiores aos outros íons também, sendo a porcentagem de remoção atingida de 71%.

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos nas condições mais favoráveis de remoção para o Chumbo no reator de leito fixo de fluxo contínuo.

**Tabela 18** - Remoção, em porcentagem, dos íons  $Pb^{2+}$  na solução multielementar, monoelementar e águas do Rio Paraopeba

			Remoção (%)
Experimentos	Concentração Inicial ( $mg.L^{-1}$ )	Tempo de agitação (min)	$Pb^{2+}$
<b>Solução Multielementar</b>	65	30	54,23
<b>Solução Monoelementar - Chumbo</b>	65	30	51,54
<b>Rio Paraopeba – Brumadinho/MG</b>	11,3	30	76,11
<b>Rio Paraopeba – São Joaquim de Bicas/MG</b>	1,05	30	100

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Através da tabela acima, observa-se que para a remoção de chumbo, os valores com exceção da amostra do Rio Paraopeba em São Joaquim de Bicas/MG, a qual obteve 100% de remoção, as demais apresentaram resultados inferiores aos obtidos no sistema de batelada. E tal justificativa, novamente pode estar associada a baixa concentração inicial dessa amostra. E nos demais experimentos, a variável granulometria foi um fator de interesse para tais resultados.

Na pesquisa realizada por Albuquerque (2005), avaliando a adsorção de chumbo pela argila expandida em leito fixo, o mesmo também obteve resultados análogos, com alguns valores acima de 90% de remoção.

No geral, para os íons bário, cádmio, níquel e chumbo, esperava-se que com o aumento da massa de argila expandida (de 1 g para 80 g) ocorresse um aumento da remoção, levando em consideração apenas essa variável como comparação. Tal fato, porém, não foi relevante para aumentar os índices de remoção e sim, a variável granulometria foi decisiva.

Reddy, Verma e Subrahmanyam (2016) relatam que o aumento da massa tanto pode ocasionar o aumento da porcentagem de remoção, como também pode fazer com que alguns sítios presentes na superfície do adsorvente não sejam ocupados por não serem energeticamente favoráveis, diminuindo assim o valor da remoção.

Todavia, esses resultados podem estar mais associados a granulometria utilizada no reator de leito fixo de fluxo contínuo. Franguelli (2018) aborda em seu estudo que baixos diâmetros de partícula, obtêm-se resultados com maiores eficiências de remoção.

## 6.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O estudo de equilíbrio da adsorção dos íons metálicos  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  foram avaliados utilizando os modelos de isotermas de adsorção. Os modelos utilizados foram os de Langmuir e Freundlich.

Nestes ensaios experimentais de adsorção, optou-se por utilizar as variáveis mais adequadas obtidas nos experimentos anteriormente discutidos. Dessa forma, para todos os íons, a concentração inicial foi mantida constante em  $65 \text{ mg.L}^{-1}$ , a granulometria e tempo de agitação variaram, conforme cada matriz experimental preconizava.

A Tabela 19 apresenta os valores dos parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio de adsorção do bário.

**Tabela 19** - Dados utilizados para obtenção das isotermas de Langmuir e Freundlich para o íon  $Ba^{2+}$

				Langmuir			Freundlich		
	$C_o$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_f$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$q$ ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	$q_{\text{max}}$	$K_{\text{ads}}$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
25 °C	65	44,05	1,0475	0,02	0,0154	1	0,87	0,6923	0,9904
26 °C	65	40,10	1,2450						
27 °C	65	26,45	1,9275						
28 °C	65	42,45	1,1275						

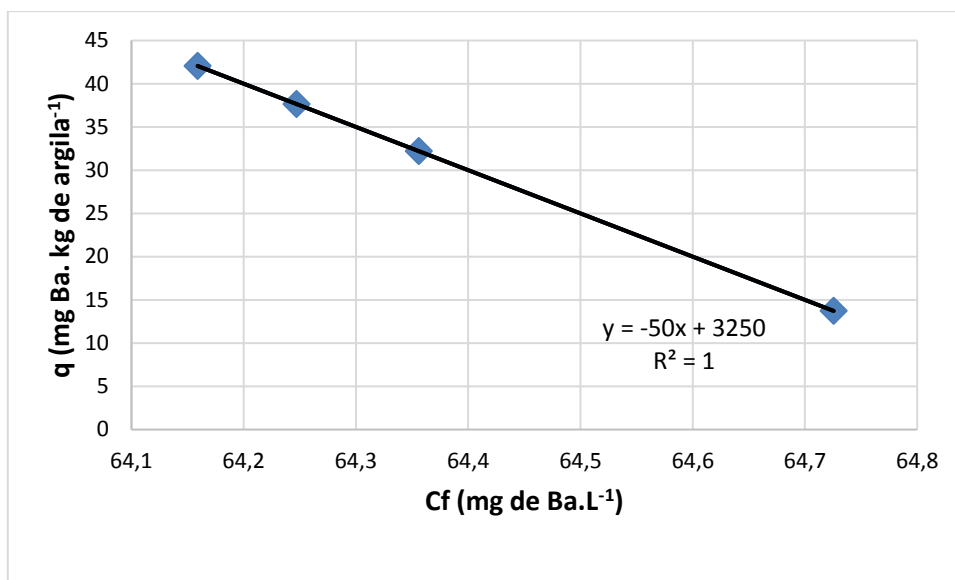
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

A análise da tabela acima mostra que o processo adsorptivo não segue o modelo de Freundlich, pois o ajuste de  $R^2$  dos dados experimentais para bário foi baixo, indicando que as constantes  $K_f$  e  $n$  não são estatisticamente significativas. Já o modelo de Langmuir apresentou com resultado, isto é,  $R^2$  foi 1 indicando que o processo adsorptivo pode ser descrito por este modelo e as constantes determinadas  $q_{\text{max}}$  e  $K_{\text{ads}}$  apresentam significância estatística.

Na tabela, outra análise confirma o exposto anteriormente, onde os valores-p para as constantes do modelo de Langmuir  $q_{\text{max}}$  e  $K_{\text{ads}}$  foram 0,02 e 0,0154 respectivamente, valores estes menores que o nível de significância ( $\alpha=0,05$ ). Tal fato confirma a significância estatística destes parâmetros. Ao contrário deste resultado, para as constantes de Freundlich,  $K_f$  e  $n$ , onde os valores-p encontrados foram 0,6923 e 0,87, resultados estes superiores ao nível de significância, o que conseqüentemente os torna sem significância estatística.

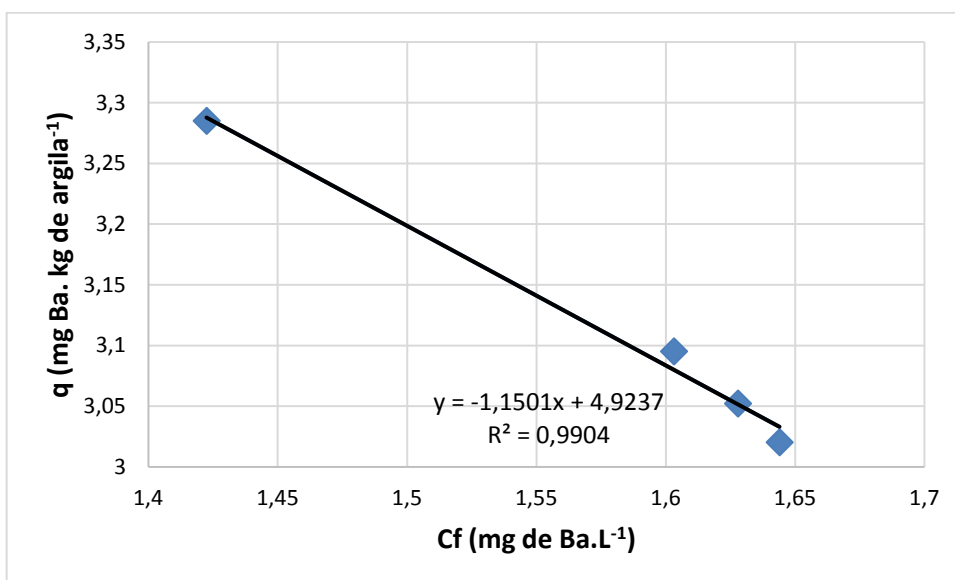
As isotermas de adsorção de bário para os modelos de Langmuir e Freundlich foram representadas nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

**Figura 27** - Isotermas de Langmuir para o íon  $Ba^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

**Figura 28** - Isotermas de Freundlich para o íon  $Ba^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Analisando as figuras acima confirma-se o bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir e os dados apresentados anteriormente na Tabela 19.

A Tabela 20 apresenta os valores dos parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio de adsorção do cádmio.

**Tabela 20** - Dados utilizados para obtenção das isotermas de Langmuir e Freundlich para o íon  $\text{Cd}^{2+}$

	$C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_f$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$q$ ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Langmuir			Freundlich		
				$q_{\text{max}}$	$K_{\text{ads}}$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
25 °C	65	54,85	0,5075	0,02	0,0154	1	0,44	0,8274	0,9397
26 °C	65	33,10	1,5950						
27 °C	65	40,30	1,2350						
28 °C	65	43,55	1,0725						

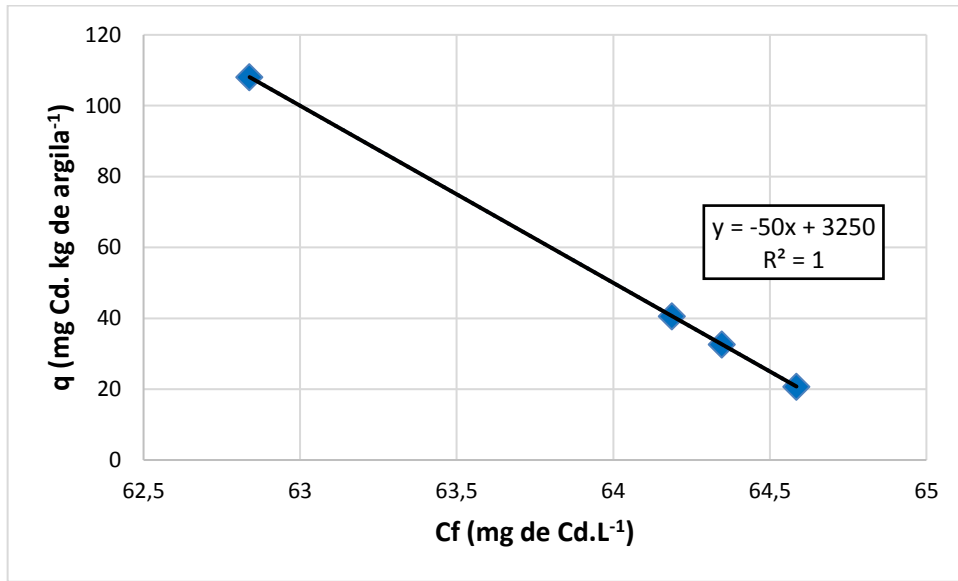
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Por meio da análise da tabela acima, nota-se resultados análogos aos de bário para as isotermas de cádmio, onde o processo adsorptivo não segue o modelo de Freundlich, pois o ajuste de  $R^2$  dos dados experimentais também foi baixo. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste ( $R^2=1$ ) e as constantes determinadas  $q_{\text{max}}$  e  $K_{\text{ads}}$  apresentam significância estatística.

Novamente, os valores-p para as constantes do modelo de Langmuir  $q_{\text{max}}$  e  $K_{\text{ads}}$  foram 0,02 e 0,0154 respectivamente, valores estes menores que o nível de significância ( $\alpha=0,05$ ). E as constantes de Freundlich,  $K_f$  e  $n$ , onde os valores-p encontrados foram 0,8274 e 0,44, resultados estes superiores ao nível de significância, mostrando insignificância estatística.

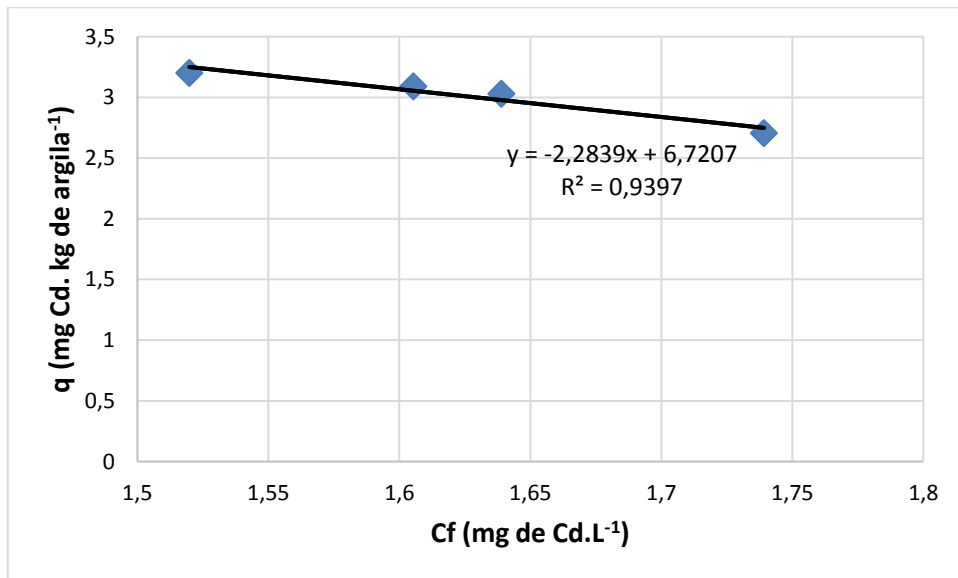
As isotermas de adsorção de cádmio para os modelos de Langmuir e Freundlich foram representadas nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

**Figura 29** - Isotermas de Langmuir para o íon  $\text{Cd}^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

**Figura 30** - Isotermas de Freundlich para o íon  $\text{Cd}^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

As Figuras 29 e 30 confirmam que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de cádmio.

A Tabela 21 apresenta os valores dos parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio de adsorção do níquel.



**Tabela 21** - Dados utilizados para obtenção das isotermas de Langmuir e Freundlich para o íon  $\text{Ni}^{2+}$

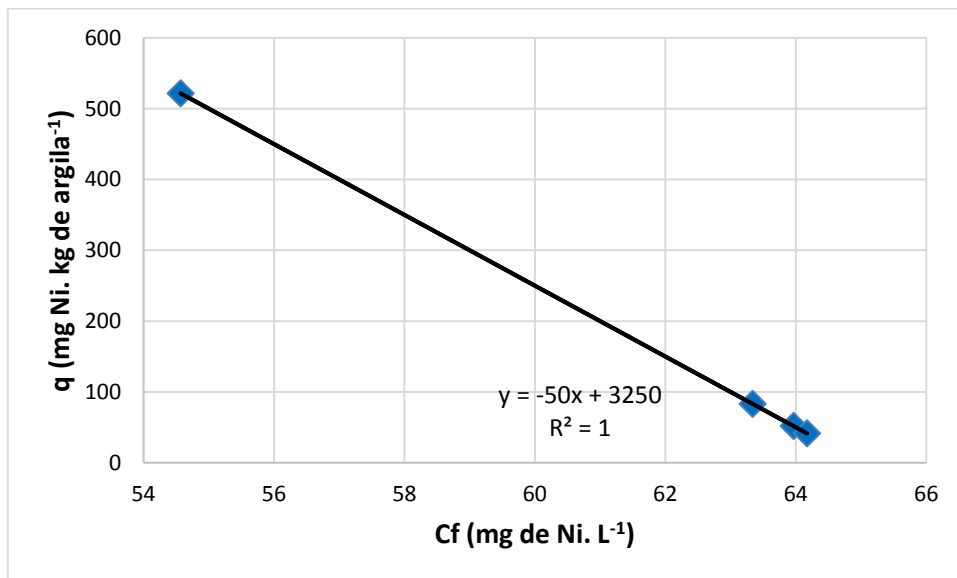
				Langmuir			Freundlich		
	$C_0$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$C_f$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$q$ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\max}$	$K_{\text{ads}}$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
25 °C	65	62,60	0,1200	0,02	0,0154	1	0,16	1,1231	0,9266
26 °C	65	46,90	0,9050						
27 °C	65	43,85	1,0575						
28 °C	65	52,40	0,6300						

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

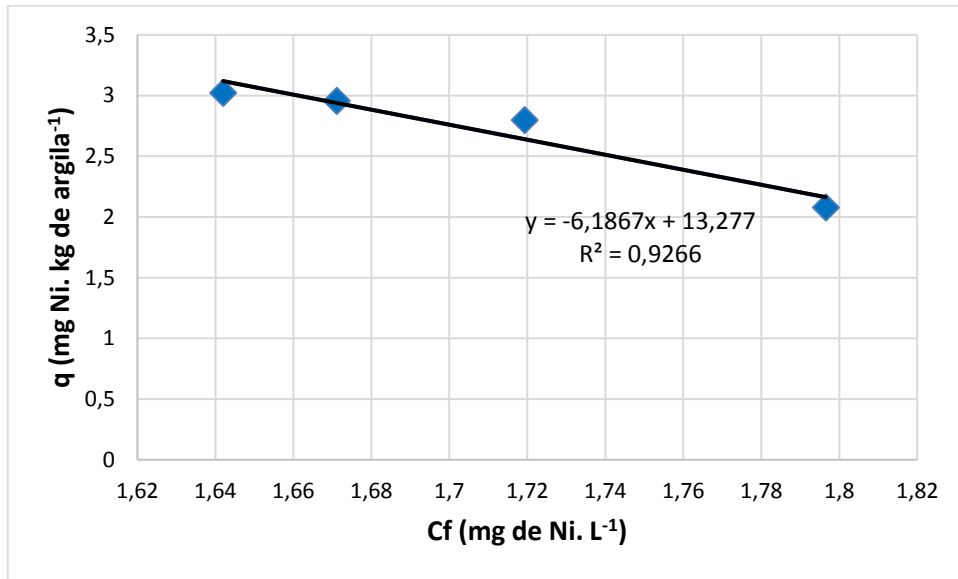
A tabela 21 mostra que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste ( $R^2= 1$ ) aos dados experimentais de níquel e as constantes determinadas  $q_{\max}$  e  $K_{\text{ads}}$  apresentam significância estatística, pois apresentam valores menores que o nível de significância. Já as constantes de Freundlich,  $K_f$  e  $n$ , novamente apresentaram resultados superiores ao nível de significância.

As isotermas de adsorção de níquel para os modelos de Langmuir e Freundlich foram representadas nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

**Figura 31** - Isotermas de Langmuir para o íon  $\text{Ni}^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

**Figura 32** - Isotermas de Freundlich para o íon Ni<sup>2+</sup>

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

As Figuras 31 e 32 corroboram com os resultados apresentados na Tabela 21 e confirmam que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste para o níquel.

A Tabela 22 apresenta os valores dos parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio de adsorção do chumbo.

**Tabela 22** - Dados utilizados para obtenção das isotermas de Langmuir e Freundlich para o íon Pb<sup>2+</sup>

				Langmuir			Freundlich		
	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>f</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	q (mg.kg <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub>	K <sub>ads</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
25 °C	65	2,35	3,1325	0,02	0,0154	1	6,56	0,5478	0,9744
26 °C	65	1,15	3,1925						
27 °C	65	22,6	2,1200						
28 °C	65	23,9	2,0550						

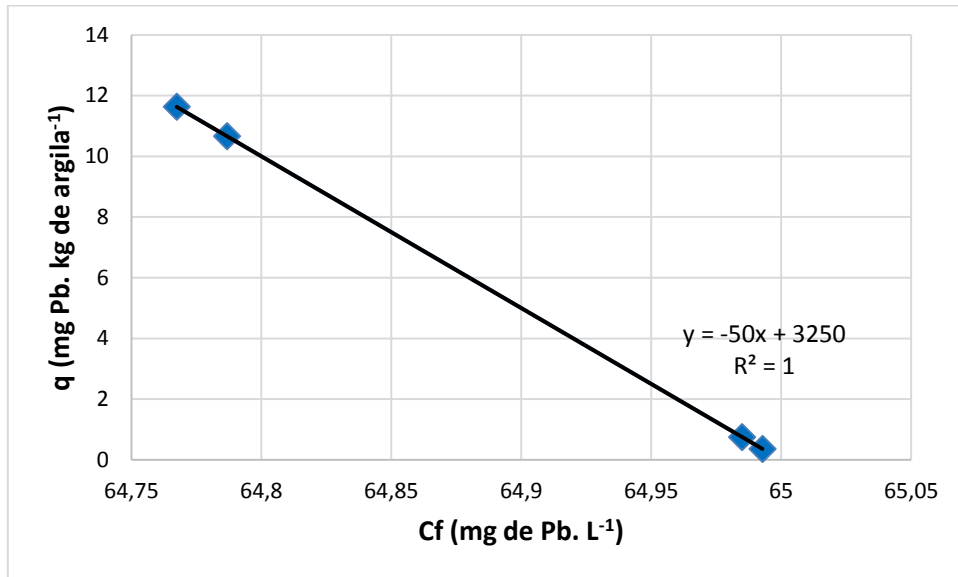
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Resultados análogos aos demais podem ser visualizados na tabela acima que trata dos dados utilizados para a obtenção das isotermas para o chumbo. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste ( $R^2=1$ ) aos dados experimentais e as constantes determinadas  $q_{max}$  e  $K_{ads}$  apresentam significância estatística, pois também apresentaram valores menores que o nível de significância. Já as constantes de Freundlich,  $K_f$  e  $n$ , novamente apresentaram

resultados superiores ao nível de significância, o que indica que estas constantes não possuem significância estatística.

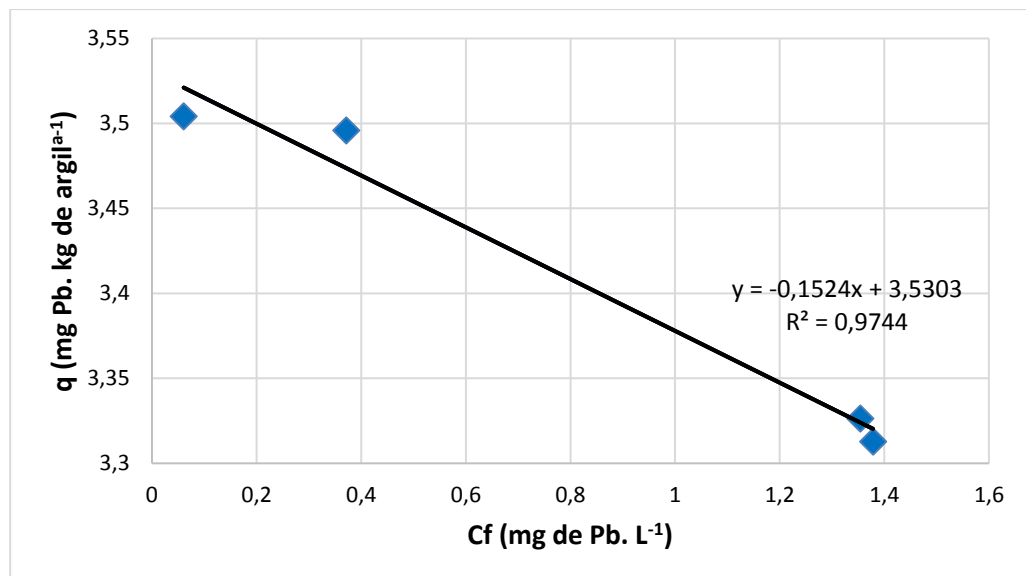
As isotermas de adsorção de chumbo para os modelos de Langmuir e Freundlich foram representadas nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

**Figura 33** - Isotermas de Langmuir para o íon  $Pb^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

**Figura 34** - Isotermas de Freundlich para o íon  $Pb^{2+}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Também para o chumbo o modelo de melhor ajuste foi o de Langmuir (Figuras 33 e 34), confirmando os dados da Tabela 22.

Analisando de forma geral os modelos, as figuras mostram que o modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou-se aos dados experimentais para o bário, cádmio, níquel e chumbo, resultados estes também análogos aos de Amiri et al. (2011), que o modelo que mostrou melhor ajuste para os dados dos experimentos para arsênio foi o modelo de Langmuir.

Além disso, ambas as formas de isotermas foram lineares e de acordo com Colombo (2013), essas formas das isotermas de adsorção dependem da natureza do adsorvato, neste caso, da argila expandida e na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional a concentração dos íons metálicos na solução.

Através do modelo de Langmuir obteve-se uma equação igual para todos os íons analisados, isso deve-se a proximidade dos dados que fornecem essa equação. Em um estudo realizado por Mesquita e Silva (2002), onde os autores estudaram a adsorção competitiva dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , eles também constaram similaridade na equação de Langmuir para ambos os íons e também observaram que a justificativa para tal fato estava na similaridade dos dados de ambos os íons para geração da equação.

## 6.9 SÍNTESE DOS RESULTADOS

A caracterização da argila expandida realizada por MEV e EDS mostrou que a mesma é um material não cristalino e possui uma ampla distribuição de tamanhos de partículas, onde a presença dessas partículas proporcionou uma superfície rugosa e presença de estrutura porosa na argila. Em sua constituição, o silício apresenta-se como mineral principal e os demais óxidos metálicos foram alumínio, ferro, potássio e magnésio.

No Delineamento Composto Central Rotacionado para a solução multielementar os íons de  $\text{Pb}^{2+}$  mostraram os melhores índices de remoção, seguido dos íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ .

O íon  $\text{Ba}^{2+}$  obteve maior índice de remoção no experimento 12 (granulometria #48, concentração de  $6 \text{ mg.L}^{-1}$ , tempo de agitação de 35 min). Logo, para a máxima remoção de bário ocorrem em frações granulométricas menores, em concentração mais baixas e em um tempo médio de contato.

Já para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , a maior remoção ocorreu no experimento 13 (granulometria #48, concentração de  $125 \text{ mg.L}^{-1}$ , tempo de agitação de 35 min). Assim como o bário, o cádmio obteve maior índice de remoção em condições onde a granulometria e tempo de agitação foram menor e médio, respectivamente, porém com uma alta concentração.

Para o íon  $\text{Ni}^{2+}$  a maior remoção ocorreu no experimento 2 (granulometria #75, concentração de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , tempo de agitação de 20 min). Tais dados mostram que o níquel apresentou maior índice de remoção em que ambas as variáveis, quantitativamente eram menores.

Para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  o maior índice de remoção foi no experimento 15 com as variáveis granulometria #100, concentração  $65 \text{ mg.L}^{-1}$ , em um tempo de agitação de 35 minutos. Estes dados indicaram que em menores granulometrias, concentração e tempos médios, houve maior eficiência de remoção.

Os resultados dos experimentos do Delineamento Composto Central Rotacionado para a solução monoelementar mostraram novamente que íons  $\text{Pb}^{2+}$  mostraram os melhores índices de remoção, seguido dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Os resultados também evidenciaram que quando analisados separadamente, os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  obtiveram valores superiores aos do DCCR para a solução multielementar, evidenciando a competitividade dos íons, somado ao fato da presença de óxidos de ferro na constituição química da argila, sendo um dos fatores determinantes para os altos valores de remoção de chumbo nos experimentos.

Em relação as variáveis que influenciaram na remoção dos íons aqui abordados, novamente frações granulométricas menores, permitiu maiores índices de remoção para os íons metálicos  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . A variável tempo foi média para todos os íons metálicos e a concentração, com relação ao tempo, com exceção do bário. Em concentrações mais baixas, houve maior remoção dos íons metálicos níquel e chumbo, já para bário e cádmio os valores máximos de remoção foram em altas concentrações.

No Planejamento Fatorial com duas variáveis para a solução multielementar os maiores índices de remoção foram para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , seguidos dos íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Para os íons bário e cádmio as maiores remoções estão relacionadas as frações granulométricas maiores e tempo de contato menores, já para o níquel foi em uma granulometria mediana, com um tempo superior. Para o íon chumbo, novamente o mesmo esteve relacionado com baixa fração granulométrica, com um tempo de agitação médio.

O Planejamento Fatorial com duas variáveis para a solução monoelementar mostrou que novamente, os maiores índices de remoção foram obtidos para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , seguidos dos íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Com relação as variáveis, novamente frações granulométricas menores influenciaram positivamente na remoção dos íons, já o tempo foi superior para os íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e intermediário para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ .

A remoção dos íons no sistema de batelada se mostrou muito eficiente, onde ambos os íons estudados apresentaram valores de remoção superiores a 90%.

Os experimentos realizados também no reator de leito fixo de fluxo contínuo, apresentou resultados análogos ao anterior, onde com exceção do bário que obteve máxima remoção de 66,67%, os demais íons obtiveram resultados acima de 90%, inclusive os íons cádmio e chumbo alcançaram 100% de remoção.

Com relação aos estudos das isotermas, verificou-se que para todos os íons metálicos, o modelo de Langmuir foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais. Isso se deve ao fato de que o ajuste de  $R^2$  dos dados experimentais para  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  foram baixos, indicando que as constantes  $K_f$  e  $n$  não eram estatisticamente significativas. Já o ajuste de  $R^2$  do modelo de Langmuir foi 1, evidenciando seu melhor ajuste e as constantes determinadas  $q_{max}$  e  $K_{ads}$  apresentaram significância estatística. Outra evidência que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais foram os baixos valores-p, valores estes menores que o nível de significância ( $\alpha=0,05$ ) para todos os íons metálicos.

## 7. CONCLUSÃO

Os experimentos realizados demonstraram as melhores condições para a maximização da remoção dos íons da solução multielementar, em que:

- o bário apresentou maior remoção em uma granulometria de #40 e no tempo de agitação de 36,41 minutos;
- o cádmio a granulometria também foi #40 e no tempo de 35,74 minutos;
- o níquel demonstrou maior remoção na granulometria #32 e 38 minutos para o tempo de agitação;
- a remoção de chumbo mostrou maior eficiência na granulometria #37 com um tempo de agitação de 36,12 minutos.

Já na solução monoelementar, a maximização de remoção dos íons foram:

- o bário na granulometria #50 em um tempo de agitação de 39 minutos;
- o cádmio na granulometria #35 e 29 minutos;
- o níquel na granulometria #35 e tempo de 29,50 minutos;
- o chumbo na granulometria #40 e tempo de 31 minutos.

Em tais condições com as variáveis otimizadas, a remoção de ambos os íons foi superior a 90%. Assim como no sistema de batelada, o reator de leito fixo de fluxo contínuo mostrou-se muito promissor para a adsorção utilizando a argila expandida, onde os experimentos mostraram altos valores de remoção para os íons bário, cádmio, níquel e chumbo, onde inclusive alcançou valores superiores a 90%.

Os altos valores de remoção de chumbo estão associados a composição química da argila expandida, que entre seus constituintes (Alumínio, Ferro, Potássio e Magnésio), se encontra o óxido de ferro que faz com o chumbo interaja com esses pilares e sendo mais competitivo pelos sítios de adsorção. Através da caracterização da argila expandida, pode-se observar também que a mesma é um material amorfo (não cristalino) e que possui uma ampla distribuição de tamanhos de partículas e de estado disformes.

Os dados experimentais de equilíbrio (isotermas de adsorção) para os íons bário, cádmio, níquel e chumbo foram bem representados pelo modelo de adsorção de Langmuir.

Além de sua eficiência, a argila expandida pode ser considerada promissora, quando comparada aos métodos tradicionais utilizados para remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos, devido a sua facilidade de obtenção, baixo custo, não gera subprodutos tóxicos, minimiza a geração de lodo e pode fazer com que os íons metálicos fiquem inertes e posteriormente, dar destino correto aos mesmos, podendo ser reutilizadas após esse processo.

Como proposta futura espera-se avaliar o melhor processo de regeneração da argila expandida após sua utilização, a fim de que a mesma possa ser reutilizada e avaliar também o melhor destino ambientalmente adequado para os íons metálicos potencialmente tóxicos adsorvidos no material adsorvente.



## REFERÊNCIAS

- ABDALLA, F. C. et al. Efeito do cádmio e do glifosato na musculatura de mamangavas. **Revista Ciência, Tecnologia & Ambiente**, v. 3, n. 1, p. 66-72, 2016.
- ABID, I. G.; AYADI, M. T. Competitive adsorption of heavy metal on local and fill clay. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 25–31, 2015.
- AFTAB, K. et al. Comparative efficacy of locally isolated fungal strains for Pb (II) removal and recovery from water. **Chemistry Central Journal**, v. 11, n. 133, 2017.
- 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, n. 1–2, p. 36–59, 2011.
- AKPOMIE, K. G.; DAWODU, F. A.; ADEBOWALE, K. O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low-cost montmorillonite and its desorption potential. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, p. 757-767, 2015.
- ALBUQUERQUE, C. A. M. **Remoção de contaminantes em meio aquoso por leitos de argila expandida**. 2005. 136 f. Dissertação (Mestrado em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos), Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Portugal, 2005.
- ALVARADO, M. D. B.; OLGUÍN, M. T. Surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff to remove barium ( $Ba^{2+}$ ) and fulvic acid from mono- and bi-component aqueous media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 139, n. 3, p. 81-86, 2011.
- ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde de malaquita**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- ALVES, S. C. N. **Dinâmica do níquel em plantas de sorgo e em solo contaminado por diferentes fontes**. 2018. 98 f. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2018.
- AMIN, N.; HUSSAIN, A.; ALAMZEB, S.; BEGUM, S. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with wastewater and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. **Food Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 1515-1523, 2013.
- AMIRI, H. et al. Application of LECA modified with Fenton in arsenite and arsenate removal as an adsorbent. **Desalination**, v. 272, p. 212-217, 2011.

ANTUNES, E. C. E. S. et al. Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **Holos**, v. 3, n. 34, 2018.

ARAÚJO, A. L. P. et al. Adsorção de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em argila calcinada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. **Cerâmica**, v. 59, p. 382-388, 2013.

ARIAS, V. O. et al. Níquel en alimentos y factores influyentes en sus niveles, ingesta, biodisponibilidad y toxicidad: una revision. **CyTA - Journal of Food**, v. 13, n. 1, p. 87-101, 2015.

ARPA, Ç. et al. Heavy metal removal from aquatic systems by northern Anatolian smectites. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 24, p. 209-215, Turkey, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7181: Análise Granulométrica - Método de Ensaio**. Rio de Janeiro, 1984.

BARBOSA, C. D. E. S. **Utilização de zeólita  $NH_4$ -Y como adsorvente de bário em água produzida: estudo cinético e termodinâmico**. 2011. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2011.

BATISTA, T. S. **Estudo de remoção de óleo emulsionado em efluentes sintéticos utilizando a argila**. 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2016.

BEZERRA, J. D. et al. Characterization of heavy metals in a Uranium Ore Region of the State of Pernambuco, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 92, n. 3, p. 270-273, 2014.

BOSCO, S. M. D.; VIGNADO, C.; CARVALHO, W. A. Adsorção de Mn (II) e Cd (II) por argilas in natura e modificadas com pirrolidina ditiocarbamato de amônio. **Geochimica Brasiliensis**, v. 20, n. 3, p. 219-232, 2006.

BOX, G. E., HUNTER, J. S. **Statistics for experiments to design, data analysis and model building**, Nova Iorque, 1978.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.

BRASIL. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 53, de 18 mar. 2005, p. 58-63.

BRASIL. Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 92, de 16 mai. 2011, p. 89.

BUGS, L. C. et al. Uso da biomassa de algas como bioissorvente para remoção de metais pesados: uma revisão. **Revista CIATEC–UPF**, v. 10, n. 1, p. 53-67, 2018.

BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Sorption of Pb (II) onto a mixture of algae waste biomass and anion exchanger resin in a packed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 129, n. 1, p. 374-380, 2013.

CÂMARA, J. G. et al. Adsorção de orgânicos e íons da indústria de petróleo em argila esmectítica sódica. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2016. **Anais eletrônicos...** Campinas, GALOÁ, 2018. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/adsorcao-de-organicos-e-ions-da-industria-de-petroleo-em-argila-esmectitica-sodica>>. Acesso em: 01 jul. 2019.

CARVALHO, C. F. M. **Potencial de macrófitas aquáticas na fitorremediação do bário**. 2016. 70 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical) - Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2016.

CARVALHO, M. S. et al. Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Acta Brasiliensis**, v. 1, n. 3, p. 37-41, 2017.

CASA & CONSTRUÇÃO, 2019. Disponível em: <<https://www.cec.com.br/jardinagem/acessorios-de-jardinagem/argila-expandida-1kg?produto=1162023>>. Acesso em: 11 de set. de 2019.

CASTILLO, N. A. M. Single and competitive adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions onto industrial chili seeds (*Capsicum annuum*) waste. **Sustainable Environment Research**, v. 27, p. 61-69, 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório: Evolução das concentrações de níquel, cádmio, arsênio e chumbo no material particulado na atmosfera de São Paulo (Estação Cerqueira César)**. São Paulo, 2015. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp/>. Acesso em: 26 mar. 2019.

CHEN H. et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 143–153, 2015.

COLOMBO, A. **Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja**. 2013. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

CUPERTINO, M. C. **Distúrbios inflamatórios e minerais, no sistema reprodutor, causados por exposição ao cádmio**. 2016. 96 f. Tese (Doutorado em Biologia Estrutural e Celular), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2016.

DAWODU, F. A.; AKPOMIE, K. G. Simultaneous adsorption of Ni (II) and Mn (II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 2, p. 129-141, 2014.

FERNANDÉZ, Z. H. **Análise de metais pesados em solos de Pernambuco com diferentes atividades antrópicas**. 2017. 93 f. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares), Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PB, 2017.

FERREIRA, A. D. **Fitorremediação de bário em ambiente alagado: alterações eletroquímicas, redução de barita e dinâmica de absorção e translocação em macrófitas**. 2019. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. **Revista EIXO**, Brasília, DF, v. 2, n. 1, p. 39-52, 2013.

FONTÃO, N. C. **Remoção de bário de solução aquosa utilizando algas marinhas como biossorvente**. 2018. 147 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical), Centro Universitário Norte do Espírito Santo - Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2018.

FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 795-804, 2003.

FRANGUELLI, F. P. **Potencial e cinética de adsorção de cromo hexavalente por fibra de coco *in natura* (*Cocos nucifera*)**. 2018. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campinas, Campinas-SP, 2018.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. In: 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química, 2015, Mossoró, RN. **Anais...** Mossoró: Blucher Chemistry Proceedings, v. 3, n. 1, 2015.

GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for waste water treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, 2016.

GONÇALVES, A. C. J.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichorniacrassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, v.31, n.1, p.103-108, 2009.

GONZALEZ, K. R. Toxicologia do Níquel. **Revista Intertox de Toxicologia Risco Ambiental e Sociedade**, v. 9, n. 2, p. 30-54, 2016.

GUIDA, I. I. S.; FALCÃO, S. S. Remoção do Corante Têxtil Violeta Cristal Utilizando Argila Maranhense de Montes Altos Como Adsorvente. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1087-1099, 2018.

HAN, Y.; CAO, X.; OUYANG, X.; SOHI, S. P.; CHEN, J Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanuthullon removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size. **Chemosphere**, v. 145, p. 336-341, 2016.

HAQUE, N. et al. Iron-modified light expanded clay aggregates for the removal of arsenic (V) from ground water. **Microchemical Journal**, v. 88, p. 7-13, 2008.

JERONIMO, G. J. et al. Remoção de cromo por biossólido: tratamento de efluente de curtume. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 730-752, 2019.

KALHORI, E. M. et al. Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified light weight expanded clay aggregate (LECA). **Applied Surface Science**, v. 287, p. 428-442, 2013.

KANAMARLAPUDI, S. L. R. K.; CHINTALPUDI, V. K.; MUDDADA, S. Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater. Biosorption, Jan Derco and Branislav Vrana, **IntechOpen**, p. 70-116, 2018.

KIRA, C. S. **Determinação de valores de referência para chumbo, cádmio, mercúrio e níquel em sangue de crianças e adultos na cidade de São Paulo**. 2014. 223 f. Tese (Doutorado em Medicina Preventiva) - Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

LAREDO, G. C. et al. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 21-32, 2013.

LEBLEBICI, Z.; KAR, M. Heavy metals accumulation in vegetables irrigated with different water sources and their human daily intake in Nevsehir. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 20, n. 2, p. 401-415, 2018.

LIMA, D. P. **Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do Rio Cassiporé, Estado do Amapá, Amazônia, Brasil**. 2013. 147 f. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Tropical), Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2013.

LUEVANO, J.; DAMODARAN, C. A review of molecular events of cadmium-induced carcinogenesis. **Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology**, v. 33, n. 3, p. 183-194, 2014.

LUKMAN, S. et al. Adsorption and desorption of heavy metals onto natural clay material: Influence of initial pH. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 1-15, 2013.

MAGALHÃES, G. C. et al. Metais potencialmente tóxicos em rios a montante do Pantanal Norte. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 4, Taubaté, 2016.

MAIA, F. F. **Elementos traços em sedimentos e qualidade da água de rios afetados pelo rompimento da Barragem de Fundão, em Mariana, MG**. 2017. 57 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2017.

MARQUES, S. M. **Análise espacial e temporal de parâmetros de qualidade das águas do aquífero Bauru de 2010 a 2012**. 2018. 92 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP, Ilha Solteira, 2018.

MATOS, H. L. S. **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb<sup>2+</sup>**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

MESQUITA, M. E.; SILVA, J. M. V. Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu–Zn competitive adsorption. **Geoderma**, v. 106, n. 4, p. 219-234, Portugal, 2002.

MORAVIA, W. G. et al. Caracterização microestrutural da argila expandida para aplicação como agregado em concreto estrutural leve. **Cerâmica**, v. 52, n. 322, p. 193-199, 2006

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOTA, D. L. F.; SEOLATO, A. A.; FILHO, C. J. S. Remoção de chumbo, cádmio e cromo de soluções aquosas por meio de casca de Pequi – modelagem por meio de isothermas de adsorção. **XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2012, Búzios, RJ.

NAIR, A. R. et al. Cadmium-Induced Pathologies: Where Is the Oxidative Balance Lost (or Not)? **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, p. 6116-6143, 2013.

NASCIMENTO, B. L. M. et al. Comportamento e avaliação de metais potencialmente tóxicos (Cu (II), Cr (III), Pb (II) e Fe (III)) em águas superficiais dos Riachos Capivara e Bacuri Imperatriz - MA, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 369-378, 2015.

NKANSAH, M. A. et al. The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217, p. 360-365, 2012.

OLIVEIRA, A.; SILVA, N. Determinação da concentração de metais em águas do córrego Barbado, Cuiabá-MT. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 2, n. 1, p. 47-63, 2013.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 251 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , em solução**. 2000. 176 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S. Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado. **Holos**, v. 8, n. 32, 2018.

PERILLI, T. A. G. et al. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês. **Holos**, ano 30, v. 3, 2014.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Comportamento sortivo, individual e competitivo de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 31, p. 819-826, 2007.

PINHEIRO, D. L. J.; AMARANTE, G. W. Recentes avanços em reações orgânicas catalisadas por níquel. **Química Nova**, v. 41, n. 9, p. 1033-1054, 2018.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

REDDY, P.M., VERMA, P., SUBRAHMANYAM, C. Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 500-508, 2016.

RIBEIRO, E. V. et al. Metais pesados e qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora-MG: Índice de contaminação. **Geonomos**, CPMT-

Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, v. 20, n. 1, p. 49-63, 2012.

RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.11, n.1, p.21-26, 2006.

SALES, P. B. P. **Desenvolvimento de adsorventes para remoção de benzotiofeno**. 2015. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SANTANA, P. M. A. **Uso da *Moringa oleifera Lam.* como bioissorvente do cádmio em águas**. 2017. 62 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais), Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2017.

SANTIS, B. C. **Agregado leve de argila calcinada para uso em concreto estrutural: viabilidade da cerâmica vermelha do Estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SANTOS, M. S. et al. Análise da concentração e distribuição de metais pesados na água do rio das Velhas entre a cidade de Várzea da Palma e o distrito de Barra do Guaicuí-MG. **Revista Cerrados**, Montes Claros-MG, v. 16, n. 1, p. 130-158, 2018.

SHARIFNIA, S. et al. Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA). **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. 342-351, 2016.

SHOJAEIMEHR, T. et al. A modeling study by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption optimization using light expended clay aggregate (LECA). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 870-880, 2014.

SILVA, A. P. O. et al. Preparação de argilo minerais organofilizados com quitosana. **Perspectiva, Erechim**, v. 37, n. 139, p. 47-55, 2013.

SILVA, C. F. P. M. **Adsorção de compostos nitrogenados em gas óleo e remoção de nitrogênio de frações pesadas de petróleo**. 2016. 145 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SILVA, F. C. M. **Avaliação da capacidade reativa de solos residuais destinados à infiltração de águas residuais tratadas**. 2015. 490 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 2015.



SILVA, J. V. N. **Remoção de metais pesados (Cd, Pb, Zn) utilizando como adsorventes argilas nacionais: Chocobofe e Chocolate B**. 2015. 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) –Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2015.

SILVA, L. S. et al. Heavy metal contents in Latosols cultivated with vegetable crops. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 46, n. 4, p. 391-400, 2016.

SILVA, L. S. et al. Heavy metals in waters used for human consumption and crop irrigation. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 13, n. 4, 2018.

SILVA, W. M. et al. Análise de adsorventes naturais empregados na remoção de metais pesados para o tratamento de efluentes. Workshop Internacional sobre água no Semiárido Brasileiro, 3., 2017, Campina Grande, PB. **Anais...** Campina Grande: WIASB, Editora Realize, 2017.

SOUSA, A. K. F. et al. Remoção de cádmio e zinco proveniente de efluentes sintéticos: influência do adsorvente. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 12., 2018, Gramado, RS. **Anais...** Gramado: EBA, 2018.

SOUZA, A. K. R.; MORASSUTI, C. Y.; DEUS, W. B. Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. **Acta Biomedica Brasiliensis**, v. 9, n. 3, 2018.

SOUZA, E. F.; NOBREGA, M. A. S.; PONTES, M. S. Musgos como bioindicadores de metais pesados no ambiente. **Acta Brasiliensis**, v. 8, n. 2, p. 13-22, 2017.

SOUZA, L. C. **Teores naturais de Arsênio, Bário, Cádmio e Níquel para solos do estado de Santa Catarina**. 2015. 147 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo), Centro de Ciências Agroveterinárias - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2015.

SOUZA, V.; KONRAD, O.; JUNIOR, A. C. G. Contaminação por chumbo, riscos, limites legais e alternativas de remediação. **Veredas do Direito**, Belo Horizonte, v. 13, n. 25, p. 249-276, 2016.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Antagonistic competitive equilibrium modeling for the adsorption of ternary metal ions mixtures onto bagasse fly ash. **Industrial & Engineer, Chemistry Research**, v. 47, p. 3129-3137, 2008.

STOFELA, S. K. F. **Remoção de compostos BTX em argila organofílica por adsorção em fase líquida**. 2014. 195 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

TIRELI, A. A. **Preparação de novos materiais a base de argila natural para aplicação como adsorventes na remediação ambiental**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

TOVAR, C. T. et al. Dynamic process for biosorption of cadmium in aqueous solution using column packed with lignocellulosic material. **International Journal of ChemTech Research**, Coden (USA), v. 11 n. 5, p. 96-104, 2018.

TOWESSEND, V. J. **Remoção de níquel e cobalto em meios aquosos: estudo comparativo do processo de biossorção/flotação com *Rhodococcus erythropolis* e biossorção em casca de banana modificada**. 2017. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos), Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2017.

VALONES, G. et al. Remoção de ferro em sistemas e subsistemas de distribuição de água potável em um estado do Nordeste, Brasil. **Revista GEAMA**, v. 4, n. 4, p. 14-19, 2018.

WESTRUP, J. L. et al. Sorption and desorption of Cd (II) at the clay particle-water interface and its relevance to the distribution of metal ions in natural systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 982-987, 2005.

YAGHI, N.; HARTIKAINEN, H. Effect of oxide coatings, pH and competing anion on the sorption of arsenic species onto Light Expanded Clay Aggregates (LECA's). **Environmental Technology & Innovation**, v. 9, p. 30-37, 2018.

YAGUB, M. T. et al. Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA) **Advances in Colloid and Interface Science**, 209, p. 172-184, 2014.

ZULIANI, D. Q. et al. Elementos-traço em águas, sedimentos e solos da Bacia do Rio das Mortes, Minas Gerais. **Holos**, ano 33, v. 4, 2017.