



CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO ENGENHARIA QUÍMICA



TAMIRES DA SILVA SANTOS

**UTILIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COMO ADSORVENTE PARA A
REMOÇÃO DE NÍQUEL EM EFLUENTE INDUSTRIAL SINTÉTICO**

JOÃO PESSOA - PB

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO ENGENHARIA QUÍMICA

TAMIRES DA SILVA SANTOS

**UTILIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COMO ADSORVENTE PARA A
REMOÇÃO DE NÍQUEL EM EFLUENTE INDUSTRIAL SINTÉTICO**

Trabalho Final de Curso apresentado à Universidade Federal da Paraíba, como requisito do Programa de Graduação em Engenharia Química para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi

JOÃO PESSOA - PB

2020

TAMIRES DA SILVA SANTOS

**UTILIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COMO ADSORVENTE PARA A
REMOÇÃO DE NÍQUEL EM EFLUENTE INDUSTRIAL SINTÉTICO**

Trabalho Final de Curso apresentado à Universidade Federal da Paraíba como requisito
necessário para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi (UFPB/CT/DEQ)
(Orientador)

Prof. Dr. Franklin Pessoa Aguiar (UFPB/CT/DEQ)
(Primeiro Avaliador)

Eng^a. Iasmyn Irenny de Souza Costa (UFPB/CT/DEQ)
(Segunda Avaliadora)

Dedico este trabalho a Deus, por me
permitir realizar o último pedido do meu pai.

À minha mãe, por todo o apoio e motivação.

À minha irmã, por sua amizade.

E por fim ao meu pai, minha inspiração
durante essa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças e sabedoria para trilhar esta jornada. Por ter colocado pessoas incríveis em meu caminho e por todas as oportunidades que tive nos últimos anos.

Agradeço à minha família. Obrigada por todo incentivo e encorajamento que recebi. Em especial agradeço a minha mãe, sem ela nada disso teria sido possível. Seu apoio, sua garra e seu amor foram minhas fortalezas.

Agradeço a minha irmã por sua amizade e por sempre acreditar em mim.

Agradeço ao meu pai (*in memoriam*), meu maior incentivador a seguir meus sonhos e por ter sido inspiração a nunca desistir. Conseguimos!

Agradeço os meus avós, em especial a minha avó Da Guia, por ser a base e suporte da família.

Agradeço às minhas tias Margarida e Donvina, pelo apoio e preocupação em todos esses anos.

Agradeço ao professor Genaro, pela oportunidade de estudo, pelo incentivo e compreensão. Obrigada por ceder o Laboratório de Fenômenos do Transporte para realização do estudo.

Agradeço aos laboratórios parceiros – Laboratório de Biotecnologia (LABIO), Laboratório de Combustíveis (LACOM) e Laboratório de Carvão Ativado.

Agradeço a todos meus amigos pelo incentivo e suporte. Em especial, agradeço aos meus amigos Caio e Bruna, por serem ponto de apoio e companhia e ao grupo G8, por serem sinônimo de lar e por todo amor que tenho em vocês.

Agradeço a Wesley pelo incentivo que me deu na reta final desta jornada.

Agradeço aos meus amigos de curso, por compartilharmos esta árdua jornada com parceria, respeito e amizade.

Agradeço ao meu amigo de curso Anderson, pela ajuda e parceria na realização do projeto de iniciação científica que foi base para este trabalho.

Agradeço à Empresa Junior de Engenharia Química – PROJEQ, pelo conhecimento adquirido e os amigos conquistados.

“Não se preocupem com nada, mas em todas as orações peçam a Deus o que vocês precisam e orem sempre com o coração agradecido.”

(Filipenses 4:6)

RESUMO

O crescente desenvolvimento das indústrias nos últimos anos tem ocasionado graves danos ambientais. Um dos principais processos industriais que geram efluentes com a presença de íons é a galvanoplastia. Os métodos para tratamento de efluentes industriais mais utilizados envolvem processos físicos ou químicos, uma opção para este processo é a utilização das argilas, que contêm alta capacidade de operação e obtenção de efluentes de alta qualidade. Os recentes estudos referentes a utilização da argila nos processos de adsorção se devem as favoráveis propriedades intrínsecas do material: grande área superficial específica, excelente estabilidade física, baixo custo e boa facilidade de troca iônica. O objetivo do trabalho é realizar a caracterização da argila bentonita *in natura* PMT-3 através de técnicas de: difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), determinar as melhores condições de adsorção do nitrato de níquel pela argila bentonita e realizar o estudo das isothermas de adsorção. O experimento foi realizado através da metodologia de planejamento fatorial $2^2 + 3$ pontos centrais (variáveis de estudo: concentração do níquel (80, 130 e 180 mg/L) e pH (4, 6, 8). Utilizou-se o software *Statistica 7.0* para analisar os dados e desenvolver o modelo estatístico. A isoterma de adsorção, a temperatura ambiente, apresentou curva semelhante ao tipo II apresentada por BET, sendo o modelo mais comum nos processos de adsorção. O melhor modelo que representou o processo foi o de Freundlich com valor de R^2 0,9725 e valor de n de 2,59 indicando processo de adsorção favorável. De acordo com o estudo, a argila bentonita apresenta eficiência na remoção do teor de níquel nos efluentes industriais, sendo uma alternativa para este tratamento.

Palavras chaves: Adsorção, adsorventes, remoção, planejamento experimental, efluente, argila, isoterma.

ABSTRACT

The growing development of industries in recent years has caused serious environmental damage. One of the main industrial processes has generated effluents with the presence of ions is electroplating. The most used methods for the treatment of industrial effluents involve physical or chemical processes, an option for this process is the use of clays, which contain high operating capacity and obtain high quality effluents. Recent studies regarding the use of clay in the adsorption processes are due to the favorable intrinsic properties of the material: large specific surface area, excellent physical stability, low cost and good facility of ion exchange. The objective of the monography is to characterize the natural bentonite clay PMT-3 using techniques such as: x-ray diffraction (DRX) and infrared absorption spectroscopy (FT-IR), to determine the best adsorption conditions for the nickel nitrate by bentonite clay and carry out the study of adsorption isotherms. The experiment was carried out using the factorial design methodology $2^2 + 3$ central points (study variables: nickel concentration (80, 130 and 180 mg / L) and pH (4, 6, 8)). The software *Statistica 7.0* was used to analyze the data and develop the statistical model. The adsorption isotherm, at room temperature, presented a curve similar to the type II presented by BET, being the most common model in the adsorption processes. The best model that represented the process was Freundlich's with an R^2 value of 0.9725 and an n value of 2.59, indicating a favorable adsorption process. According to the study, bentonite clay is efficient in removing the nickel content in industrial effluents, being an alternative for this treatment.

Keywords: adsorption, adsorbents, removal, experimental design, effluent, clay, isotherm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo industrial de galvanoplastia	15
Figura 2 – Medidas de produção mais limpa nas indústrias de galvanoplastia.....	18
Figura 3 – Estrutura cristalina do níquel	20
Figura 4 – Esquema de troca de cátions em argilas bentonitas	22
Figura 5 – Orientações das estruturas das argilas organolíficas	23
Figura 6 – Classificações das isotermas I a VI.....	25
Figura 7 – Difrátogramas da argila natural (PMT-3) - DRX.....	34
Figura 8 – Espectro da região infravermelho da argila <i>in natura</i> - DRX.....	35
Figura 9 – Diagrama de Pareto para o percentual de remoção de níquel em efluente sintético utilizando argila.	38
Figura 10 – Superfície de resposta para remoção do níquel em efluente sintético utilizando argila variando concentração e pH.	39
Figura 11 – Isoterma de adsorção obtida através do estudo da remoção do níquel utilizando argila bentonita	41
Figura 12 – Isoterma de Langmuir obtida através do estudo da remoção do níquel utilizando argila bentonita	41
Figura 13 – Isoterma de Freundlich obtida através do estudo da remoção do níquel utilizando argila bentonita	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do níquel (II)	20
Tabela 2 – Relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção.....	27
Tabela 3 – Fatores e níveis para o planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais	29
Tabela 4 – Planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais	29
Tabela 5 – Resultados finais para a %Rem e Q_{eq} de cada ensaio do planejamento fatorial. ..	36
Tabela 6 – Cálculo dos efeitos para o percentual de remoção do níquel em efluente sintético utilizando argila.	37
Tabela 7 – Cálculo para o efeito da ANOVA.....	37
Tabela 8 – Resultados do estudo da isoterma.....	40
Tabela 9 – Parâmetros determinados para os modelos de isotermas de adsorção.....	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Objetivos.....	13
1.1.1	Objetivo geral	13
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Galvanoplastia.....	14
2.2	Impactos ambientais.....	16
2.3	Metais pesados	18
2.3.1	Níquel	19
2.4	Argila Bentonita.....	21
2.5	Adsorção	23
2.5.1	Isotermas de adsorção.....	25
3	METODOLOGIA.....	28
3.1	Planejamento experimental.....	29
3.2	Preparação e caracterização do adsorvente	30
3.2.1	Difração de raios-X (DRX)	30
3.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	31
3.3	Preparação das soluções de níquel.....	31
3.4	Ensaio de adsorção	31
3.5	Percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção no equilíbrio (Q_{eq}).....	32
3.6	Isotermas de adsorção	32
4	RESULTADOS	33
4.1	Preparação e caracterização do adsorvente.....	33
4.1.1	Difração de raios-X (DRX)	33
4.1.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	34
4.2	Planejamento experimental.....	36
4.2.1	Efeito de fatores.....	36
4.2.2	Superfície de resposta para a %Rem e Q_{eq} de níquel em argila bentonita	38
4.3	Estudo de isotermas de adsorção	40
5	CONCLUSÕES	43
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento das indústrias nos últimos anos tem ocasionado graves danos ambientais. Diante disto, há uma preocupação em estudar meios para manter a preservação dos recursos naturais e diminuir o impacto que a indústria causa ao meio ambiente, visando manter a eficiência na produção aliada a baixos custos.

Os principais problemas ambientais ocasionados pelos processos industriais estão fortemente atrelados a poluição química, ocasionada principalmente pela presença de metais pesados nos resíduos industriais. Os metais pesados são elementos químicos que possuem peso específico superior a 5g/cm^3 e podem ser encontrados naturalmente em poucas partes por milhão (ppm) na natureza. Contêm alta toxicidade que afetam diretamente o corpo humano de forma aguda ou crônica e podem ser tratados de diversas maneiras.

Um dos principais processos industriais que geram efluentes com a presença de íons é a galvanoplastia. Processo industrial no qual utiliza a eletrólise para cobrir uma peça metálica com outro metal, com o objetivo de evitar o contato direto com o ar e umidade a fim de proteger essa peça da corrosão, oxidação, aumentar a durabilidade, resistência e condutividade elétrica e térmica do metal (MAURIN, 1996; PANOSSIAN, 1993). Os principais tipos de galvanoplastia são cromagem, prateação, douração, niquelagem, zincagem e cadmeação.

O processo mais comum da galvanoplastia consiste no posicionamento do objeto de metal a ser recoberto no cátodo e do material inerte no ânodo, utilizando uma solução saturada formada por água e sal contendo o metal para recobrir ou lavar o outro objeto metálico. Geralmente as lavagens utilizam um metal mais pesado para cobrir o metal menos pesado.

Durante as lavagens que são realizadas na deposição, os efluentes são contaminados com metais pesados. Estes efluentes são fortemente prejudiciais aos seres humanos, ecossistemas aquáticos e terrestres, tendo em vista que se não houver o tratamento adequado, os metais pesados podem ser descartados de forma irregular podendo contaminar as fontes de água doce utilizadas no abastecimento das residências e causar riscos à saúde das populações.

Os métodos para tratamento de efluentes industriais mais utilizados envolvem processos físicos ou químicos, como oxidação, troca iônica, adsorção por carvão ativado,

separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos, fotoquímicos, neutralização/precipitação química, etc. (POLPRASERT, 2005; MOHAN, 2008).

Dentre estes, o principal método utilizado para o tratamento de metais pesados em efluentes é o da precipitação química, devido ao seu alto poder de remoção e baixa complexidade de execução, entretanto, os limites estabelecidos pela legislação são restritos e este processo geralmente não é favorável a indústrias pequenas, devido à grande quantidade de produtos utilizados.

Como alternativa, um excelente método para remoção desses metais pesados dos resíduos gerados é a adsorção. A adsorção é um processo de acumulação e concentração seletiva de constituintes contidos em um fluido sobre superfícies sólidas. O material sobre o qual ocorre a adsorção é denominado adsorvente e a substância adsorvida é denominada adsorbato. Existem dois tipos de adsorção: química e física.

Uma opção para este processo é a utilização das argilas, que contêm alta capacidade de operação e obtenção de efluentes de alta qualidade. As argilas são compostas por partículas cristalinas extremamente pequenas formadas por minerais, sua composição é basicamente formada por silicatos hidratados de alumínio e ferro contendo alguns elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Utilizadas principalmente nas indústrias químicas, de petróleo, borracha, cerâmica e agrícola. Os recentes estudos referentes a utilização da argila nos processos de adsorção se devem as favoráveis propriedades intrínsecas do material: grande área superficial específica, excelente estabilidade física, baixo custo e boa facilidade de troca iônica (SANTOS et al, 2002).

1.1 Objetivos

Neste tópico serão descritos os objetivos gerais e específicos deste trabalho de conclusão de curso.

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho é realizar um estudo sobre um método de remoção de metal pesado dos efluentes industriais utilizando argilas visando reduzir os impactos ambientais, para isto, será analisado a capacidade de remoção do Níquel II utilizando argila

bentonita *in natura* PMT-3 em soluções semelhantes aos efluentes dos processos de galvanoplastia em banho finito.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar caracterização da argila bentonita *in natura* PMT-3 através de técnicas de: difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).
- Determinar as melhores condições de adsorção do nitrato de níquel pela argila bentonita através da metodologia de planejamento fatorial $2^2 + 3$ pontos centrais (variáveis de estudo: concentração do níquel e pH);
- Realizar o estudo das isotermas de adsorção para verificar a interação do adsorvente com o adsorbato e classificar o modelo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Um dos grandes problemas do mundo moderno é a poluição de águas superficiais proveniente, na maioria das vezes, do descarte inadequado de resíduos industriais e agrícolas. (KRISHNA et al, 2009).

Dentre os principais poluentes encontrados nestes resíduos, os metais na forma de íons metálicos dissolvidos em água se afiguram como extremamente nocivos ao ambiente e são uma das grandes preocupações dos órgãos de proteção ambiental (HUSDON et el, 1999).

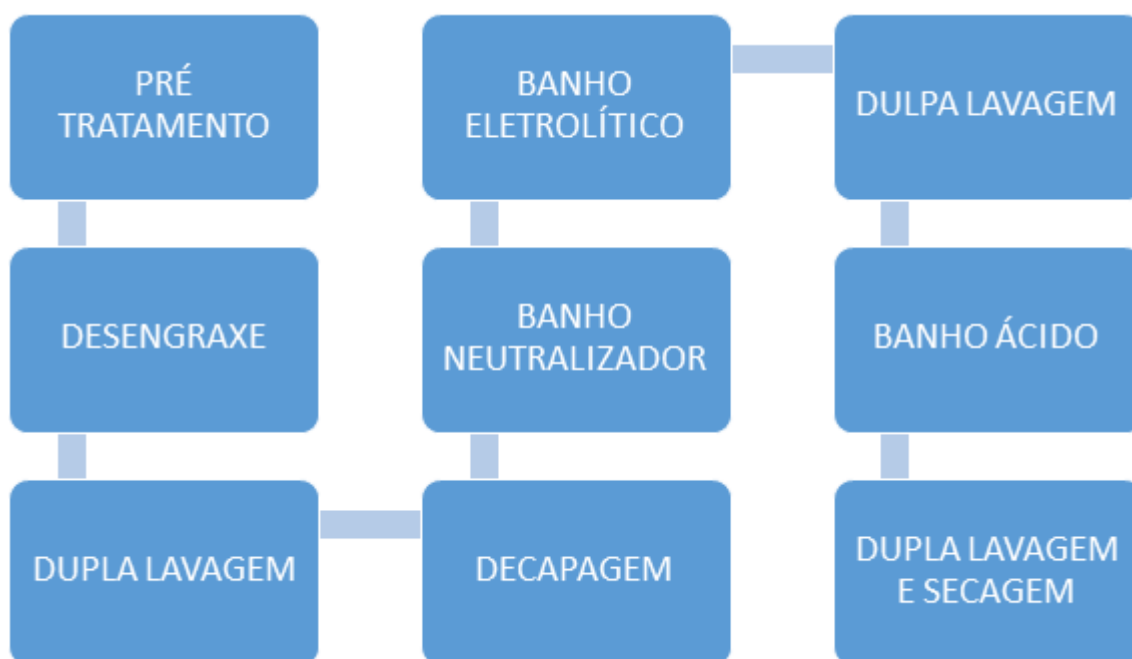
2.1 Galvanoplastia

A galvanoplastia é um processo muito utilizado pelas indústrias de peças automotivas, motores em geral, equipamentos industriais (cilos, reatores, tubulações, etc) com o objetivo de, conforme BSTSA (2004), prevenir da corrosão, aumentar a dureza e a condutividade das superfícies, além de tornar a aparência mais atrativa. Os processos de recobrimento também melhoram a aderência das superfícies para o recebimento de outros revestimentos, como a fosfotização e a pintura (MAURIN, 1996; PANOSSIAN, 1993). Desta forma, este processo é utilizado afim de reduzir os prejuízos causados com as paradas de linhas para realizações de manutenções ou correções nos equipamentos devido ao desgaste do processo.

O processo galvânico consiste na deposição de uma fina camada metálica sobre uma superfície, geralmente metálica, por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de uma solução diluída do sal do metal correspondente, a fim de conferir um efeito decorativo e/ou maior proteção superficial (BERNARDES *et al*, 2000; SCHELENSINGER e PAUNOVIC, 2000; BSTSA, 2004). É utilizado para revestir superfícies de peças industriais metálicas com outros metais, em geral mais nobres.

A figura a seguir mostra as etapas o processo de galvanoplastia de modo simplificado, de acordo com PONTE (2002):

Figura 1 – Fluxograma do processo industrial de galvanoplastia



Fonte: A autora, 2020.

O processo se dá nas seguintes etapas:

- **Pré-tratamento:** É realizado a limpeza da peça utilizando escovas de aço. Em seguida, a peça é polida para que a superfície seja fechada.
- **Desengraxe:** A peça é inserida em uma solução alcalina para retirar as impurezas.
- **Dupla lavagem:** É realizada a dupla lavagem na peça com o objetivo de retirar a solução alcalina utilizada no desengraxe. Nesta etapa a peça já está limpa, lisa e sem engastes.

- **Decapagem:** Nesta etapa é realizada a remoção da ferrugem através da imersão da peça em solução ácida para retirada da camada de óxidos.
- **Banho neutralizador:** A peça é inserida em uma solução neutralizadora para restaurar o pH. Esta é a última etapa da preparação da peça para o processo de galvanização.
- **Banho eletrolítico:** A peça passa pelo banho eletrolítico no qual ocorre a deposição do metal pesado (pode ser níquel, cobre, cromo, zinco, ouro). Esta é a etapa de galvanização.
- **Dupla lavagem:** Em seguida a peça passa novamente por uma dupla lavagem para retirar o excesso do material depositante.
- **Banho ácido:** Esta etapa do processo consiste em um banho utilizando solução ácida para aumentar a resistência à oxidação.
- **Dupla lavagem e secagem:** Por fim, é realizado a dupla lavagem da peça para retirar quaisquer impurezas indesejáveis que permaneça depositadas na peça e a peça é colocada para secar.

Como visto acima, o processo de galvanoplastia utiliza uma quantidade abundante de água para as lavagens nas etapas do processo. Esses efluentes arrastam os metais pesados que não foram depositados na peça metálica e ficam contaminados. Desta forma, faz-se necessário realizar o tratamento do efluente para a remoção dos metais pesados e então ser descartado corretamente.

2.2 Impactos ambientais

As indústrias no geral causam muitos impactos ambientais por diversos motivos, sejam eles extração de matérias-primas, emissão de poluentes, descarte de resíduos ou efluentes contaminados, entre outros. No ramo da galvanoplastia não é diferente, este processo é considerado de alto impacto ambiental devido a toxicidade de suas matérias-primas e dos resíduos gerados no processo.

A exploração indiscriminada dos recursos naturais, ignorando a esgotabilidade e o impacto, destrói o meio ambiente, deixando para a sociedade um problema a ser remediado (MACEDO *et al*, 2003). Diante os impactos gerados ao longo dos anos, após a revolução industrial, iniciou-se uma fase de regulamentação industrial nos países desenvolvidos. No Brasil, a grande fase de regulamentação ambiental iniciou na década de 80, após a

promulgação da Lei 6938, que dispõe sobre a política nacional do meio ambiente (SOUZA, 2003).

Diante este cenário muitas empresas viram a necessidade de se adequar as normas exigidas pela lei, entretanto o baixo investimento ambiental devido a competitividade do mercado ainda não era suficiente e entre o ramo era forte a crença de que a regulamentação ambiental trazia apenas custos. Assim, novos padrões de proteção ambiental foram criados e as normas da ISO 14000 foram um marco no avanço da qualidade industrial. A legislação proporciona a criação de uma nova cultura empresarial pela educação ambiental, reduzindo e evitando multas decorrentes da poluição, bem como reduzindo os custos com seguros e os riscos de indenização a terceiros (CARLOS *et al*, 2003).

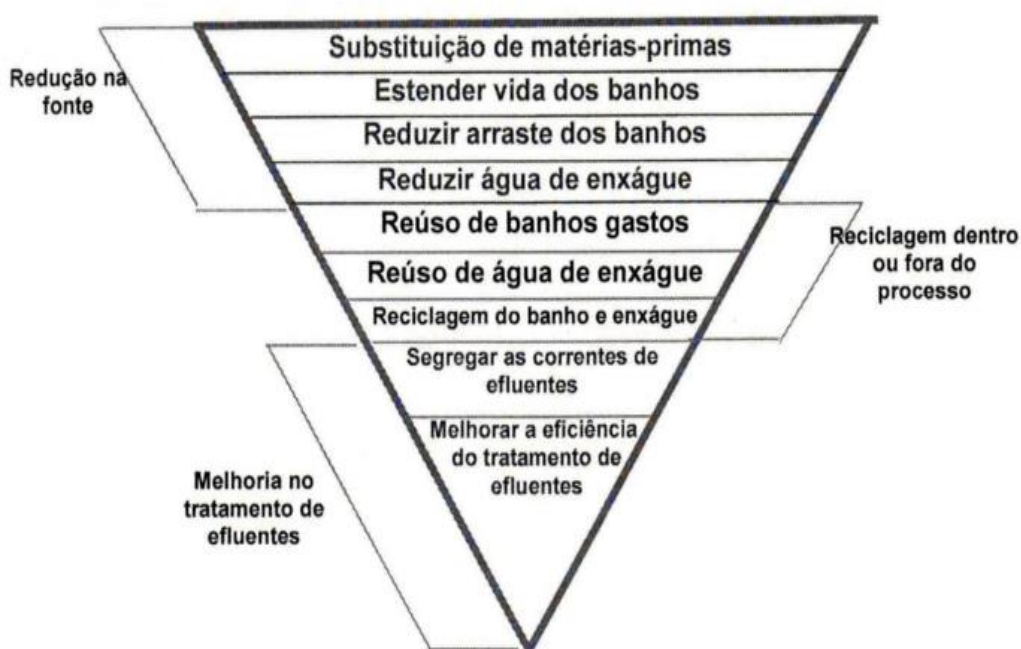
Segundo SANTOS *et al* (2005), há muito tempo a atividade de galvanoplastia é considerada crítica ambientalmente. Isso deve-se ao grande volume de água e dos produtos químicos utilizados no processo, sendo estes resíduos extremamente venenosos. É destacado abaixo os principais riscos da indústria galvânica:

- **Consumo de água e geração de efluentes:** Quanto maior o consumo de água maior será a geração de efluentes contaminados que precisarão passar por tratamento para ser descartado posteriormente. A água é utilizada em todas as etapas do processo, além disso todas as soluções de eletrólitos utilizadas são em solução aquosa.
- **Emissões atmosféricas:** As emissões incluem vapores ácidos ou com cianetos, partículas metálicas ou pó do processo e névoas de aerossol. Estes gases podem conter compostos orgânicos voláteis que causam problemas de saúde da população próxima a indústria e dos colaboradores que manuseiam os efluentes.
- **Resíduos sólidos:** Os resíduos incluem lodo de tratamento composto por sais metálicos, produtos rejeitos e pó de polimento. Em razão dos metais presentes no lodo este composto é considerado classe I – Perigoso (ABNT NBR 10004, 2004) e é o principal problema da atividade.
- **Metais:** Além dos resíduos de metais que não são depositados nas peças metálicas e saem no efluente durante as lavagens, há grande quantidade de metal presente no lodo em forma de sais que não são destruídos no processo. Em específico, o níquel quando descartado de maneira incorreta pode atingir águas subterrâneas, impedir o crescimento de algas e prejudicar as plantas.

- **Ácidos e Alcalis:** Vazamentos ou derramamentos destas soluções sem neutralização podem causar muitos prejuízos a empresa (financeiros e fiscais).

Diante do exposto, foi possível perceber que os motivos pelo qual a indústria da galvanoplastia é considerada atividade crítica ambientalmente. Segundo SANTOS *et al* (2005), as Medidas de Proteção Mais Limpa são uma alternativa para a indústria de galvanoplastia reduzir a toxicidade causada pelas matérias-primas e reduzir os impactos ambientais. Na Figura 2 abaixo as medidas citadas pelo autor estão expostas em ordem decrescente em relação à ordem de importância para produção mais limpa.

Figura 2 – Medidas de produção mais limpa nas indústrias de galvanoplastia



Fonte: SANTOS *et al*, 2005.

2.3 Metais pesados

Os metais pesados podem ser definidos, segundo DUFFUS (2002), de acordo com os seguintes critérios:

- Massa específica elevada (entre 3,5g/cm³ e 7g/cm³);
- Massa atômica elevada (referência é o sódio – 23g/mol);
- Número atômico elevado (referência é o cálcio – 20);
- Capacidade de formar sais, que em meio aquoso dissolvem-se e colore a água;

- Capacidade de formar sulfetos e hidróxidos insolúveis em água;
- Fácil absorção no organismo;
- Alta capacidade de reagir com outras substâncias químicas;
- Possuem propriedades toxicológicas;
- Não podem ser sintetizados nem destruídos pela ação do homem.

Os metais pesados podem ser encontrados na água, no solo e em minérios. Os principais metais pesados são: mercúrio, chumbo, cromo, níquel, cádmio, arsênio e manganês.

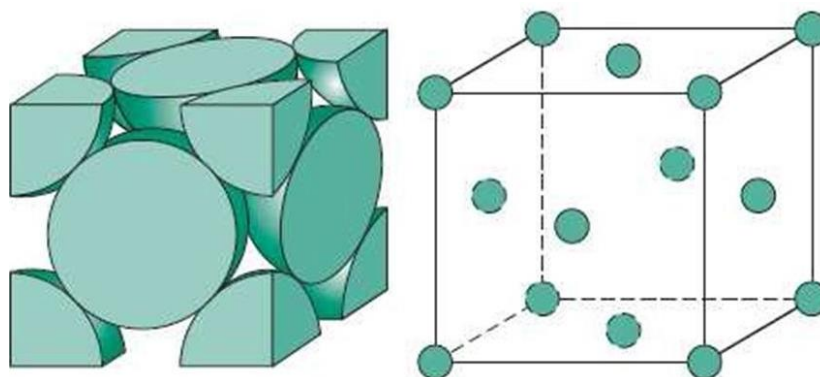
A principal fonte de contaminação do meio ambiente é a indústria, que descarta seus efluentes ricos em metais pesados nos cursos de água dos rios, efluente gerado nas linhas de produção das empresas de metalúrgica, de plásticos de PVC, entre outras. Outro meio de contaminação de grande impacto é o lixo urbano que ao ser incinerado gera fumaça rica em mercúrio, cádmio e chumbo.

É importante ressaltar que o descarte incorreto destes metais no meio ambiente pode levar a contaminação dos peixes dos quais nos alimentamos e de diversos tipos de alimentos que utilizem a água dos rios para irrigação. Nos corpos humanos a contaminação por metais pesado pode levar a vários problemas de saúde como paralisia de órgãos e câncer. Isso acontece a alta capacidade que os metais pesados tem de atrair as enzimas e proteínas presente no organismo humano, impedindo seu funcionamento.

2.3.1 Níquel

O níquel é um metal de transição que a temperatura ambiente se encontra no estado sólido de coloração branco-prateada, é considerado um bom condutor de eletricidade e calor, dúctil e maleável. A estrutura cristalina do níquel é cúbica de face centrada, como podemos ver na Figura 3 abaixo.

Figura 3 – Estrutura cristalina do níquel



Fonte: Callister, 2011.

A tabela abaixo indica os parâmetros do níquel seguindo os critérios de definição dos metais pesados apresentado DUFFUS (2002) no tópico anterior.

Tabela 1 – Propriedades do níquel (II)

CRITÉRIO	NÍQUEL
Massa específica	8,9g/cm ³
Massa atômica	58,7g/mol
Número atômico	28
Sais formados em meio aquoso	Cloreto de Níquel - (NiCl ₂)
Coloração em meio aquoso	Amarelo e verde
Sulfetos	Sulfeto de Níquel - NiS
Hidróxidos	Hidróxido de Níquel - Ni(OH) ₂
Substâncias químicas reagentes	Cobre, enxofre, ferro, oxigênio
Toxicidade	Pode causar febre, náuseas e insônias. O contato prolongado causa doenças respiratórias e alergias.

Fonte: A autora, 2020.

Não é possível encontrar o níquel isoladamente na natureza, ele pode ser encontrado em diversos minerais e meteoritos, formando liga metálica com o ferro, cobre, enxofre e outros metais, em geral é abundante no núcleo da Terra. Apresenta alta resistência a corrosão e suas principais aplicações são em revestimento de peças metálicas, ligas e compósitos por eletrodeposição (método utilizado nas indústrias de galvanoplastia), também é utilizado para

manejar o flúor e alguns fluoretos devido sua baixa capacidade de reagir com essas substâncias.

A principal forma de contaminação do níquel é através de exposição a vapores do metal em indústrias de metalúrgica.

2.4 Argila Bentonita

De acordo com MEIRA (2001), o termo argila refere-se a um produto natural, terroso, constituído por componentes de grão muito fino, entre os quais se destacam os materiais argilosos. Este produto natural desenvolve, quase sempre, plasticidade em meio úmido e endurece depois de seco, e mais ainda, depois de cozido. Os principais elementos encontrados nas argilas são: Oxigênio, Sílico, Alumínio, Ferro, Magnésio, Potássio e Sódio.

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organolíficas são as bentonitas. Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%, É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (PAIVA *et al*, 2008)

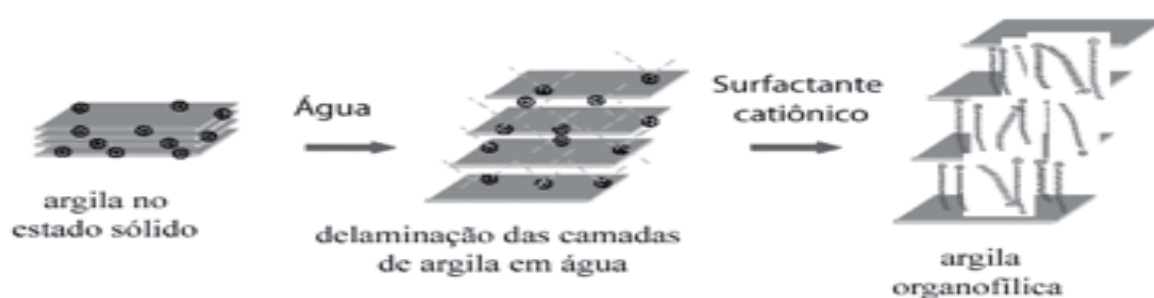
A argila bentonita é proveniente das alterações e cinzas vulcânicas ácidas, com granulometria muito fina que geralmente aumenta o volume substancial em meio aquoso. É muito utilizado atualmente na indústria, entretanto seus primeiros usos foram como lama de sondagem nos furos nas indústrias de petróleo. A seguir estão as principais propriedades e características das argilas bentonitas:

- Moderada carga superficial;
- Elevada capacidade de troca de cátions – 80 a 150 meq/100g;
- Elevada área específica – 800 m²/g;
- Elevada capacidade de inchamento em meio aquoso – até 20x do seu volume inicial;
- Propriedades de intercalação de outros componentes entre suas camadas;
- Resistência à temperatura e solventes;
- Baixo custo se tiver origem natural;
- Resistência ao atrito.

A síntese das argilas bentonitas é feita geralmente por troca iônica. Os cátions trocáveis presentes na superfície da argila bentonita sofre modificação e são substituídos pelos cátions presentes nos sais. Esta técnica consiste em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal e agitar, após isso é necessário realizar uma lavagem para retirar o sal não reagido, filtrar e secar.

O esquema de troca de cátions do autor PAIVA *et al* (2008) mostrado abaixo exemplifica o sistema de troca iônica que ocorre na síntese das argilas bentonitas.

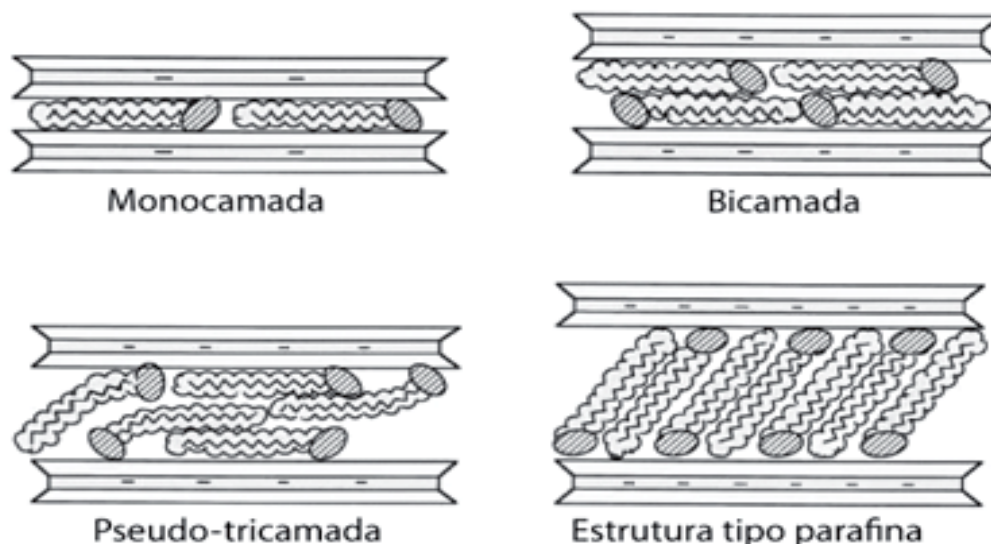
Figura 4 – Esquema de troca de cátions em argilas bentonitas



Fonte: PAIVA *et al*, 2008.

O posicionamento dos cátions entre as camadas das argilas organolíficas em geral dependem da densidade da carga da argila e do íon surfactante (sal) utilizado na síntese, diferentes arranjos podem ser formados com a mesma argila a depender do íon. As orientações das estruturas podem ser: monocamada, bicamada, pseudo-tricamada ou estrutura tipo parafina, exemplificado na Figura 5.

Figura 5 – Orientações das estruturas das argilas organolíficas



Fonte: PAIVA *et al*, 2008.

Para determinar a orientação da estrutura da argila é necessário realizar testes de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). Isso devido a área superficial por molécula ser fator influente na ordenação das cadeias que em meio aquoso as configurações de equilíbrio são atingidas muito mais rapidamente quando comparadas em estado sólido.

2.5 Adsorção

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o consequente crescimento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente em relação à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e fiscalização mais presente. Entretanto, relatos de despejo de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante frequentes em todo o mundo (TIBURTIUS *et al*, 2004).

Com isso, a busca por soluções alternativas vem sendo muito estudada com o objetivo de desenvolver uma metodologia de baixo custo que seja eficaz na remoção destes resíduos nos efluentes industriais descartados no ambiente.

Em geral, para um adsorvente poder ser caracterizado como “de baixo custo”, requer que seja de natureza abundante e fácil obtenção, ou seja, um subproduto/resíduo de uma

indústria, necessitando de pouco processo para ser utilizado. Materiais naturais ou determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são algumas fontes de adsorventes de baixo custo, geralmente, estes materiais são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades. Portanto, eles são baratos e têm pouco valor econômico (MOHAN *et al*, 2008). Desta forma, a técnica da adsorção tem se mostrado ser uma ótima alternativa para este tipo de tratamento de remoção de contaminantes das águas.

A adsorção é um processo físico-químico de transferência de massa no qual ocorre a separação de mistura dos componentes de um fluido, chamado de adsorbato, que é transferido para uma superfície sólida, chamada adsorvente, apresentando diferentes concentrações entre as fases (BARAKAT, 2011). Este processo não ocorre de forma instantânea, a formação de uma camada adsorvida sobre a superfície do adsorvente é regida pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface.

A adsorção é um processo espontâneo, ou seja, há uma diminuição da energia livre de Gibbs. Assim, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é menor que zero. Como as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente isso gera uma diminuição nos graus de liberdade do sistema, logo a variação de entropia (ΔS) também é menor que zero. Assim, podemos concluir que a adsorção é um processo exotérmico, ou seja, a variação de entalpia (ΔH) é negativa. A Equação 1 comprova isto.

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S) \quad (1)$$

Este processo pode ser químico ou físico, dependendo da força motriz que rege o processo e fatores como área superficial, temperatura, agitação, pH e concentração são determinantes na eficiência da transferência de massa.

Fisissorção ou adsorção física é um processo reversível caracterizado por moléculas que se encontram fracamente ligadas à superfície do adsorvente e os calores de adsorção são baixos. As forças que regem as ligações entre as moléculas do adsorbato e adsorvente podem ser as forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas. Neste tipo de adsorção podem formar-se camadas moleculares sobrepostas.

Quimiossorção ou adsorção química é um processo irreversível caracterizada pela transferência de elétrons equivalentes à formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato. Neste tipo de adsorção formam-se apenas uma única camada molecular adsorvida (monocamada).

2.5.1 Isotermas de adsorção

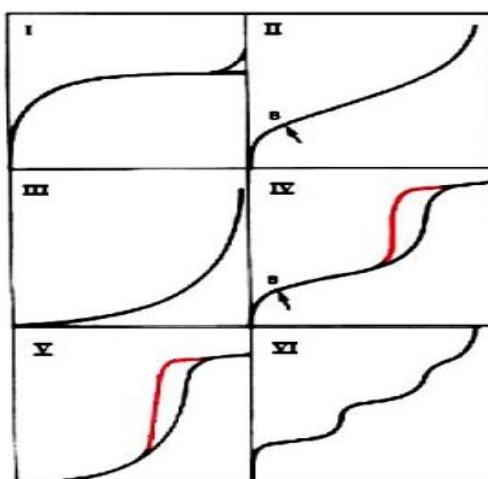
As isotermas são curvas obtidas no qual cada formato fornece uma estimativa sob a capacidade de adsorção e concentração final do adsorbato na solução. Através das isotermas é possível identificar se a purificação requerida do efluente pode ser obtida e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

A classificação mais básica das isotermas determinam três grupos, nos quais as curvas de isotermas podem ser:

- **Lineares:** Indicam que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicam uma capacidade máxima de remoção.
- **Côncavas:** Têm alta capacidade de transferência de massa do fluido para o sólido mesmo quando os níveis de concentração do adsorbato no fluido é baixa, são chamadas de isotermas favoráveis.
- **Convexas:** Possuem baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. São comumente chamadas de desfavoráveis e ocorrem em raríssimos casos, entretanto são importantes para entender o processo de transferência de massa do sólido para o fluido.

Existem diversos tipos de isotermas, contudo, a maioria destas isotermas podem ser agrupadas em seis classes, enquadradas nos tipos de I a VI da classificação proposta por BET (Brunauer, Emmett e Teller). A Figura 6 abaixo exemplifica cada tipo de isoterma nesta classificação:

Figura 6 – Classificações das isotermas I a VI



Fonte: SOARES, 2001.

Assim, cada tipo de isoterma tem as seguintes características:

- **Tipo I:** Limitada a poucas camadas moléculas, os poros excedem o diâmetro molecular do adsorvente.
- **Tipos II e IV:** São os tipos mais comuns de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos (2 a 50nm) ou macroporos (50 a 750nm). O ponto de inflexão indica a formação de uma camada adsorvida que recobre a superfície do material. No tipo IV indica a presença de microporos associados a mesoporos.
- **Tipos III e V:** Indicam interações fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.
- **Tipo VI:** Indica presença de multicamadas moleculares depositadas no adsorvente.

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente através das isotermas de adsorção. Sendo normalmente alterado pelos modelos clássicos de Langmuir e Freundlich (VOLESKY, 2004).

2.5.1.1 Modelo de Langmuir

Langmuir desenvolveu um modelo simples que descreve o grau de adsorção de um fluido em uma superfície simples, uniforme, infinita e não porosa. Este modelo considera que as velocidades de adsorção e dessorção são iguais no equilíbrio. Além disso ele também considera que as moléculas adsorvidas são distribuídas igualmente nos sítios ativos até que todos sejam preenchidos sem que haja interações entre as moléculas adsorvidas e entre o meio. Esta equação é válida para adsorção em monocamada sobre superfícies homogêneas.

O modelo está baseado teoricamente em três hipóteses: (1) A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; (2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é homogênea; e (3) a capacidade de uma molécula de ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (KANITZ, 2007).

O modelo de Langmuir pode ser expressado pela Equação 2 abaixo e é utilizado para calcular as constantes de Langmuir (Q_m e b).

$$Q = \frac{Q_m b C}{1 + b C} \quad (2)$$

No qual:

Q é a quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g);

Q_m é uma constante que representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente, ou seja, é capacidade de adsorção máxima (mg do material em estudo/g do adsorbato);

C é a concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (mg/L); e

b é a constante de Langmuir que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Quanto maior b maior a afinidade de íon pelos sítios do material adsorvente.

Para obter as isotermas de equilíbrio de Langmuir pode ser utilizado o método de forma normal ou de forma linearizada. Para obter de forma normal basta utilizar a Equação 2 com os parâmetros no equilíbrio, para obter de forma linear é utilizado a Equação 3 abaixo:

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{q_m b C_{eq}} + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

A representação gráfica de $\frac{1}{q_{eq}}$ em função de C_{eq} é uma reta com interseção $\frac{1}{Q_m b C_{eq}}$ e inclinação $\frac{1}{Q_m}$.

Outro parâmetro importante é o fator de separação, R_L . Este indica se a adsorção é favorável ou desfavorável podendo ser calculado pela Equação 4.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_{eq}} \quad (4)$$

Tabela 2 – Relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível*

Fonte: A autora, 2020.

*A ligação é tão forte que o adsorvente não pode ser removido.

Para determinar se a adsorção é física ou química é necessário calcular a energia livre de Gibbs. Alguns autores classificam que a até de 8 kJ/mol a adsorção é física e a partir deste valor é química, isto porque quanto maior a energia mais provável é que a adsorção seja química.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln b \quad (5)$$

2.5.1.2 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos,

que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorbato, considerando ser um modelo de adsorção em multicamadas (MEZZARI, 2002 e KALAVATHY *et al*, 2005). Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitadas.

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (BARROS, 2001)

O modelo de Freundlich pode ser expresso pela Equação 6.

$$Q_{eq} = k_f C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

No qual:

k_f a constante de Freundlich (mg/g)(mg/L) que é indicativa da extensão da adsorção;

n indica se a isoterma é linear, favorável ou desfavorável. Seu valor quando negativo, indica adsorção química, quando zero indica adsorção linear e quando maior superior a 1 indica adsorção física favorável.

Para determinar as constantes é necessário realizar a linearização por logaritmos da Equação 5 e plotar um gráfico de $\log Q_{eq}$ versus $\log C_{eq}$. A Equação 7 expressa a linearização do modelo de Freundlich.

$$\log Q_{eq} = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (7)$$

3 METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Fenômenos do Transporte do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba – UFPB em parceria com o Laboratório de Operações Unitárias, o Laboratório de Carvão Ativado e o Laboratório de Bioengenharia também do Departamento de Engenharia Química e com o Laboratório de Combustíveis e Materiais do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPB. Algumas análises foram realizadas pela empresa FUNMINERAL.

3.1 Planejamento experimental

O planejamento fatorial é uma técnica muito utilizada que consiste em definir pontos estratégicos para que em pequenas quantidades de análises seja possível representar todo o experimento, visando a maior precisão estatística possível e o menor custo.

Com base nisso, este trabalho avaliou a influência das variáveis concentração de Níquel (II) e pH, agitação fixa em 220 rpm e temperatura de 25°C na remoção do Níquel com a argila bentonita PMT-3 e análise de superfície de resposta.

Os fatores e níveis utilizados estão contidos na Tabela 3 e o planejamento fatorial utilizado neste experimento está disposto na Tabela 4.

Tabela 3 – Fatores e níveis para o planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais

FATORES	Níveis		
	-1	0	+1
pH	4	6	8
Concentração do Cromo (mg/kg)	80	130	180

Fonte: A autora, 2020.

Tabela 4 – Planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais

Amostra	pH	Concentração
A1	-	-
A2	+	-
A3	-	+
A4	+	+
A5	0	0
A6	0	0
A7	0	0

Fonte: A autora, 2020.

Através dos dados obtidos pelos experimentos utilizou-se o software Statistica 7.0 para analisa-los e desenvolver o modelo estatístico.

3.2 Preparação e caracterização do adsorvente

O adsorvente utilizado foi a argila bentonita PMT-3, de cor rosa clara, *in natura*, cedida pela empresa PGMATECH/BENTONISA. A análise granulométrica dessa argila já foi realizada em estudos anteriores.

O material foi caracterizado através de análises de DRX, FTIR e BET que permitiram a análise do sólido a nível atômico, identificando os compostos cristalinos, orgânicos e inorgânicos.

3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X é muito utilizada no estudo de caracterização dos argilominerais devido sua capacidade de análise estrutural e microestrutural das estruturas cristalinas de diferentes materiais. Esta técnica permite avaliar as propriedades de uma argila organolífica através da comparação com argilas modificadas quimicamente. Além disso, apresenta confiabilidade e rapidez nos resultados.

O difratograma de raios X fornece uma análise qualitativa das fases cristalina presentes numa determinada amostra. Quanto mais adequada à cristalinidade da fase, maior é a sensibilidade. É aplicável a substâncias orgânicas e principalmente minerais (FRANÇA & LUZ, 2002).

Em difratogramas de raios X de argilas organofílicas podem aparecer múltiplos picos, que podem ser tanto de interferência ou da indicação da existência de várias populações com diferentes distâncias nos planos basais. Outra consideração é feita sobre água adsorvida entre as galerias de argilas parcialmente organofílicas, o que também proporciona separação das camadas e o aparecimento de novos picos (POZSGAY *et al*, 2003)

As amostras foram analisadas pelo método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó. As medidas foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD com fonte de radiação CuK α , tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, com velocidade de varredura de 2°/min, com ângulo 2 θ percorrido entre 3 e 50°, passo de 0,020° e tempo de 0,6 segundos. A análise foi realizada pelo Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – da UFPB.

3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

A análise dos espectros na região do infravermelho é uma importante técnica de caracterização no estudo de argilas organolíficas, pois fornece uma avaliação qualitativa da presença de grupos funcionais próprios do argilomineral puro e modificado. Os resultados desta técnica mostram as variações de estiramento e deformações dos grupos funcionais em função da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura.

Os espectros de adsorção foram obtidos pelo espectrofotômetro de pesquisa infravermelho por transformada de Fourier modelo vertex 70 – Bruker, em comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. A análise foi realizada pelo Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – da UFPB.

3.3 Preparação das soluções de níquel

Inicialmente foi preparada uma solução mãe de 300 mg/kg de Níquel. A solução foi preparada através do Nitrato de Níquel [Ni(NO₃)₂.6H₂O] e água destilada, utilizando uma razão entre o peso atômico do Níquel com a massa molecular total do Nitrato de Níquel, Equações 8 e 9. As demais soluções de 80, 130 e 180 mg/kg foram feitas através do cálculo de diluição e utilizou-se água destilada.

$$Razão(R) = \frac{\text{Peso atômico do Níquel}}{\text{Massa molecular do Nitrato de Níquel}} \quad (8)$$

$$[Ni] = \frac{\text{massa do Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot R}{\text{Volume da solução}} \quad (9)$$

Estas amostras foram utilizadas para os ensaios de adsorção em banho finito.

A pesagem do nitrato de níquel foi realizada em uma Balança Analítica Marte, modelo AY220.

3.4 Ensaios de adsorção

A primeira etapa do experimento consistiu em realizar ensaios de adsorção para determinar, através do modelo estatístico, os parâmetros ótimos para realizar os ensaios para obtenção da isoterma de adsorção.

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando as soluções do planejamento experimental variando a concentração e o pH, totalizando 7 amostras. Inicialmente foram

despejadas em Erlenmeyers as amostras de níquel contendo aproximadamente um grama de argila bentonita. O ajuste do pH das soluções de níquel foi realizado utilizando soluções de NaOH 1M e HCl 1M por meio de um pHmetro de bancada. Consequentes foram alocadas numa máquina agitadora durante 5 horas sob rotação 220 rpm e temperatura 25°C. Após este período, as soluções foram filtradas e armazenadas em tubos tipo Falcon.

Após finalizar os ensaios, as amostras foram enviadas ao Laboratório de Análises Químicas da Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Científico e Tecnológico e de Agricultura, Pecuária e Irrigação – Minas Gerais, que realizou as análises de adsorção atômica, quantificando a quantidade de níquel presente em cada solução. Também foram enviadas as soluções em branco.

3.5 Percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção no equilíbrio (Q_{eq})

O percentual de remoção de níquel foi determinado através da Equação 10 e a capacidade de adsorção no equilíbrio através da Equação 11.

$$\%Rem = \left(\frac{Co - C}{Co} \right) * 100 \quad (10)$$

No qual:

Co é a concentração inicial da solução (mg/L); e

C é a concentração final da solução (mg/L).

$$Q_{eq} = \frac{V}{m} * (Co - C_{eq}) \quad (11)$$

No qual:

V é o volume do efluente utilizado nos ensaios (L);

m é a massa do adsorvente (g); e

C_{eq} é a concentração da solução no equilíbrio (mg/L).

3.6 Isotermas de adsorção

Após a realização dos ensaios de adsorção, foi realizado o tratamento dos dados do planejamento experimental e fixou-se o pH a ser utilizado para os ensaios de obtenção das

isotermas de adsorção. Esta segunda parte do experimento consiste em realizar ensaios variando a concentração do níquel em 10, 20, 40, 100, 150, 200, 250, 350, 450 e 600 mg/L.

O experimento foi realizado adicionando 50 mL de cada solução a um Erlenmeyer e a correção do pH foi realizada pelo mesmo método utilizado nos ensaios de adsorção. Após isso as amostras foram colocadas numa máquina agitadora durante 5 horas sob rotação 220 rpm e temperatura 25°C. Após este período, as soluções foram filtradas e armazenadas em tubos tipo Falcon. Da mesma forma que foi realizado nos ensaios de adsorção, as amostras foram enviadas para análises de adsorção atômica.

As isotermas foram obtidas através do tratamento dos dados experimentalmente e utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

4 RESULTADOS

Nesta sessão serão apresentados os resultados obtidos da caracterização do adsorvente; o estudo do efeito de fatores, porcentagem de remoção do níquel e capacidade de remoção no equilíbrio obtidos através do planejamento experimental; e o estudo das isotermas de adsorção e qual modelo melhor representa este experimento.

4.1 Preparação e caracterização do adsorvente

Abaixo estão os resultados obtidos nas análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção da região do infravermelho (FT-IR) e da caracterização da estrutura porosa pelo modelo proposto por BET.

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi realizada com o objetivo de avaliar detalhadamente as fases cristalinas dos minerais contidos no argilomineral e detectar possíveis impurezas presentes na amostra.

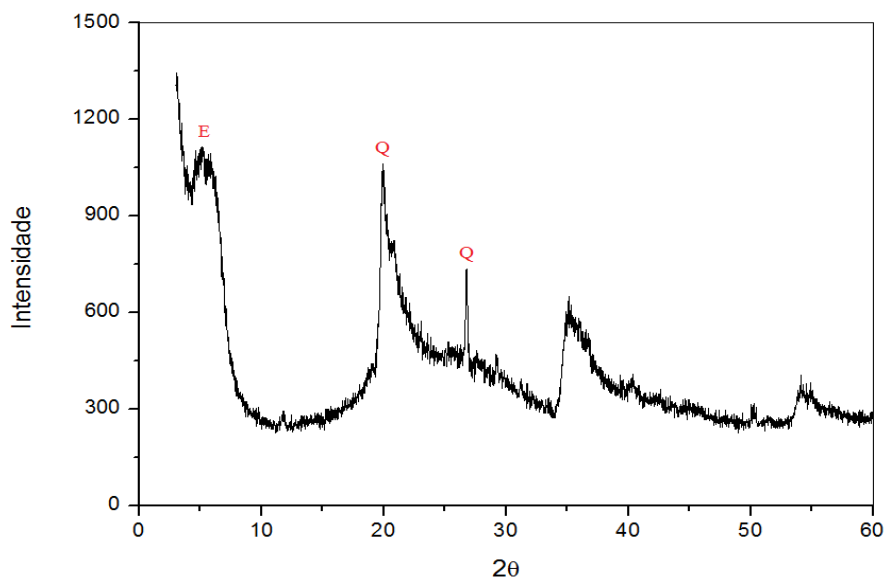
Nesta análise, a identificação da estrutura cristalina do mineral ocorre devido a colisão entre os elétrons e os átomos no qual geraram dois tipos de espectros:

- Raios-X contínuos onde houve a perda gradual de energia dos elétrons devido as colisões; e

- Raios-X característicos onde os elétrons são capazes de deslocar os elétrons contidos no átomo para camadas mais internas do alvo.

A Figura 7 corresponde ao resultado da análise de DRX da argila bentonita PMT-3.

Figura 7 – Difratomogramas da argila natural (PMT-3) - DRX



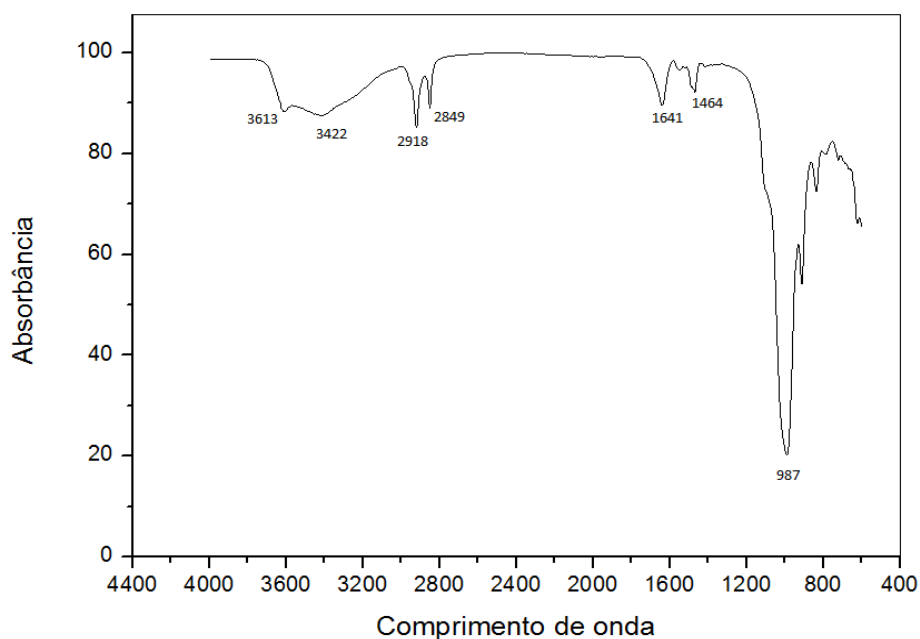
Fonte: A autora, 2020.

Através da análise deste segundo tipo espectro o resultado obtido para a amostra dos difratogramas da argila rosa claro natural (PMT-3) é caracterizado por picos predominantes das bentonitas, que tem como argilomineral esmectita (E), observa-se também picos referentes ao quartzo (Q), um mineral não esmectítico que se apresenta como impureza, essas características foram observadas também por Cunha (2014), Rodrigues (2009), Wang *et al.* (2004). A análise foi feita observando a localização e distância entre os átomos que compõem o mineral.

4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

O estudo da espectroscopia de absorção na região do infravermelho é importante, pois fornece informações dos grupos funcionais presentes no material analisado (BERGAYA *et al.*, 2006), sua cristalinidade e a presença de impurezas (MADEJOVÁ, 2003). Desta forma, a figura 8 corresponde ao resultado da análise de FT-IR da argila bentonita PMT-3 natural.

Figura 8 – Espectro da região infravermelho da argila *in natura* - DRX



Fonte: A autora, 2020.

A amostra da argila natural PMT-3 apresenta bandas na região entre 3613 - 3422 cm^{-1} , essas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo do grupo OH, referentes à água adsorvida nas esmectitas. A banda observada na região entre 987 cm^{-1} , é característica das ligações Si-O-Si (MADEJOVÁ *et al.*, 2002).

Observando os espectros da argila natural PMT-3 dispostos na Figura 8, verifica-se que na argila há presença de banda na faixa de 2918 cm^{-1} correspondente as vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH_2 , outra na faixa de 2850 cm^{-1} correspondente as vibrações de estiramento simétrico do grupo CH_2 e também uma banda na faixa de 1464 cm^{-1} corresponde às vibrações de flexão do grupo CH_3 .

Segundo Mota (2010) a presença de bandas de absorção referentes aos grupos CH_2 e CH_3 nos espectros infravermelhos da argila evidenciam a presença de material orgânico nos espaços interlamelares da argila. Essa matéria orgânica se dá pela ineficiência do processo de purificação da argila natural, essa situação também foi observada por Zanini (2008) e Kozak & Domka (2004).

4.2 Planejamento experimental

Conforme o planejamento experimental 2² com 3 pontos centrais, mostrados na Tabela 3, foram obtidos o percentual de remoção dos ensaios de adsorção utilizando a argila bentonita *in natura* através da Equação 10 e a capacidade de adsorção no equilíbrio através da Equação 11. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para a %Rem e Qeq de cada ensaio do planejamento fatorial.

Tabela 5 – Resultados finais para a %Rem e Qeq de cada ensaio do planejamento fatorial.

Amostra	pH	Concentração	%Rem	Qeq (mg/g)
A1	4	80	81,05	6,20
A2	8	80	29,94	5,15
A3	4	180	49,44	3,54
A4	8	180	41,46	6,80
A5	6	130	43,57	5,25
A6	6	130	43,57	5,25
A7	6	130	43,15	5,20

Fonte: A autora, 2020.

A partir da tabela acima, pode ser observado que a solução com menor concentração e menor pH (amostra 1) obteve maior percentual de remoção do Níquel pela argila bentonita após o processo de adsorção, valor superior a 80%. Ainda, observa-se que a amostra 1 obteve considerável capacidade de remoção do metal pesado no equilíbrio em mg por g de argila, considerando que o equilíbrio fora atingido nas 5 horas de adsorção.

4.2.1 Efeito de fatores

Através da análise estatística realizada pelo software *Statistica 7.0*, avaliou-se os efeitos das variáveis sobre as respostas.

Baseado nos resultados de percentual de remoção, Tab. 5, foi avaliado o efeito das variáveis independentes (concentração e pH), através da análise estatística no intervalo de confiança de 95%. A Tabela 6 mostra o cálculo dos efeitos dos fatores para a adsorção com a argila e a Tabela 7 mostra o efeito da ANOVA.

Tabela 6 – Cálculo dos efeitos para o percentual de remoção do níquel em efluente sintético utilizando argila.

Fatores	Coef.	Erro Padrão	t(2)	p	-95% de confiança	-95% de confiança
Médias	47,4543	0,091652	517,769	0,000004	47,0599	47,8486
(1)pH	-14,7725	0,121244	-121,842	0,000067	-15,2942	-14,2508
(2)Conc.	-5,0225	0,121244	-41,425	0,000582	-5,5442	-4,5008
1 by 2	10,7825	0,121244	88,933	0,000126	10,2608	11,3042

Fonte: A Autora, 2020.

Tabela 7 – Cálculo para o efeito da ANOVA.

Fatores	SS	df	MS	F	p
(1)pH	872,907	1	872,9070	14845,36	0,000067
(2)Conc	100,902	1	100,9020	1716,02	0,000582
1 by 2	465,049	1	465,0492	7909,00	0,000126
Ajuste.	85,023	1	85,0231	1445,97	0,000691

Fonte: A Autora, 2020.

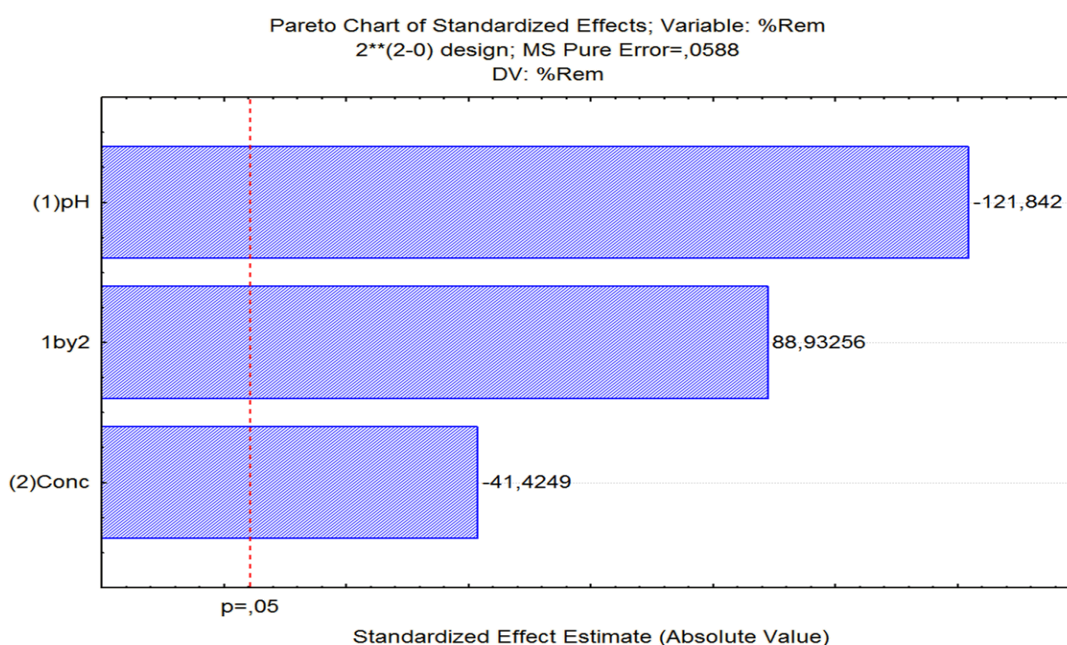
Analizando o coeficiente p que é relacionado com o nível de significância da variável independente com a resposta, é recorrente escolher o nível de confiança de 95%. Então, afirma-se que, para valores menores que 0,05 tem-se que a influência da variável é considerada estatisticamente significativa (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Assim, observa-se na Tabela 6 que a influência do pH, da concentração e da interação entre esses dois parâmetros são relevantes para a remoção do níquel dos efluentes sintéticos utilizando a argila, com valores de p de 0,000067, 0,000582 e 0,000126 com 95% de confiabilidade.

Desta forma, os valores dispostos na Tabela 7 confirmam que o pH, a concentração do níquel e a interação entre esses dois parâmetros são significativamente representativos para o modelo estatístico.

A Figura 9 mostra o Diagrama de Pareto obtido através dos cálculos dos efeitos apresentados na Tabela 6.

Figura 9 – Diagrama de Pareto para o percentual de remoção de níquel em efluente sintético utilizando argila.



Fonte: A autora, 2020.

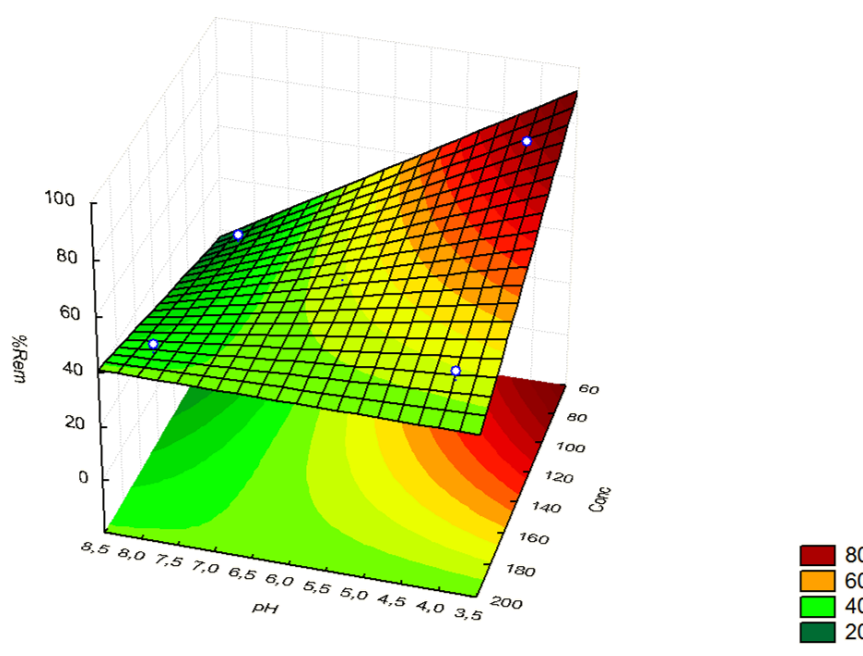
O Diagrama de Pareto mostrado na figura acima confirma os resultados obtidos anteriormente. É possível observar que o pH, a concentração do níquel e a interação entre esses dois parâmetros foram significativos para o intervalo de confiança de 95% e $p=0,5$. Ainda, é possível perceber que a variável que apresenta maior influência na adsorção do níquel à argila foi o pH, embora todos os parâmetros tenham apresentado resultados significantes.

4.2.2 Superfície de resposta para a %Rem e Q_{eq} de níquel em argila bentonita

A superfície de resposta gerada e representada pela Figura 10 expõe graficamente a resposta da combinação da influência do pH e concentração que são variáveis independente

com a %Rem do níquel, como variável dependente. Essa superfície de resposta gerada tem a finalidade de otimizar os ensaios de adsorção, definindo as condições ótimas para as variáveis, sendo possível visualizar tridimensionalmente as variáveis sobre o percentual de remoção do níquel.

Figura 10 – Superfície de resposta para remoção do níquel em efluente sintético utilizando argila variando concentração e pH.



Fonte: A autora, 2020.

A partir da Figura 10 observamos que a influência do pH e da concentração são significantes para a remoção do níquel quando utilizado argila bentonita como adsorvente. Podemos observar que a maior remoção do níquel foi obtida com menor pH e menor concentração de níquel presente no efluente. Essa superfície de resposta confirma os valores apresentados na Tabela 5.

Assim, a Equação 5 foi desenvolvida a partir dos dados da Tabela 6, no qual representa o modelo para o processo de remoção de níquel em argila bentonita.

$$\%Rem = 47,4543 - 14,7725.P - 5,0225.C \quad (12)$$

No qual:

C = concentração do níquel;

$P = pH$.

Como o termo do pH é linearmente negativo, a diminuição favorece a porcentagem de remoção do níquel. Como também, quanto menor a concentração do níquel, maior será a capacidade de adsorção. Comprovando o resultado obtido no diagrama de Pareto, a combinação entre o pH e a concentração também são fatores determinantes.

4.3 Estudo de isotermas de adsorção

Através do estudo da isoterma de adsorção realizada em banho finito foi calculado os parâmetros de remoção de níquel em adsorção (%Rem) e da capacidade de remoção em equilíbrio (Q_{eq}). O resultado do estudo da isoterma de adsorção está disposto na tabela 8 abaixo.

Tabela 8 – Resultados do estudo da isoterma.

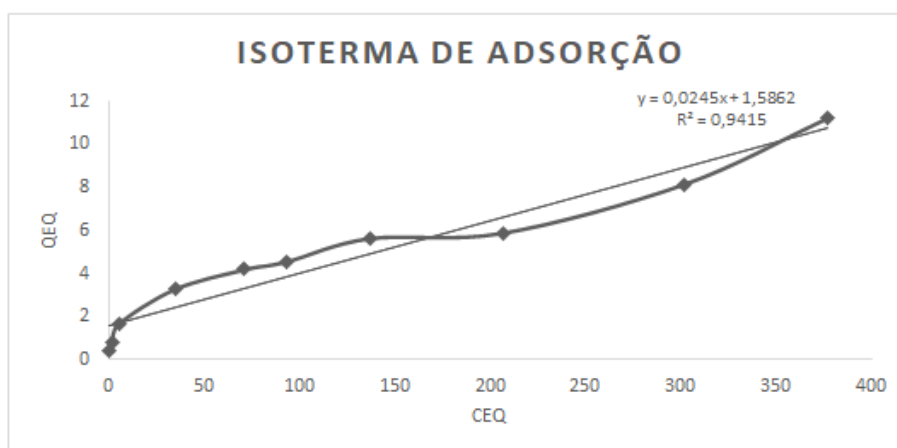
Amostra	C_0 real	C_{eq}	%Rem	Q_{eq} (mg/g)
A010	8,6	0,12	98,60	0,42
A020	18,8	2,0	89,36	0,84
A040	39,9	5,7	85,66	1,71
A100	101	35	65,35	3,30
A150	155	71	54,19	4,20
A200	185	94	49,46	4,58
A250	250	129	48,40	5,65
A350	325	207	36,31	5,90
A450	465	302	35,05	8,15
A600	601	377	37,27	11,20

Fonte: A autora, 2020.

De acordo com a resolução CONAMA N° 420/2009, o valor orientado da quantidade de níquel proveniente de efluentes industriais presente em solos e águas subterrâneas é 130 mg/kg (peso seco). Assim, de acordo com a metodologia apresentada neste trabalho e das análises realizadas, concluímos que soluções de até 250 mg/L podem ser tratadas por banho finito utilizando a argila bentonita e após isso serem descartadas dentro das especificações vigentes.

A partir dos dados obtidos na Tabela 8, plotou-se o gráfico da isoterma de adsorção para remoção do níquel de efluente sintético utilizando a argila bentonita mostrado na Figura 11 abaixo.

Figura 11 – Isotherma de adsorção obtida através do estudo da remoção do níquel utilizando argila bentonita

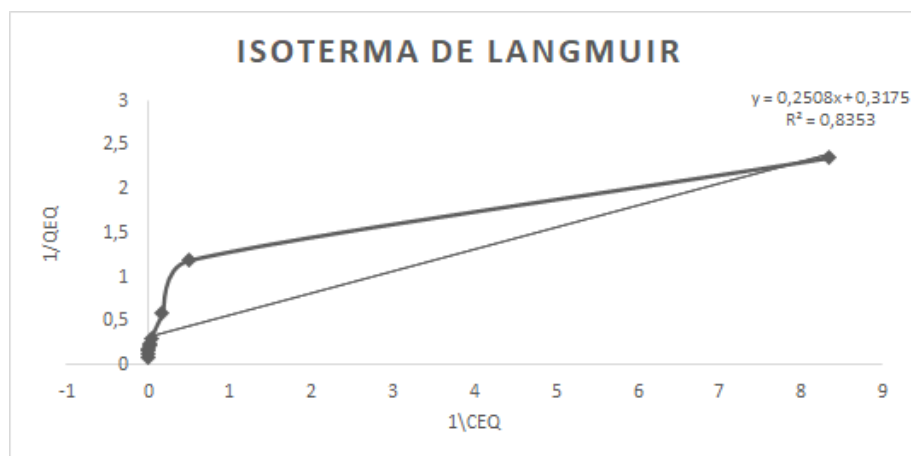


Fonte: A autora, 2020.

De acordo com os tipos de isoterma propostos por BET (Brunauer, Emmett e Teller) o modelo adquirido neste experimento se aproxima mais do tipo II. Este tipo de isoterma é mais comumente encontrado nos processos de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos e macroporos (até 750nm).

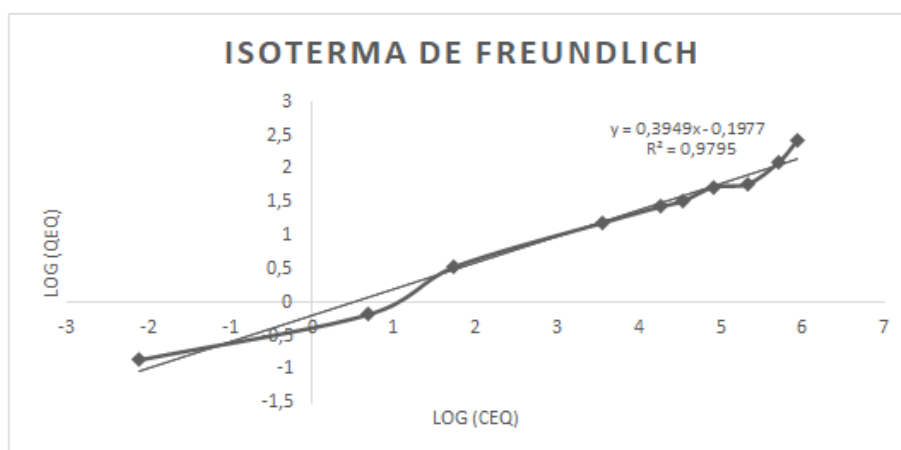
A partir disso, utilizou-se os modelos de Langmuir e Freundlich para identificar qual modelo representa melhor o experimento. Para isto, foram realizadas as linearizações dos modelos de Langmuir e Freundlich como mostrados nas Equações 3 e 7, respectivamente. Abaixo, pode-se analisar os gráficos das isoterma dos modelos estudados.

Figura 12 – Isotherma de Langmuir obtida através do estudo da remoção do níquel utilizando argila bentonita



Fonte: A autora, 2020.

Figura 13 – Isoterma de Freundlich obtida através do estudo da remoção do níquel utilizando argila bentonita



Fonte: A autora, 2020.

Através dos gráficos acima, foram calculados os coeficientes linear e angular para cada modelo e determinado os parâmetros como mostrado na Tabela 9 abaixo.

Langmuir			Freundlich		
$b(L/mg)$	$q_m(mg/g)$	R^2	K_f	$1/n$	R^2
1,27	3,14	0,8353	0,82	0,39	0,9725

Tabela 9 – Parâmetros determinados para os modelos de isotermas de adsorção.

Fonte: A autora, 2020.

Analisando a tabela acima e comparando os valores de R^2 percebeu-se que o valor encontrado no modelo de Freundlich é mais satisfatório. Ainda, foi possível perceber que o valor de n é 2,59 e de acordo com a literatura quando o valor de n é entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável (JESUS, 2011). Assim, concluímos que o modelo que melhor representa o processo é o de Freundlich.

Pode-se afirmar também que a adsorção é física e favorável, pois através do cálculo do parâmetro de equilíbrio (R_L) proposto por Langmuir pela Equação 4, foi determinado que R_L é 0,08, sendo assim $0 < R_L < 1$.

5 CONCLUSÕES

A busca por soluções que reduzam o impacto causado pelos efluentes industriais provenientes dos processos de galvanoplastia é de grande impacto para conservação do meio ambiente. O estudo da adsorção destes efluentes consiste em encontrar uma solução acessível e de baixo custo para as empresas deste setor.

No estudo realizado, as análises de DRX e FT-IR possibilitaram caracterizar o material utilizado nos ensaios de adsorção, identificando os compostos orgânicos e demais substâncias presentes nos argilominerais. Estas análises apresentaram coerência com os estudos presentes na literatura.

Os ensaios de adsorção foram realizados segundo o planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais. O maior percentual de remoção do níquel presente em efluentes industriais sintéticos com a argila foi de 82%. Essa remoção foi obtida com as soluções que tinha pH = 4 (ácido) e concentração de níquel de 80 mg/kg, sendo a menor concentração utilizada neste experimento. Esse resultado comprova que a argila pode ser considerada um bom adsorvente na remoção de metais pesados.

Todos os resultados foram demonstrados através da superfície de remoção no qual observa-se que a concentração do metal, o pH e a interação entre os dois parâmetros são relevantes para a remoção do níquel nos ensaios de adsorção realizados. O modelo estatístico obtido é significativamente representativo para descrever a capacidade de remoção do níquel com a argila.

A isoterma de adsorção, a temperatura ambiente, apresentou curva semelhante ao tipo II apresentada por BET, sendo o modelo mais comum nos processos de adsorção. O melhor

modelo que representou o processo foi o de Freundlich com valor de R^2 0,9725 e valor de n de 2,59 indicando processo de adsorção favorável.

De acordo com o estudo, a argila bentonita apresenta eficiência na remoção do teor de níquel nos efluentes industriais, sendo uma alternativa para este tratamento.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 100004 Resíduos Sólidos – Classificação**, 2004.

BARAKAT, M. A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, p. 363, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes.** Florianópolis, 2001. 89 p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

BERNARDES, A. M. *et al* (2000). **Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos da indústria galvânica** (Senai). 1ª Edição, 2000.

BERGAYA, F. THENG, B. C. G., LAGALY, G. Handbook of clay Science. **General introduction: Clay, clays minerals and clay Science.** Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 1. p. 1-18.

BSTSA (2004) British Surface Treatment Suppliers Association. Disponível em: <http://bstsa.org.uk/> Acesso: 06/07/2020.

CARLOS, M. G. O. *et al* (2003). Gestão Ambiental, Estratégia e Desempenho: O Caso da Indústria Textil. In: VII ENCONTRO NACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE, 7, 2003, São Paulo. Anais: **VII ENGEMA**, p. 41, São Paulo, 2003. 1 CD-ROM.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese, caracterização estrutural e aplicação de argila organofílica na remoção de óleo lubrificante e óleo diesel no processo de

adsorção em sistema de banho finito. In X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, SP, 2014.

DUFFUS, J. H. “**Heavy metals**”—**A meaningless term?** Pure Appl. Chem. 2002,74, 793–807.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. (2002). **Beneficiamento de diatomita da Bahia**. Série Rochas e Minerais Industriais N°7, 52 p., CETEM/MCT.

HUDSON, T. L.; FOX, F. D.; PLUMLEE, G. S.; **Metal Mining and the Environment**; 1st ed, American Geological Institute: Virginia, 1999.

KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄- activated rubber wood sawdust, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 354-362, 2005.

KANITZ, O. **Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar usando anidrido do EDTA. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. Ouro Preto, 2007. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto.

KOZAK, M.; DOMKA, L., Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, p. 441-445, 2004.

KRISHNA, A. K.; SATYANARAVANAN, M.; GOVIL, P. K.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 167-366.

MACEDO, A. B. *et al.* (2003). **Enviromental management in the Brazilian non-metalic small-scale mining sector**. *Journal of Cleaner Production*, 11p. 197-206, 2003.

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H. J.; MOOG, H. C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinarysalt solution systems, *Applied Clay Science*, v. 20, p. 255-271, 2002.

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

MAURIN, A. J. (1996). **Manual de Anticorrosion**. Buenos Aires: Editora Bilhão, 1996. 251 p.

MEIRA, J. M. L. **Argilas: O que são, suas propriedades e classificações**. Visa Consultores. 7 p. 2001

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Florianópolis 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 2002

Mohan, D.; Singh, K. P.; Singh, V. K.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 1045.

MOHAN, D. PITTMAN JR., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Material**, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, ago. 2007

MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 5, n. 2, p. 097-107, 2011.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, 2008.

PANNOSIAN, Z. (1993) **Manual de corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1993. São Paulo: IPT, 185 p.

Polprasert, C.; Sharma, K.; Koottatep, T.; *Water science and technology* **2005**, 52, 1.

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia**. Paraná. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná. 2002.

POZSGAY A.; CRÁTER, T.; SZÁZDI, L.; MÜLLER, P.; SAJÓ, I.; PUKÁNSZKY, B. *Europ. Polym. argilas Organofílicas: Características, Metodologias De Preparação, Compostos De Intercalação E Técnicas De Caracterização*. Artigo Científico – Unicamp J. **40** (2003) 27.

RODRIGUES, S. C. G. **Preparação e caracterização de argilas organofílicas em escala de laboratório, visando seu uso em sistema de separação emulsão óleo/água.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2009.

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

SANTOS, M. S.; YAMANAKA, H. T.; PACHECO, C. E. M.. **Bijutérias.** São Paulo: CETESB, 2005.

SCHLESINGER, M; PAUNOVIC M. (2000). **Modern Eletroplating.** New York: Wiley Interscience, 2000. 866 p.

SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 2001. 136 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Campinas. Campinas. P. 36. 2001.

SOUZA, R. R. (2003). **Fatores de formação e desenvolvimento das estratégias ambientais nas empresas,** 2003, p. (Doutorado em administração). Programa de Pós Graduação em Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., LEAL, E. S. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados.** Química Nova, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption.** Quebec: BC-Sorbex, St. Lambert, 2004, 326 p.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. **Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 27-35, 2004.

ZANINI, A. E. **Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2008.