

Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel

W. S. Lima; A. L. F. Brito; M. G. F. Rodrigues

Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 14040-903, Campina Grande-Pb, Brasil

wsl_20@yahoo.com.br

meiry@deq.ufcg.edu.br

(Recebido em 04 de julho de 2011; aceito em 02 de abril de 2012)

O presente trabalho avaliou a remoção de zinco em soluções preparadas em laboratório, através do processo de adsorção, utilizando-se um sistema de banho finito e tendo como adsorvente, a argila Brasgel, na qual foram realizados estudos de caracterização. A argila Brasgel foi caracterizada por meio de difração de raios X, espectrometria de raios X por energia dispersiva, capacidade de troca catiônica e adsorção física de nitrogênio. Foi avaliado o comportamento da adsorção de íons zinco, presentes em solução aquosa, em função da variação da concentração inicial de zinco através das isotermas de adsorção, as quais foram obtidas com os dados experimentais de equilíbrio. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais tendo o primeiro apresentado melhores resultados.

Palavras-chave: argila; zinco; adsorção; isotermas; Langmuir; Freundlich

This study evaluated the removal of zinc in solutions prepared in the laboratory, through the process of adsorption, using a finite bath system and with the adsorbent, clay Brasgel in which characterization studies were performed. The clay Brasgel was characterized by X-ray diffraction, Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, Cation Exchange Capacity and adsorption of nitrogen. It was evaluated the behavior of the adsorption of zinc ions present in aqueous solution, due to the variation of the initial concentration of zinc through the adsorption isotherms, which were obtained with the experimental data of equilibrium. The models of Langmuir and Freundlich were fitted to the experimental data giving the first one the best results.

Keywords: Clay; Zinc; adsorption; isotherms; Langmuir; Freundlich

1. INTRODUÇÃO

A remoção de metais pesados de solução aquosa é necessária, por causa do aparecimento, freqüente, destes metais em efluentes industriais, incluindo, curtume, indústria química e petroquímica, indústrias de baterias, etc. Nos últimos anos, este problema recebeu uma considerável atenção porque esses metais pesados nos efluentes industriais podem ser adsorvidos por animais e entrar nas cadeias alimentícias humanas, apresentando riscos à saúde humana [1-5].

A remoção de metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através da utilização de diversos processos, tais como: precipitação por via química, adsorção em carvão ativo, ultra-filtração, osmose reversa e troca iônica, dentre outros [6]. O processo de adsorção tem se tornado o método preferido para remoção de metais pesados [7].

A montmorilonita é um argilomineral representante dos filossilicatos de camadas 2:1 (duas camadas tetraédricas de silicato e uma camada octaédrica), com íons Al^{+3} ou Mg^{+2} entre as camadas tetraédricas, unidas entre si por oxigênios comuns às camadas, semelhante a um sanduíche, onde um íon Al^{+3} ou Mg^{+2} é coordenado octaédricamente a seis oxigênios ou hidróxidos [8-10].

As argilas têm sido extensamente empregadas como adsorventes na remoção de metais pesados por causa de sua fácil disponibilidade [1, 11, 12, 13]. Um grande número de estudos tem sido conduzido utilizando argilas, principalmente esmectita, para mostrar a eficiência delas na remoção de zinco [14-17].

Este estudo foi realizado para caracterizar a argila Brasgel visando sua utilização como adsorvente no processo de remoção de zinco. A argila Brasgel foi caracterizada por espectrometria de raios X por energia dispersiva, difração de raios X, Capacidade de Troca de Cátions e adsorção física de nitrogênio (método BET).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorvente

Foi utilizada uma amostra de argila denominada Brasgel fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN). A argila foi desagregada, moída e passada em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm).

Caracterização

Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas através do método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubos de raios X de alvo de Cobre ($\lambda = 1,5418\text{Å}$) nas seguintes condições: tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02 em 2θ , tempo de exposição por passo de 1 s e numa faixa de ângulo 2θ de 2° a 45° .

Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Foi realizada utilizando o equipamento Shimadzu 720 com tubos de raios X de alvo de Ródio (Rh) nas seguintes condições: tensão de 40KV, corrente de 30mA e resfriamento por ar.

Capacidade de troca de cátions (CTC)

Inicialmente, pesou-se 5,0 g da amostra de argila e colocando-a em um erlenmeyer que continha 200 mL de acetato de amônio 3 M. Em seguida colocou-se a solução em agitador magnético e deixou-se sob agitação constante por 12 horas.

Após este procedimento, centrifugou-se para obter a amostra, que foi lavada com álcool etílico com objetivo de retirar o excesso de acetato de amônio e foi centrifugada novamente. O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Pesou-se 1,5 g do material, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco no aparelho.

Adicionou-se hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea. Logo em seguida, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. O NH_3 desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3 .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (mL) gasto na titulação. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação 1:

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (1)$$

Em que:

CTC é a capacidade de troca catiônica (meq/g);

N é a normalidade do HCl = 1 N;

F é o fator de correção do ácido (f = 1);

V_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação (mL);

M é a massa da amostra (g).

Adsorção de Nitrogênio (método de BET)

Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics.

Preparação das soluções

Para a obtenção da concentração de zinco a 10, 30 e 50 ppm foi utilizado o sal de nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂·6H₂O), e após a realização de cálculos obteve-se as concentrações iniciais de zinco em solução.

Para o ajuste do pH das soluções contendo metal em contato com o adsorvente foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3%, com a finalidade de ajustar o pH para 3, 4 e 5, sendo o pH uma das variáveis do planejamento fatorial 2² com 3 experimentos no ponto central.

Planejamento experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O objetivo foi verificar se existe efeito significativo entre a concentração inicial e o pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0 [18].

Foi adotado um fatorial 2² com triplicata no ponto central. Os efeitos adotados foram: concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores. A adição de três pontos centrais permite uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial [19].

Tabela 1: Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2² incluindo o ponto central.

Ensaio	Fator C _i (ppm)	Fator pH	Nível do fator C _i (ppm)	Nível do fator pH
1	10	3	-	-
2	50	3	+	-
3	50	5	+	+
4	10	5	-	+
5	30	4	0	0
6	30	4	0	0
7	30	4	0	0

A triplicata do ponto central (0) permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2² (19).

Realização de ensaios de banho finito

Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se a matriz de planejamento de ensaios. Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo zinco com concentrações de 10, 30 e 50 ppm. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 ou 5,0; de acordo com a matriz de ensaios e colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 min. observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário).

Determinação da quantidade de Zinco

Foi utilizada a espectrofotometria de absorção atômica para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido, preciso e por usar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção foram obtidas através das equações, 2 e 3, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que:

%Rem é a percentagem de zinco removido;

C_i é a concentração inicial (mg/L);

C é a concentração final (mg/L).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C_{eq}) \quad (3)$$

Em que:

q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente);

V é o volume do adsorbato (mL);

m é a massa de adsorvente (g);

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

Isotermas de Equilíbrio em Sistema de Banho Finito

Os ensaios foram realizados para cada argila, colocando-se 50 mL de solução de cada efluente, com concentrações entre 50 e 160 ppm, em erlenmeyers de 125 ml contendo 0,5 g de argila, e mantidos sob agitação com pH controlado em 4,5 e temperatura de 25°C, por 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

Para controlar o pH foi adicionado sempre que necessário ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio a 0,1 M. Decorrido o tempo do ensaio, as soluções foram centrifugadas, visando a total retirada do sólido para então ser realizada a análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma da argila Brasgel.

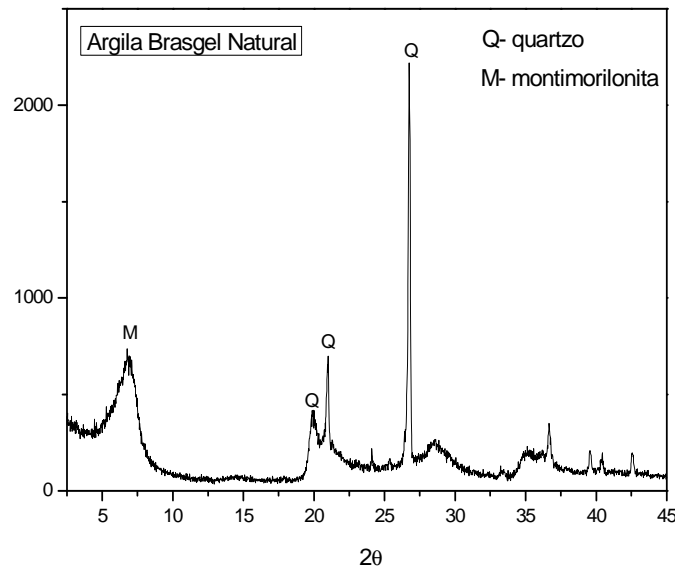


Figura 1: Difratograma da argila Brasgel.

No difratograma de raios X da argila Brasgel (Figura 1), observa-se o pico característico em d_{001} correspondente ao argilomineral da esmectita ($d=13,00 \text{ \AA}$) [20, 21]. A espessura da camada basal varia com o cátion presente de 12 a 40 \AA e os valores típicos podem ser encontrados em Souza Santos (1992). Observa-se também a presença de picos característicos a uma distância interplanar de $d=4,24 \text{ \AA}$ e $d=3,34 \text{ \AA}$, que corresponde à presença de quartzo como impureza [22].

A identificação por difração de Raios X mostrou que a argila Brasgel tem como argilomineral predominante a esmectita.

A composição mineralógica da argila Brasgel é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Constituição química da argila Brasgel natural.

Composição química	Argila Brasgel Natural (%)
SiO ₂	55,27
Al ₂ O ₃	13,72
Fe ₂ O ₃	8,39
K ₂ O	0,33
MgO	1,76
CaO	1,29
Outros	2,22
P.F.	17,00
Total	99,98

^aP.F. Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C após secagem a 100°C.

Analisando os resultados da Tabela 2, observa-se que a argila Brasgel apresenta perda de massa de 17%, que está relacionada possivelmente a perda de água coordenada e adsorvida, hidroxilas do argilomineral e queima da matéria orgânica. Apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 80%. A amostra também apresenta um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe_2O_3). Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis [24, 25].

Pode-se verificar que: (i) O conteúdo de SiO_2 é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo; (ii) O Al_2O_3 existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita; (iii) O Fe_2O_3 presente nas amostras está possivelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita [22].

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Capacidade de troca catiônica da argila Brasgel natural.

<i>Amostra</i>	<i>CTC (meq/100 g de argila)</i>
Argila Brasgel	92,00

O valor da capacidade de troca cationica está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da literatura, 80 a 150 meq/100 g de argila [25, 26].

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado de 0,92 meq/g para argila Brasgel natural, valor esse dentro da faixa esperada para argilas do tipo esmectita. Valores altos indicam que o argilomineral apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas [27].

Os resultados obtidos para a área específica das amostras de argila Brasgel encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: Medidas de superfície da argila Brasgel.

<i>Argila</i>	<i>Área BET</i> (m^2/g)	<i>Microporos</i>		<i>Mesoporos</i>	
		<i>Área</i> (m^2/g)	<i>Volume</i> (cm^3/g)	<i>Área</i> (m^2/g)	<i>Volume</i> (cm^3/g)
Brasgel	73	22	0,00991	51	0,07259

A argila Brasgel um valor de área superficial específica de $73 \text{ m}^2/\text{g}$, valor típico de argila esmectítica [23, 28, 29, 30].

A isoterma de adsorção de N_2 da argila Brasgel natural encontra-se na Figura 2.

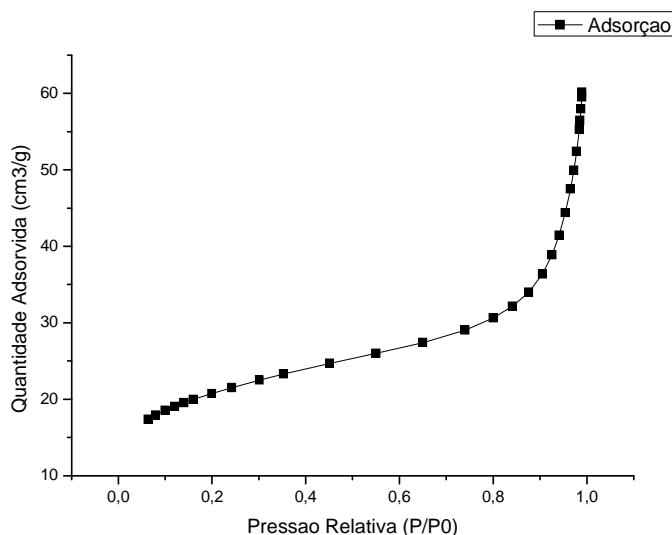


Figura 2: Isoterma de N₂ Adsorção da argila Brasgel.

A Figura 2 mostra a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa pressão, de $P/P_0 = 0$ a 0,2, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e a superfície de microporos, se tais poros (diâmetro 0-2 nm) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos (4-40 nm). Finalmente, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre. [31].

Avaliação do potencial da Argila Brasgel organofílica na remoção de zinco em sistema de banho finito

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), através do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para o sistema de remoção de zinco pela argila Brasgel estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados obtidos do planejamento experimental 2^2 com triplicata no ponto central para a argila Brasgel.

Ensaio	C_i (ppm)	pH	%Rem (%)	q_{eq} (mg/g)
1	10	3	73,17	0,60
2	50	3	75,00	3,39
3	50	5	99,78	4,51
4	10	5	96,46	0,79
5	30	4	86,52	2,16
6	30	4	84,00	2,10
7	30	4	87,12	2,18

Os melhores resultados de remoção foram obtidos no ensaio 3 (99,78%) e capacidade de remoção atingindo 4,51 mg/g.

Nessa faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação do metal (Zn^{2+}) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção [14]. Para valores de pH > 6 há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação [2].

Análise Estatística da Percentagem de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq})

O planejamento experimental fatorial 2^2 mais 3 repetições no ponto central para o banho finito, foi analisado utilizando um software estatístico (Minitab 15.0). O modelo obtido e a avaliação da regressão dos dados foram obtidos a partir das variáveis independentes: concentração e pH, com relação as variáveis dependente: percentual de remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq}).

As equações 4 e 5 mostram o modelo obtido para a argila Brasgel para as duas respostas:

$$\% Rem = 86,10 + 12,02 pH \quad (4)$$

$$q_{eq} = 2,32 + 1,63C_i + 0,33pH + 0,23C_i \times pH \quad (5)$$

Em que:

%Rem é a percentagem de remoção;

pH é o nível do potencial hidrogeniônico;

q_{eq} é a capacidade de remoção (mg/g);

C_i é o nível da concentração inicial.

Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 96,03 % e 99,92 % dos dados experimentais são explicados pelos modelos 4 e 5, respectivamente.

A análise estatística comprovou um efeito significativo do pH sobre a percentagem de remoção. Os modelos mostram que a remoção apresenta uma maior dependência do pH (coeficiente 6,86%).

A presença de elevado número de íons H^+ gera uma concorrência com os íons metálicos para os sítios da superfície da argila, que são carregadas negativamente. Entretanto, em valores mais elevados pH, a concentração de íons H^+ diminui, e os metais estão sob forma de hidróxido, esta situação limita a competição entre H^+ e íons metálicos. Além disso, o aumento do pH favorece freqüentemente a precipitação [14].

A análise estatística comprovou que as variáveis concentração inicial e pH, como também a interação entre elas, possuem efeito significativo sobre a capacidade de remoção.

As Figuras 3 e 4 mostram os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre as resposta Percentagem de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq}) do sistemas metal/argila Brasgel.

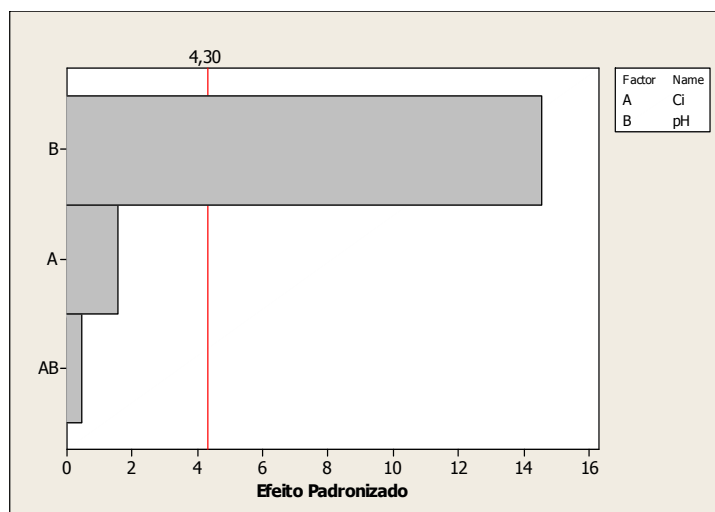


Figura 3: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem no sistema zinco/argila Brasgel.

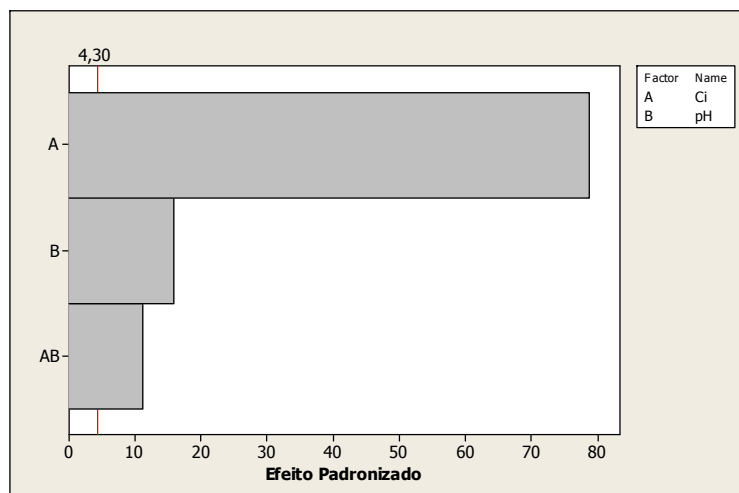


Figura 4: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta q_{eq} no sistema zinco/argila Brasgel.

Através da análise estatística dos dados, visualmente expressa pelos diagramas de Pareto das Figuras 3 e 4, não se verifica efeito significativo da variável concentração inicial de metais, nem da interação entre o pH e a concentração, sobre a resposta Percentagem de Remoção (%Rem). Entretanto, é notória a significância dos efeitos principais, assim como de sua interação sobre a resposta Capacidade de Remoção (q_{eq}). A variável concentração inicial apresentou maior efeito sobre a resposta Capacidade de Remoção, sendo os coeficientes da concentração $1,49 \text{ mg g}^{-1}$ para o sistema metal/argila Brasgel.

A Figura 5 apresenta a isoterma de remoção de cádmio em sistema de banho finito para a argila Brasgel.

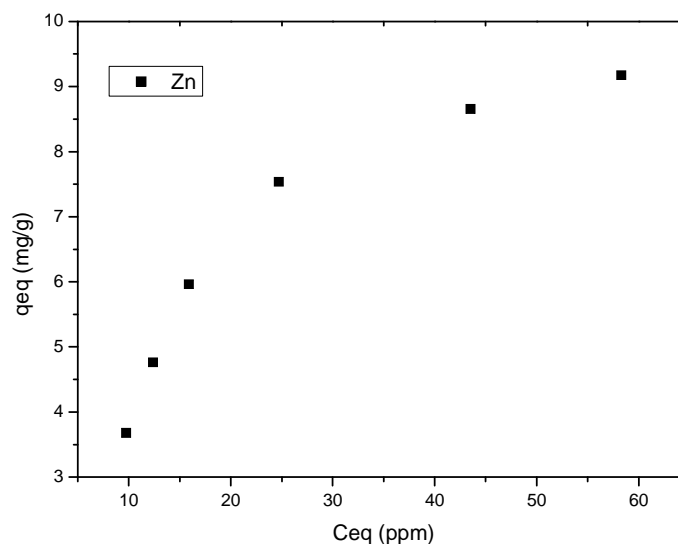


Figura 5: Isoterma de adsorção de zinco para a argila Brasgel.

O comportamento da isoterma de adsorção de zinco para a argila Brasgel apresenta comportamento fortemente favorável, indicando que é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução [30, 32].

O equilíbrio de adsorção é geralmente descrito por um modelo de isoterma apresentando parâmetros que refletem as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente, em condições

pré-determinadas de temperatura e pH. As isotermas podem ser ajustados a modelos matemáticos, especialmente os de Langmuir (Eq. 6) e Freundlich (Eq. 8).

Isoterma de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir monocamada na superfície de adsorção. Este modelo supõe que a adsorção ocorre em uma superfície de adsorção específica. A atração entre as moléculas diminui à medida que ficar mais longe da superfície de adsorção [33]. A isoterma de Langmuir pode ser expressa através da seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{q_m C_{eq}}{k_d + C_{eq}} \quad (6)$$

Em que:

q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente)

q_m é a capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente)

k_d é a constante de Langmuir

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

Em alguns casos é muito conveniente para linearizar o modelo de Langmuir, o que torna fácil a determinação da constante de equilíbrio. Assim, a Equação 6 pode ser expressa na forma linear como segue.

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{k_d}{q_m} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é usada para avaliar a adsorção em superfície heterogênea. Esta isoterma pode ser expressa pela seguinte equação:

$$q_{eq} = k_d C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Em que:

q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente);

k_d é a constante de equilíbrio de Freundlich;

n constante da equação de Freundlich;

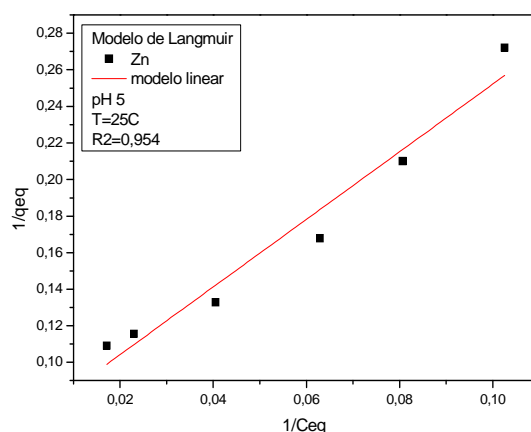
C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg/L).

Quando a linearização da equação (8) é realizada, o modelo de Freundlich pode ser expresso como:

$$\log q_{eq} = \log k + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (9)$$

Linearização da isoterma de adsorção de zinco para a argila Brasgel: (a) modelo de Langmuir e (b) modelo de Freundlich são representados na Figura 6.

(a)



(b)

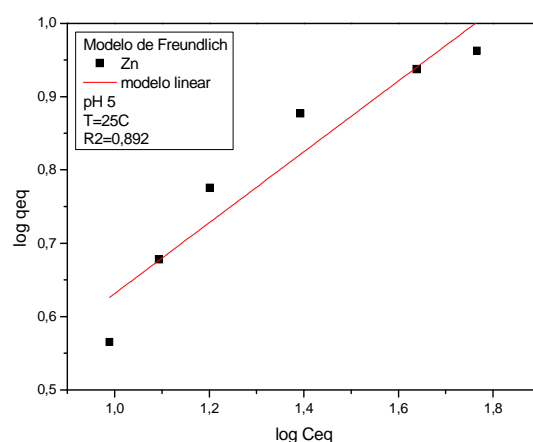


Figura 6: Isotermas de adsorção de zinco para a argila Brasgel ajustadas pelo modelo de Langmuir (a) e pelo modelo de Freundlich (b).

Observa-se que os dados da adsorção de zinco pela argila Brasgel tiveram um ajuste um pouco melhor para o modelo de Langmuir ($R^2 = 95,3\%$). Este comportamento concorda muito bem com outros estudos apresentados na literatura aberta em relação aos resultados experimentais de remoção de metais pesados [14, 34].

Os parâmetros obtidos para as equações linearizadas encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e de Freundlich.

<i>Langmuir</i>	<i>Freundlich</i>
$q_m = 14,89 \text{ mg g}^{-1}$	$k = 1,41$
$b = 0,07$	$1/n = 0,5$

Mellah e Chegrouche [16] usando bentonita natural como adsorvente para a eliminação de Zn^{2+} em solução aquosa mostrou que o processo foi favorecido por altos valores de concentração inicial de Zn^{2+} e de tamanho de partícula reduzido da argila. As curvas estão caracterizadas por uma inclinação que diminui com o aumento da concentração de Zn^{2+} em solução, uma vez que a quantidade de sítios de adsorção livres diminui à medida que a superfície do adsorvente é recoberta pelos cátions metálicos. Este comportamento pode justificar a elevada afinidade do adsorvente pelos cátions de Zn^{2+} em baixas concentrações. O

valor de capacidade máxima de remoção ($14,89 \text{ mg g}^{-1}$) quando comparado com bentonitas sódicas ($23,1 \text{ mg g}^{-1}$) e cálcicas ($5,8 \text{ mg g}^{-1}$) encontradas na literatura para o mesmo metal, apresenta valor relativamente alto [15].

4. CONCLUSÃO

As análises de difração de raios X e espectrometria de raios X por energia dispersiva, demonstraram que a argila Brasgel é formada basicamente pelo argilomineral esmectita.

A análise de variância (ANOVA), mostrou uma maior significância na resposta Percentagem de Remoção (%Rem) em relação ao pH e uma influência significativa da concentração inicial de metal, do pH e interação sobre a resposta Capacidade de Remoção (q_{eq}).

Os resultados demonstram que os dois modelos descrevem bem as curvas de equilíbrio, sendo que o modelo de Langmuir possui coeficiente de correlação mais elevado.

-
1. FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 92:407-418 (2011).
 2. BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 310:411-424 (2007).
 3. FAN, Q.; LI, Z.; ZHAO, H.; JIA, Z.; XU, J.; WU, W. Adsorption of Pb(II) on palygoskite from aqueous solution: effects of pH, ionic strength and temperature. *Applied Clay Science*. 45:111-116 (2009).
 4. EREN, E. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*. 159:235-244 (2008).
 5. MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metal ion vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science*. 299:537-546 (2006).
 6. BAYAT, B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel (II), copper (II) and zinc (II). *Journal of Hazardous Materials B*. 95:251-273 (2002).
 7. TRAN, H. H.; O'DONNELL, F. A. Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ion – I. Adsorption and kinetics. *Water Research*. 33: 2992-3000 (1999).
 8. XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*. 277: 116-120 (2004).
 9. VOLZONE, C.; GARRIDO, L. B. Changes in suspension properties of structural modified montmorillonites. *Cerâmica*. 47:4-8 (2001).
 10. KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry Solids*. 65:441-445 (2004).
 11. NASEEM, R.; TAHIR, S. S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*. 35: 3982-3986 (2001).
 12. EREN, E. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal Hazardous Materials*. 159: 235-244 (2008).
 13. BARBIER, F.; DUC, G.; Petit-Ramel, M. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite: water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 166: 153-159 (2000).
 14. KAYA, A.; ÖREN, A. H. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal Hazardous Materials B*125: 183-189 (2005).
 15. BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid Interface Science*. 140: 114-131 (2008).
 16. MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S. The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Water Research*. 31: 621-629 (1997).
 17. BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water. *Journal Hazardous Materials B*97: 219-243 (2003).
 18. Minitab Inc. Statistical Software, Data Analysis Software. Version 15, 2006.
 19. D. C. Montgomery; *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York, EUA, 1996.

20. WANG, C.C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. Effects of exchanged surfactant on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid Interface Science*. 280:27-35 (2004).
21. CHOY, J. H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W. New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. *Materials Letters*. 33:143-147 (1997).
22. SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 1, 2a Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, SP (1992).
23. RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica*. 49:146-150 (2003).
24. MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. *Cerâmica*. 55: 163-169 (2009).
25. R. E. GRIM; *Clay Mineralogy*, 2nd Ed., McGraw-Hill Book, New York, EUA, (1968).
26. C. F. GOMES, *Argilas: o que são e para que servem*, 1a. Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, (1988).
27. PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgia e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008. 140p.
28. SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; M. G. C. SILVA. Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito. *Cerâmica*. 55:11-17 (2009).
29. GUIMARÃES, M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metals ions. *Applied Clays Science*. 42: 410-414 (2009).
30. VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Removal of nickel on bofe bentonite calcined Clay in porous bed. *Journal of Hazardous Materials*. 176: 109-118 (2010).
31. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*, Elsevier, 2006, p. 965.
32. ARFAOUI, S.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination*. 222: 474-481 (2008).
33. Ruthven, D. M. *Principals of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons (1984) 436.
34. SHETA, A. S.; FALATAH A. M.; AL-SEWAILEM, M. S.; KHALED, E. M.; SALLAM, A. S. H., Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 61: 127-136 (2003).