



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

OTACIANA PEREIRA LEITE NETA

**ESTUDO COMPARATIVO DO USO DAS ARGILAS BENTONITA CHOCOLATE E
VERDE NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS – NÍQUEL E COBRE**

CAMPINA GRANDE
2022

OTACIANA PEREIRA LEITE NETA

ESTUDO COMPARATIVO DO USO DAS ARGILAS BENTONITA CHOCOLATE E VERDE NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS – NÍQUEL E COBRE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

Coorientador: Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros

CAMPINA GRANDE

2022

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

L533e Leite Neta, Otaciana Pereira.
Estudo comparativo do uso das argilas bentonita chocolate e verde na adsorção de metais pesados - níquel e cobre [manuscrito] / Otaciana Pereira Leite Neta. - 2022.
116 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.
"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira ,
Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
"Coorientação: Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros ,
UFCG - Universidade Federal de Campina Grande"
1. Tratamento de águas residuárias. 2. Adsorção. 3.
Metais pesados. 4. Bentonitas. I. Título
21. ed. CDD 628.42

OTACIANA PEREIRA LEITE NETA

ESTUDO COMPARATIVO DO USO DAS ARGILAS BENTONITA CHOCOLATE E VERDE NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS – NÍQUEL E COBRE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

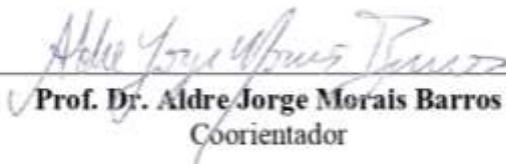
Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos

Aprovado em 24/02/2022

BANCA EXAMINADORA



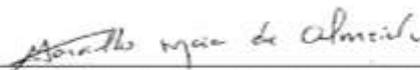
Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Orientador



Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros
Coorientador



Prof. Dr. Geralda Gilvânia Cavalcante
Examinador interno



Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida
Examinador interno



Prof. Dr. Israel Nunes Henrique
Examinador externo

AGRADECIMENTOS

Primeiramente sou grata a Deus, pelo amparo nos momentos difíceis, pela saúde e principalmente pela capacitação. *“Tudo o que tenho, tudo o que sou, agradeço a ti Senhor. Toda honra e toda glória seja dada a ti.”*

Aos meus pais, Eriberto e Kardynalia e ao meu irmão, Vinícius, pelo amor, paciência, conselhos, incentivo, compreensão e carinho. O cuidado e o amor de vocês foram indispensáveis para que eu chegasse até aqui.

A minha família, em especial a minha Tia Karol por todo o incentivo e alegria quando decidi, passei e persisti no mestrado.

A Thiago, meu namorado, que tantas e tantas vezes ouviu minhas reclamações, dificuldades e me pedia para continuar e ter fé, além de tornar meus dias mais felizes com seu amor e amizade.

Agradeço também a Deyse por sempre estar ao meu lado nessa vida acadêmica e profissional, e que, se não fosse por você, nem teria pensado em fazer algum mestrado e, você está aqui, me vendo finalizar mais uma etapa da vida profissional.

Agradeço as meninas do laboratório, Ketyla, Deyse, Amanda, e em especial a Técnica Adna, pelos ensinamentos, paciência, persistência, conversas e alegria. Muito obrigada meninas!

Em especial, agradeço ao professor Fernando Fernandes, orientador do presente trabalho. Por quem tenho uma grande dívida de gratidão e muita admiração, por ser um profissional ótimo e um ser humano incrível. Foi graças aos seus ensinamentos e conselhos que consegui crescer pessoal e profissionalmente. Além disso, sou muito grata pela paciência e compreensão demonstradas durante este tempo. Obrigada!

Não posso deixar de agradecer ao meu coorientador, professor Aldre, pela ajuda e correções de todo o trabalho, pela compreensão e paciência. Obrigada!

Aos técnicos de laboratório e funcionários da UEPB que sempre se colocaram à disposição para ajudar das mais variadas formas.

A professora Mary e suas alunas, Jéssica e Thamires, pela disponibilidade de tempo e do forno mufla para calcinar minhas amostras de Bentonita.

A CAPES, pela concessão da bolsa.

E por fim, agradeço a todos que contribuíram em minha vida pessoal e acadêmica para a realização deste trabalho.

“Sabemos que Deus age em todas as coisas para o bem daqueles que o amam, dos que foram chamados de acordo com o seu propósito.”

Romanos 8:28

RESUMO

A deposição dos efluentes industriais contaminados por metais pesados em águas superficiais e solos, se mostra como um dos grandes problemas encontrados atualmente, uma vez que os compostos metálicos são resistentes à decomposição e se acumulam nas cadeias alimentares, mantendo suas características tóxicas. Dentre os métodos utilizados para tratar águas contaminadas por metais, a adsorção ganha destaque, tornando importante a busca por adsorventes alternativos como a Bentonita. Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi de avaliar a atuação de dois tipos de Bentonitas, chocolate e verde, como adsorvente de íons metálicos de Cobre (II) e de Níquel (II) em solução aquosa. As argilas foram lavadas, secas, manualmente moídas, uma parte delas foi calcinada a 500°C, e as naturais e calcinadas foram passadas em peneira de 100 Mesh. A fim de otimizar o processo de adsorção, foi realizado um planejamento fatorial experimental do tipo 2^3 , possuindo como variáveis independentes Concentração, Massa de adsorvente e Tempo de contato. Os resultados dos experimentos realizados com as Bentonitas, in natura e calcinadas, mostraram valores altos de remoção do metal, em curto período de tempo, contudo, com a calcinação, as argilas perderam um pouco da capacidade de remoção dos metais (atingindo valores acima de 97,79%, in natura e máxima de 92,50%, calcinada). Tomando como base as melhores condições obtidas do planejamento experimental, foram realizados os ensaios cinéticos, ajustando os dados experimentais aos modelos empíricos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os dados se ajustaram bem aos dois modelos, contudo, o modelo de pseudo-segunda ordem obteve maiores valores de coeficiente de correlação (R^2) e Teste F, indicando que a adsorção dos metais pelas argilas ocorreu por quimissorção. No estudo do equilíbrio de adsorção, também foi utilizado a melhor condição do planejamento experimental, e os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. O modelo de isoterma de equilíbrio que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Redlich-Peterson, com β tendendo para zero, indicando que, em concentrações elevadas de concentração, essa isoterma assume a forma da isoterma de Freundlich, corroborando o que foi observado no estudo cinético. Os resultados de remoção obtidos para as Bentonitas in natura e calcinadas mostraram-se satisfatórios, devido ao alto poder de remoção dos íons metálicos em curto período de tempo, indicando que a argila Bentonita possui alto potencial de aplicação, devido seu baixo custo de aquisição e bom desempenho na remoção de Cobre (II) e Níquel (II) em soluções aquosas. Comparando os resultados de cada argila, in natura e calcinada, na adsorção de cada metal, aferiu-se que as Bentonitas naturais mostraram melhores resultados na adsorção de Cobre (II), sendo que, nas

condições consideradas para a adsorção do íon cobre, a Bentonita chocolate natural obteve maiores resultados de remoção, quando comparada com a Bentonita verde natural.

Palavras-chave: Adsorção. Cobre (II). Níquel (II). Bentonitas naturais. Bentonitas calcinadas.

ABSTRACT

The deposition of contaminated industrial effluents by heavy metal in surface waters and soils, shows like one of the biggest problems found today, once that these metallic compounds are resistant to decomposition e accumulates itself in food chains, keeping its toxic characteristics. Between the methods used to treat waters contaminated by metals, the adsorption stands out, showing that is important to search for alternatives adsorbents like the bentonite. The objective of this research was to evaluate the actuation of two types of bentonite, the chocolate and the green one, as adsorbent of metallic ions of Copper (II) and Nickel (II) in aqueous solution. The clays were washed, dried, manually ground, part of them were calcinated in 500°C, the natural and calcinated ones were ran through a 100 Mesh sieve. With the intention of optimizing the adsorption process, an experimental factorial planning of type 2^3 was carried out, having as independent variables the Concentration, Adsorbent mass, and Contact time. The experiment results performed with Bentonite, calcinated and in natura showed high metal removal values, in a short period of time, however, with the calcination, the clays lost some capacity of metal removal (reaching values above 97,79% in natura and maximum of 92,50%, calcinated). Based on the best conditions obtained from the experimental planning, we performed Kinect tests, adjusting the experimental data to the empirical models of pseudo-first and pseudo-second orders. The data were well adjusted for both models, however, the kinetic model of pseudo-second order obtained higher values of correlation coefficient (R^2) and Test F, indicating that the adsorption of the metal by the clays occurred by chemisorption. In the adsorption balance study, it was also used the best condition of experimental planning, and the experimental data were adjusted to the Langmuir Freundlich and Redlich-Peterson models. The model of isotherm balance that showed the best fit was the Redlich-Peterson model, with β tending to zero, indicating that, in higher concentrations, this isotherm assumes the form of Freundlich, corroborating what we saw in the Kinetic study. The removal results obtained for Bentonite in natura and calcinated was satisfactory, due to the high power of removal of metallic ions in a short period of time, indicating that the Bentonite clay has a high potential of application, due its low acquisition cost and good performance in Copper (II) and Nickel (II) removal in aqueous solutions. Comparing the results of each clay, in natura and calcinated, in the absorption of each metal, it was measured that the natural Bentonitas showed the best results in Copper (II) adsorption, being that, in the considered conditions to the copper ion adsorption, the chocolate

natural Bentonita obtained the greatest results of removal, when compared to green natural Bentonita.

Key-words: Adsorption. Copper (II). Nickel (II). In natura Bentonite. Calcinated Bentonite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação do sistema de adsorção, com as partículas do adsorvato (em cinza escuro) se acumulando na superfície da partícula adsorvente.	26
Figura 2 -	Etapas da Cinética de adsorção.....	29
Figura 3 -	Representação da estrutura dos argilominerais do grupo das esmectitas.	35
Figura 4 -	Estrutura da montmorilonita.....	36
Figura 5 -	Bentonitas utilizadas no estudo a) Bentonita chocolate e b) Bentonita verde.....	46
Figura 6 -	Argilas a) Bentonita chocolate e b) Bentonita verde lavadas e secas.....	47
Figura 7 -	Preparação das amostras de Bentonita chocolate e Bentonita verde para os ensaios de adsorção.....	48
Figura 8 -	Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial da adsorção de Cobre (II) pela a) Bentonita chocolate natural e pela b) Bentonita verde natural, e de Níquel (II) pela c) Bentonita chocolate natural e d) Bentonita verde natural, para a variável resposta qt.....	58
Figura 9 -	Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial da adsorção de Cobre (II) pela a) Bentonita chocolate natural e pela b) Bentonita verde natural e de Níquel (II) pela c) Bentonita chocolate natural e d) Bentonita verde natural, para a variável resposta R%.....	60
Figura 10-	Gráficos de contorno para a) e c) Bentonita chocolate natural, b) e d) Bentonita verde natural, na adsorção de Cobre (II).....	64
Figura 11-	Gráficos de contorno para a) e c) Bentonita chocolate natural, b) e d) Bentonita verde natural, na adsorção de Níquel (II).....	65
Figura 12-	Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial da adsorção de Cobre (II) pela a) Bentonita chocolate calcinada e pela b) Bentonita verde calcinada, e de Níquel (II) pela c) Bentonita chocolate calcinada e d) Bentonita verde calcinada, para a variável resposta qt.....	73
Figura 13	Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial da adsorção de Cobre (II) pela a) Bentonita chocolate calcinada e pela b) Bentonita verde calcinada e de Níquel (II) pela c) Bentonita chocolate calcinada e d) Bentonita verde calcinada, para a variável resposta R%.....	74
Figura 14-	Gráficos de contorno para a) e c) Bentonita chocolate calcinada, b) e d) Bentonita verde calcinada, na adsorção de Cobre (II).....	77

Figura 15-	Gráficos de contorno para a) e c) Bentonita chocolate calcinada, b) e d) Bentonita verde calcinada, na adsorção de Níquel (II).....	78
Figura 16-	Representação dos ajustes para a Bentonita chocolate natural com Cobre (II) aos modelos cinéticos de a) Pseudo-primeira ordem e b) Pseudo-segunda ordem e Bentonita chocolate natural com Níquel (II) aos modelos cinéticos de c) Pseudo-primeira ordem e d) Pseudo-segunda ordem.....	80
Figura 17-	Representação dos ajustes para a Bentonita verde natural com Cobre (II) aos modelos cinéticos de a) Pseudo-primeira ordem e b) Pseudo-segunda ordem e Bentonita verde natural com Níquel (II) aos modelos cinéticos de c) Pseudo-primeira ordem e d) Pseudo-segunda ordem.....	83
Figura 18-	Representação dos ajustes para a Bentonita chocolate calcinada com Cobre (II) aos modelos cinéticos de a) Pseudo-primeira ordem e b) Pseudo-segunda ordem e Bentonita chocolate calcinada com Níquel (II) aos modelos cinéticos de c) Pseudo-primeira ordem e d) Pseudo-segunda ordem e d).....	87
Figura 19-	Representação dos ajustes para a Bentonita verde calcinada com Cobre (II) aos modelos cinéticos de a) Pseudo-primeira ordem e b) Pseudo-segunda ordem e Bentonita verde calcinada com Níquel (II) aos modelos cinéticos de c) Pseudo-primeira ordem e d) Pseudo-segunda ordem.....	90
Figura 20	Ajustes dos dados de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural para os modelos de a) Langmuir, b) Freudlich e c) Redlich-Peterson.....	93
Figura 21-	Ajustes dos dados de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural para os modelos de a) Langmuir, b) Freudlich e c) Redlich-Peterson.....	95
Figura 22-	Ajustes dos dados de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde natural para os modelos de a) Langmuir, b) Freudlich e c) Redlich-Peterson.....	96
Figura 23-	Ajustes dos dados de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde natural para os modelos de a) Langmuir, b) Freudlich e c) Redlich-Peterson.....	98

Figura 24	Ajustes dos dados de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate calcinada para os modelos de a) Langmuir, b) Freudlich e c) Redlich-Peterson.....	99
Figura 25	Ajustes dos dados de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada para os modelos de a) Langmuir, b) Freudlich e c) Redlich-Peterson.....	101
Figura 26-	Ajustes dos dados de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde calcinada para os modelos de a) Langmuir, b) Freudlich e c) Redlich-Peterson.....	102
Figura 27-	Ajustes dos dados de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde calcinada para os modelos de a) Langmuir, b) Freudlich e c) Redlich-Peterson.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Valores reais utilizados no Planejamento Experimental para as Bentonitas in natura e calcinadas.....	49
Tabela 2-	Matriz com os valores codificados do planejamento fatorial 23 para as Bentonitas in natura e calcinadas.....	50
Tabela 3-	Matriz com os valores codificados do planejamento fatorial 23 para as Bentonitas in natura e calcinadas.....	53
Tabela 4	Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde natural.....	54
Tabela 5-	Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural.....	56
Tabela 6-	Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde natural.....	57
Tabela 7	ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento experimental fatorial de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural e verde natural com as variáveis resposta.....	62
Tabela 8-	ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento experimental fatorial de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural e verde natural com as variáveis resposta.....	63
Tabela 9-	Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental da adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate calcinada.....	67
Tabela 10-	Tabela 10. - Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental da adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde calcinada.....	68
Tabela 11-	Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental da adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada.....	70
Tabela 12-	Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental da adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde calcinada.....	71
Tabela 13-	NOVA e coeficiente de determinação do planejamento experimental fatorial de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural e verde natural com as variáveis resposta.....	75
Tabela 14-	ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento experimental fatorial de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural e verde natural com as variáveis resposta.....	76

Tabela 15-	ANOVA da cinética de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	81
Tabela 16-	ANOVA da cinética de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	81
Tabela 17-	Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Cobre (II).....	82
Tabela 18-	Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Níquel (II).....	82
Tabela 19-	ANOVA da cinética de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde natural para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	84
Tabela 20-	ANOVA da cinética de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde natural para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	85
Tabela 21-	Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita verde natural na adsorção de Cobre (II).....	85
Tabela 22-	Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita verde natural na adsorção de Níquel (II).....	86
Tabela 23-	ANOVA da cinética de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate calcinada para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	87
Tabela 24-	ANOVA da cinética de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	88
Tabela 25-	Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita chocolate calcinada na adsorção de Cobre (II).....	88
Tabela 26-	Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita chocolate calcinada na adsorção de Níquel (II).....	89
Tabela 27-	ANOVA da cinética de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde calcinada para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	90
Tabela 28-	ANOVA da cinética de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde calcinada para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	91
Tabela 29-	Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita verde calcinada na adsorção de Cobre (II).....	91
Tabela 30-	Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita verde calcinada na adsorção de Níquel (II).....	92
Tabela 31-	ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural.....	94

Tabela 32-	Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Cobre (II).....	94
Tabela 33-	ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural.....	95
Tabela 34-	Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Níquel (II).....	96
Tabela 35-	ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde natural.....	97
Tabela 36-	Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita verde natural na adsorção de Cobre (II).....	97
Tabela 37	ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde natural.....	98
Tabela 38	Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita verde natural na adsorção de Níquel (II).....	99
Tabela 39	ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate calcinada.....	100
Tabela 40	Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita chocolate calcinada na adsorção de Cobre (II).....	100
Tabela 41	ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada.....	101
Tabela 42	Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita chocolate calcinada na adsorção de Níquel (II).....	102
Tabela 43	ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde calcinada.....	103
Tabela 44	Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita verde calcinada na adsorção de Cobre (II).....	103
Tabela 45	ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde calcinada.....	104
Tabela 46	Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita verde calcinada na adsorção de Níquel (II).....	105
Tabela 47	Resumo dos melhores resultados dos ensaios de adsorção dos metais pelas Bentonitas Naturais.....	106
Tabela 48	Resumo dos melhores resultados dos ensaios de adsorção dos metais pelas Bentonitas Calcinadas.....	106

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BCN	Bentonita chocolate natural
BVN	Bentonita verde natural
BCC	Bentonita chocolate calcinada
BVC	Bentonita verde calcinada
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
qt	Quantidade adsorvida do metal
R%	Quantidade removida do metal
Rpm	Rotação por minuto
pH	Potencial hidrogeniônico
X1	Concentração
X2	Massa do adsorvente
X3	Tempo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Contaminação das águas por metais pesados e seus efeitos	21
3.2 Metais pesados em efluentes industriais	22
3.2.1 Cobre	23
3.2.2 Níquel	23
3.3 Tratamento de águas residuárias contendo metais pesados	24
3.4 Adsorção	25
3.4.1 Parâmetros que influenciam no processo de adsorção	27
3.4.2 Cinética de adsorção	28
3.4.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	29
3.4.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	30
3.4.3 Equilíbrio da adsorção	30
3.4.4 Isotermas de Adsorção	31
3.5 Argilas e Argilominerais	34
3.6 Argila Bentonita	37
3.6.1 Ativação térmica de argilas (Calcinação)	39
3.7 Usos da argila Bentonita como adsorvente de metais – Estado da Arte	39
3.8 Planejamento Experimental	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Adsorvente	46
4.2 Preparação do adsorvente para o estudo	46
4.2.1 Processo de preparação das amostras do adsorvente	46
4.3 Preparação das soluções de trabalho	48
4.4 Ensaios de adsorção	49
4.4.1 Planejamento Experimental	49
4.4.2 Cinética de adsorção para a Bentonita em sistema de banho finito	51
4.4.3 Isotermas de adsorção para a Bentonita em sistema de banho finito	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Análise do Planejamento Experimental	53
5.2 Argilas Naturais	53

<i>5.1.2 Argilas Calcinadas</i>	66
<i>5.1.3 Modelagem da Cinética de Adsorção</i>	79
<i>5.1.4 Modelagem das Isotermas de Adsorção</i>	92
5.1 Comparações entre o desempenho das argilas	105
6 CONCLUSÕES	107
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
REFERÊNCIAS	110

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o desenvolvimento tecnológico, das atividades agrícolas predatórias e das indústrias cresceram intensamente, resultando no aumento gradual da exploração dos recursos naturais para satisfazer as necessidades da sociedade moderna. Percebeu-se, então que este desenvolvimento custa caro para a manutenção do meio ambiente, produzindo altos níveis de poluição do solo, do ar e das águas, devido ao descarte inadequado de rejeitos.

Nesse sentido, a contaminação dos recursos hídricos tem gerado preocupações acerca dos poluentes introduzidos por meio das atividades antropogênicas. A disposição inadequada dos poluentes, principalmente industriais, aumentam a possibilidade de contaminação dos recursos hídricos resultando que, de acordo com Cantuaria et al. (2015) e Borges (2018), a contaminação da água por metais tóxicos seja um dos grandes problemas encontrados atualmente. Levando a necessidade de se encontrar uma solução simples e econômica.

Os compostos metálicos são resistentes à decomposição e, assim, se acumulam nas cadeias alimentares, mantendo suas características tóxicas, podendo causar desequilíbrio aquático e contaminar o solo, gerando assim modificações bruscas nos ecossistemas, além de prejudicar a saúde da população (CANTUARIA *et al.*, 2015).

Isto mostra que, conforme Maciel (2016), as indústrias são os principais responsáveis pela geração de efluentes contendo compostos fenólicos e corantes, e, principalmente metais pesados como chumbo, níquel, cádmio, mercúrio e entre outros. Consequentemente, esses tipos de efluentes não devem ser descartados na rede pública de esgoto, pois, os tratamentos adequados a estes não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos existentes (PINTO, 2011).

Neste contexto, essa problemática tem promovido o desenvolvimento de pesquisas, com o objetivo de obter métodos eficientes e de baixo custo no tratamento de águas residuárias. De acordo com Silva (2005), os metais amplamente citados em estudos sobre a remoção de contaminantes deste tipo são o chumbo (Pb), cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Cádmio (Cd), Zinco (Zn) e o Níquel (Ni).

O tratamento de águas residuais que contém metais acima da concentração permitida estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – através da Resolução nº 430 de 2011 que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, que admitem valores máximos para despejo de águas contaminadas pelos metais cobre e níquel, por exemplo, de 1,0 mg.L⁻¹ e 2,0 mg.L⁻¹, respectivamente, se mostra de grande importância, visto que, se não tratada anteriormente ao descarte, podem causar problemas ambientais e de saúde.

De acordo com Uddin (2017), várias tecnologias têm sido propostas para tratar águas contaminadas por metais pesados. Logo, várias técnicas como a precipitação por via química, filtração por membrana, eletrólise, oxi-redução, troca iônica, etc., têm sido usadas para remover esses poluentes perigosos. Contudo, essas técnicas não são adequadas para a remoção de baixas concentrações de metais, devido a elevados custos necessários a seu funcionamento e/ou a produção de resíduos, que necessitam de outros tratamentos, com. Desta forma, o processo de adsorção é uma técnica adequada para remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos de águas residuais, pois apresentam diversas vantagens como: baixo custo, disponibilidade de materiais, lucratividade, facilidade de operação, eficiência e eficácia em relação as outras técnicas. Contudo, uma das desvantagens dessa técnica é a geração de resíduos perigosos, que devem passar por pós-tratamento ou destinação final correta (UDDIN, 2017).

Neste contexto, há um crescente interesse pelo uso de argilominerais como adsorventes na remoção de metais tóxicos. Isso devido a sua viabilidade técnico econômica, a possibilidade de reuso e a eficiência no processo de adsorção, que associados à sua disponibilidade abundante os tornam adsorventes de baixo custo (MARÇANO; BERTOLINO e SIMÕES, 2019).

Nesse cenário, o presente trabalho utilizará o método de adsorção, utilizando a argila Bentonita, por esta possuir alta capacidade de troca iônica, de sorção e baixo custo de aquisição, características estas, bastante relevantes para se considerar sua aplicação em escala industrial (SOUZA SANTOS, 1989c; SILVA, 2005), além de serem satisfatoriamente abundantes as reservas medidas no Brasil, que em 2017 atingiram cerca de 54,1 milhões de toneladas, possuindo como os principais Estados produtores a Paraíba com 49,8%, São Paulo com 33,6% e Bahia com 15,3% (ANM, 2018), de forma a avaliar seu potencial na remoção de metais pesados em soluções aquosas, na expectativa que a argila Bentonita seja utilizada como opção barata, principalmente em regiões abundantes deste bem mineral e próxima a estes, e simples no tratamento de efluentes industriais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudo comparativo do uso das argilas Bentonita chocolate e verde, in-natura e calcinada, como adsorvente de metais pesados como Cobre (Cu^{2+}) e Níquel (Ni^{2+}), em soluções aquosas.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Aplicar a técnica do planejamento experimental com o intuito de estudar o efeito das variáveis: massa do adsorvente, concentração dos íons metálicos e tempo de contato em solução aquosa;
- ✓ Avaliar a cinética de adsorção nas argilas com os metais estudados;
- ✓ Estudar as Isotermas de Adsorção das argilas com os metais estudados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contaminação das águas por metais pesados e seus efeitos

A água é um dos elementos mais vitais para os seres humanos, pois, seu uso vai além da necessidade biológica. Logo, a água doce é necessária nos mais diversos usos como na agricultura, nas indústrias, construção, entre outros, e apesar da maior parte do planeta ser coberto de água, aproximadamente 97,5% desta é salgada, oriunda dos oceanos. Naturalmente, o sistema Terra possui o ciclo hidrológico que é responsável pela purificação e abastecimento da água na natureza, contudo, a intensidade das atividades humanas, tais como, a poluição dos recursos e sua má distribuição, fazem que esse processo natural seja insuficiente (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

As disponibilidades de água doce não são ilimitadas. Como consequência da exploração demográfica e do rápido aumento das necessidades na agricultura e na indústria moderna, os recursos hídricos constituem objeto de demanda crescente. Desse modo, à água após o seu uso, é restituída ao seu ambiente natural, no qual, não deve comprometer os possíveis usos que podem ser feitos. Logo, a contaminação é uma modificação da qualidade da água provocada pelo homem, de tal forma a torná-la inapta ou danosa ao consumo por parte do homem, da indústria, da agricultura, da pesca, das atividades recreativas, dos animais domésticos e selvagens (DERISIO, 2017).

A contaminação das águas se caracteriza pela presença de matérias em quantidades ou concentrações acima dos padrões estabelecidos por órgãos devidos em função do seu uso. Os maiores contaminantes das águas, são águas residuárias. A presença de metais em águas, acima desses padrões, também é um problema relevante como forma de contaminação.

Contudo, em baixas concentrações nas águas, esses metais são considerados micronutrientes essenciais para o desenvolvimento e a garantia de sobrevivência dos seres vivos, porém, tornam-se tóxicos quando ultrapassam valores considerados adequados, principalmente, para o consumo humano, podem provocar efeitos tóxicos e até ocasionar a morte (UECHI, GABAS, LASTORIA, 2017).

Tingimento, bateria, impressão, mineração, engenharia metalúrgica, galvanoplastia, pigmento, PVC estabilizadores, operações de energia nuclear, fabricação de aparelhos elétricos, semicondutor, cosméticos e assim por diante pertencem as indústrias que geram vários tipos de poluentes em efluentes de águas residuais. Da mesma maneira, a cada dia novos poluentes estão

surgindo, se tornando agravante tanto para a saúde humana, quanto para sua remoção (UDDIN, 2017).

Dessarte, o que se tem observado é um aumento significativo das concentrações de determinados metais nocivos ao homem devido às atividades humanas, principalmente as atividades industriais, de mineração e agrárias. Assim, regiões próximas a atividades mineradoras e de descarte de efluentes industriais poderão apresentar valores muito superiores de metais, do que os valores típicos observados naturalmente no meio ambiente.

3.2 Metais pesados em efluentes industriais

Segundo Uddin (2017), os metais pesados são elementos químicos que podem contaminar uma grande área de terra devido à sua presença em lodo, fertilizantes, pesticidas, lixo municipal, resíduos de minas e indústrias de fundição. Em outras palavras, a maioria dos metais pesados são conhecidos por serem agentes cancerígenos e podem representar uma séria ameaça a população por serem não degradáveis, persistentes e se acumulam nas cadeias alimentares.

Os metais pesados podem ser derivados de fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais compreendem principalmente o intemperismo da rocha-mãe e as fontes antropogênicas incluem a produção industrial, o uso de fertilizantes e a descarga de esgoto (ZHOU *et al.*, 2020). Desse modo, a agricultura, o processamento industrial (como na fabricação de metais, revestimento de superfícies, fabricação de tintas e baterias) e a mineração (nas operações de extração e tratamento de minérios ricos em um determinado elemento ou composto químico, como exemplo a Calcopirita e Bornita, principais minerais de cobre, e a Garnierita, principal mineral de Níquel), são ações antropogênicas que, de acordo com Ali *et al.* (2019) tem elevado as concentrações de metais pesados em ciclos biogeoquímicos.

À vista disso, cada país possui seu próprio regulamento sobre o descarte de efluentes contendo metais pesados. No Brasil, a concentração limite para esses tipos de metais é determinada pelo CONAMA, mais recentemente pela Resolução nº 430 de 2011. Os valores máximos admissíveis para despejo dos íons de cobre e níquel, objetos de estudo desta pesquisa, são $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Desta forma, Ming-Quin *et al.* (2010) destacaram que, um dos principais poluentes da água e, principalmente, de efluentes industriais são os metais pesados. Assim, a preocupação é devida sua natureza não biodegradável, grande tempo de decomposição e de difícil remoção, além de sua toxicidade.

A seguir será feita uma descrição detalhada dos principais metais pesados encontrados em águas residuárias industriais que serão utilizados nesta pesquisa.

3.2.1 Cobre

O cobre foi provavelmente o primeiro metal a ser descoberto e trabalhado pelo homem. O emprego desse metal possibilitou um progresso para as civilizações na idade da pedra e do bronze. Pois, ainda hoje, é um elemento muito importante no desenvolvimento de novas tecnologias (RODRIGUES *et al.*, 2012).

Nesse sentido, é um metal nobre, como ouro e prata, ocupando a posição entre níquel e zinco no grupo IB da tabela periódica. Ou seja, é um elemento muito importante industrialmente devido suas diversas propriedades físicas como sua aparência (cor avermelhada), muito duro, tenaz e maleável, baixa corrosão, capacidade de formar ligas, alta condutividade térmica e elétrica, e pode ser reduzido a lâminas e fios muito finos (ANM, 2017), resultando, assim, nos mais diversos produtos como condutores elétricos, equipamentos, ligas metálicas, fogos de artifícios, preparo de agrotóxicos, entre outros.

Grande parte do cobre encontrado sobre a superfície da Terra, é oriundo de ações antropogênicas, principalmente, pelas atividades de mineração, pela queima de carvão mineral e fundição. Conforme, afirma Homem (2001), 80% desse metal pesado, que é despejado em aterros industriais, são oriundos da mineração, 15% são derivados da indústria de fertilizantes e apenas 5% provém do lixo doméstico.

No que tange a toxicidade do cobre, este se mostra como um dos metais menos tóxicos e essenciais para o homem, já que é um elemento que participa nos processos de formação do sangue e utilização do ferro. Contudo, em caso de toxicidade aguda, pode resultar em doenças como o Mal de Wilson, onde o seu excesso é depositado no cérebro, ossos, fígado, estômago, rins, pâncreas, miocárdio, podendo provocar rigidez dos membros e hipoparatiroidismo (KLEINÜBING, 2006).

3.2.2 Níquel

O níquel é um metal branco-prateado, maleável, com brilho notável, que a temperatura ambiente se torna sólido, e juntamente com o cobalto e o ferro, formam a primeira série dos metais de transição da VIII B da tabela periódica. Possui propriedades térmicas relativamente

altas, condutividade elétrica e propriedades ferromagnéticas, e é utilizado sozinho ou na forma de ligas com ferro, cromo, entre outros (MACIEL, 2016).

Quimicamente, ele é menos reativo que o ferro e a prata, resistente a corrosão pelo ar, água e álcalis (base, sal iônico de um metal alcalino ou de um metal alcalinoterroso), mas se dissolve rapidamente em contato com ácidos oxidantes (BARCELOUX, 1999).

Desse modo, é um metal bastante resistente a corrosão, o que faz que 65% seja empregado na fabricação de aço inoxidável (austenítico ou corrente), 12% em superligas de níquel, e os outros 23% é utilizado na produção de outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagem de moedas, revestimentos metálicos e fundição (MACIEL, 2016).

Em relação aos malefícios do seu consumo, este é considerado do Grupo 1 de agentes carcinogênicos nas pesquisas da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC-International Agency for Research on Cancer), podendo causar câncer nos pulmões, na cavidade nasal e nos seios paranasais (IARC, 2015).

3.3 Tratamento de águas residuárias contendo metais pesados

Para mitigar o efeito do despejo de águas contendo metais sobre o meio ambiente, muitos estudos têm sido desenvolvidos em busca de novas tecnologias para remoção dessas substâncias. Desse modo, as tecnologias usadas para remoção de metais pesados em águas produzidas têm mudado consideravelmente nos últimos anos. Em parte, decorrente das regulamentações ambientais (SILVA, 2010).

No que tange a atualidade, a questão ambiental tem sido tema de discussões e, desta forma, a preocupação com a conservação dos recursos naturais, e com a degradação provocada pelas empresas tem sido estudada de forma mais rígida (CRUZ, VASCONCELOS e OLIVEIRA, 2014).

Nesse ínterim, a contaminação química da água a partir da ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, desencadeou a necessidade de desenvolver políticas e tecnologias no intuito de evitar a contaminação e de remover esses poluentes encontrados em resíduos, sejam eles líquidos e gasosos. Isto é, os metais, encontrados em quantidades traço, geralmente oferecem resistência a métodos comuns de tratamento de efluentes, demandando novas tecnologias para sua remoção efetiva (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Seguindo essa linha de pensamento, Foong *et al.* (2020) expressa que existe muitos métodos capazes de remover metais pesados, como a troca iônica, oxidação/redução química,

osmose reversa, adsorção, entre outros. Porém, alguns possuem fatores que limitam seu uso, incluindo condições adversas de operação, altos custos operacionais e possibilidade de contaminantes secundários.

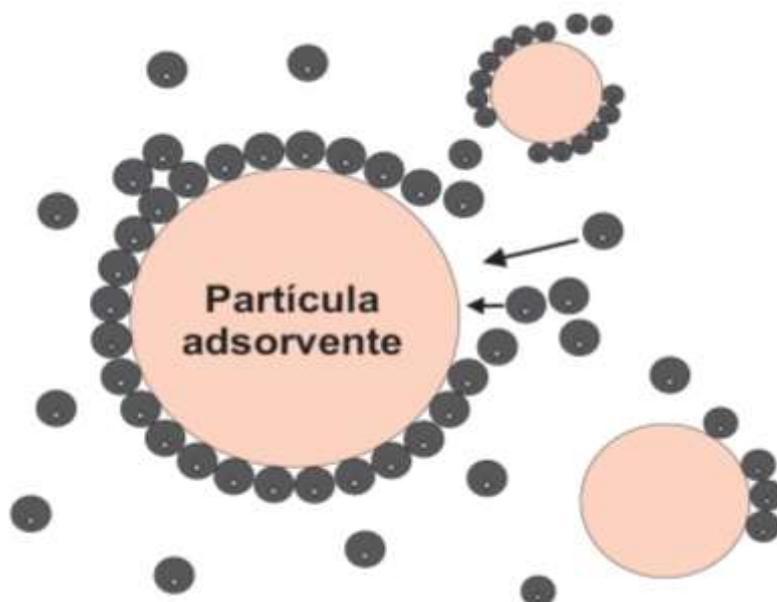
Dessa forma, verifica-se a necessidade de técnicas e materiais de baixo custo e que sejam também eficazes para a remoção de metais pesados. Com isso, a adsorção se apresenta como um dos métodos mais vantajoso devido suas vantagens significativas como baixo custo, disponibilidade, lucratividade, facilidade de operação, eficiência, baixo custo de adsorventes no mercado e eficácia do que outras técnicas (MOTA *et al.*, 2020).

3.4 Adsorção

De acordo com Nascimento *et al.* (2020), a adsorção tornou-se um dos métodos mais populares e eficientes no tratamento de contaminantes traços em efluentes contaminados, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas, apresentando-se tecnologicamente importante devidos suas aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental.

É uma operação de separação físico-químico, de transferência de massa, que estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em uma fase fluida, gasosa ou líquida (Figura 1.), possibilitando a separação das substâncias que compõem esses fluidos. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos ou adsorbatos, enquanto que a fase sólida que captura estes é chamada de adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 1 - Representação do sistema de adsorção, com as partículas do adsorbato (em cinza escuro) se acumulando na superfície da partícula adsorvente



Fonte: Próprio autor, 2021

Visto que, o adsorbato se acumula sobre a superfície externa do adsorvente, quanto maior for área específica, maior será a eficiência de adsorção, justificando assim, uma das características dos adsorventes serem, geralmente, sólidos com partículas porosas (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A interação entre o adsorbato e o adsorvente pode se dar de duas formas: a quimissorção e a fisissorção. A quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as duas fases, resultando em uma reação e nova ligação química, irreversível, gerando assim, a formação de uma monocamada sobre superfície do adsorvente (SILVA, 2005). Enquanto isso, a fisissorção se caracteriza pela interação relativamente fraca entre o adsorbato e à superfície do adsorvente, envolvendo, principalmente, interações de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Esse tipo de adsorção é rápido, reversível e, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorbato é inalterada (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Outra peculiaridade a respeito da fisissorção é a formação de multicamadas de moléculas adsorvidas, porém, Figueiredo (1987), afirma que, à medida que aumenta o número de camadas, a força de adsorção vai diminuindo.

3.4.1 Parâmetros que influenciam no processo de adsorção

A adsorção é resultado da combinação dos tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Consequentemente, são vários os parâmetros que influenciam na qualidade dos resultados, de maneira considerável, do processo adsorptivo. A seguir, serão pontuados alguns desses fatores, de acordo com Nascimento *et al.* (2020):

- *Área Superficial*: O quanto um determinado material é adsorvido por outro está profundamente relacionado a área superficial específica do adsorvente, ou seja, a intensidade da adsorção será proporcional à área superficial específica, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção;

- *Propriedades do Adsorvente*: As características de natureza físico-química do adsorvente é um fator importante, visto que sua capacidade e a taxa de adsorção dependem diretamente da área superficial específica, da porosidade, do volume específico de poros, da distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor;

- *Propriedades do Adsorbato*: o tamanho do adsorbato é levado em consideração sempre quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Além disso, outra característica importante é a polaridade do adsorbato, uma vez que sua polaridade terá mais afinidade com o solvente ou com o adsorvente;

- *Temperatura*: Uma vez que se aumenta a temperatura, o processo de adsorção pode ser afetado, principalmente a constante de velocidade de adsorção. Esse aumento pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorbato, resultando em uma mudança na capacidade de adsorção devido a alteração do estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvente. Além disso, o aumento da temperatura amplia a taxa de difusão das moléculas do adsorbato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, isso acontece resultado da redução na viscosidade da solução, que pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorbato. Assim, através do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção;

- *O pH e o potencial de carga zero (PCZ)*: O pH afeta a adsorção e o quanto que o pH afeta depende do tipo de adsorvente, já que as cargas da sua superfície dependem da sua composição e características superficiais. Assim, este parâmetro determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato. O (s) valor

(es) de pH, é (são) obtido (os) nos ensaios do cálculo do ponto de carga zero (PZC), que determina o índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou carregada negativamente em função do pH. Desse modo, para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva, tornando favorecida a adsorção de ânions; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa, tornando favorecida a adsorção de cátions. Assim, a importância da obtenção do PZC na adsorção são de que as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que se tenha maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática;

• *Equilíbrio das espécies*: É necessário saber quais metais estão agindo como poluentes no meio, para que se possa aferir em qual pH poderá ser trabalhado a adsorção, já que, a variação do pH favorece a formação de uma espécie em relação a outras. Desse modo, ao aplicar o método de adsorção para o tratamento de efluentes, faz-se necessário que se analise qual o valor do ponto de carga zero (PZC), visto que, os materiais com carga superficial negativa terão maior afinidade por espécies positivas. Assim, o mesmo princípio se aplica aos materiais com carga superficial positiva.

3.4.2 Cinética de adsorção

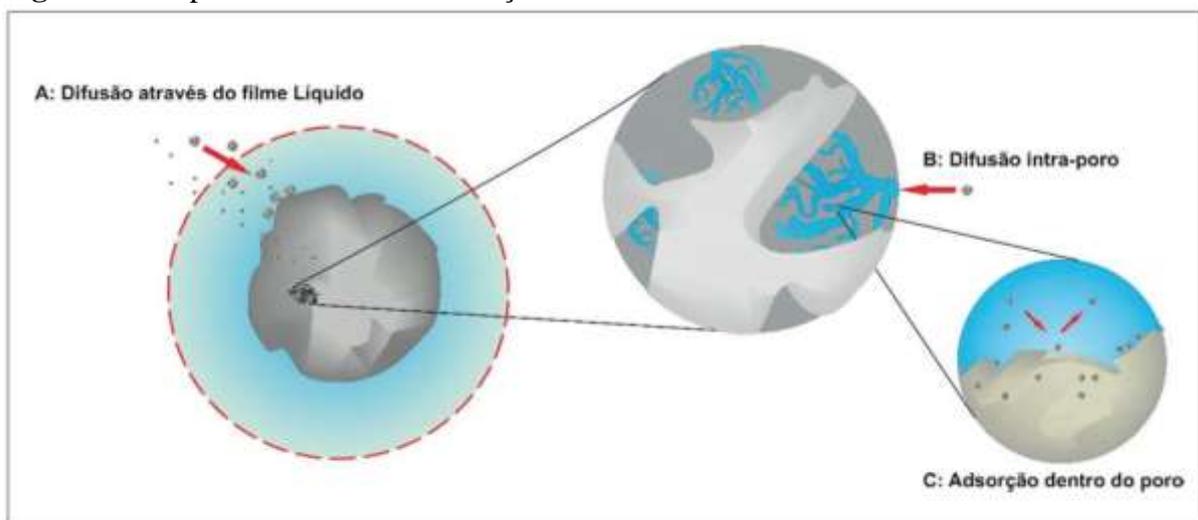
A cinética de adsorção permite verificar a possibilidade de uso de um determinado adsorvente. É expressado como a taxa de remoção do adsorbato, no meio fluido, em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida para o interior da partícula do adsorvente, que deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Conforme Inglezakis, Fyrillas e Park (2019) e Nascimento *et al.* (2020), a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos, tais como:

- a) Transferência de massa externa: A transferência de massa externa corresponde a transferências de moléculas da fase fluida para a superfície da partícula adsorvente, através de uma camada de fluido que envolve a partícula. Essa primeira etapa pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação, ou seja, com o aumento da quantidade de soluto, pode acelerar o seu transporte da solução para a superfície do sólido adsorvente;
- b) Difusão no poro: Esse processo é ocasionado pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros. É este processo que geralmente é considerada a etapa determinante.

c) Difusão na superfície: É o processo, na qual corresponde à difusão daquelas moléculas que foram totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A Figura 2. descreve as etapas descritas dos processos que compõem a cinética de adsorção.

Figura 2 - Etapas da Cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.*, (2020).

De acordo com Silva (2010), a velocidade de remoção do soluto depende das características físicas e químicas do adsorbato (solubilidade, peso molecular, natureza, etc.), do adsorvente (propriedades físicas como porosidade e estrutura dos poros), da interação do adsorvente-adsorbato e do sistema experimental. Há dois parâmetros importantes a serem determinados na adsorção, são eles: seu mecanismo e a taxa de adsorção do soluto. Esses dois parâmetros determinam o tempo de residência necessário para que o processo se complete (HO, 2004).

Nesse sentido, para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa, vários modelos cinéticos lineares são utilizados. Entretanto, os modelos frequentemente utilizados são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o de Weber-Morris (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

3.4.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren, 1898, foi a pioneira entre as equações desenvolvidas para medir a taxa de adsorção em substâncias sólidas dentro de um sistema de adsorção

sólido/líquido (HO e MCKAY, 1998). Esta equação é conhecida como equação cinética ou modelo de pseudo-primeira ordem, e é aplicável em tempos de contato acima dos 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (ANDIA, 2009). O modelo de pseudo-primeira ordem é aplicado quando a resistência à transferência de massa ocorre predominantemente no sólido (CANTUARIA, 2014). É dado pela Equação 3.1:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.1)$$

Onde,

q_t : quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente em um tempo t (min) (mg g^{-1});

q_e : quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente na fase sólida em equilíbrio (mg g^{-1});

K_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e;

t : tempo (min).

3.4.2.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Assim como o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem também se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida, diferindo que este relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (ANDIA, 2009). É utilizado quando o sistema que está sendo estudado segue um modelo de forças impulsoras não lineares (HO, 2004) e sua taxa de remoção é dada pela Equação 3.2:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (3.2)$$

Onde,

K_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.4.3 Equilíbrio da adsorção

Nascimento *et al.* (2020) declara que o estudo do equilíbrio de adsorção é essencial para que se possa obter informações relevantes sobre o estudo de um processo de separação por adsorção. Ou seja, o equilíbrio da adsorção é atingido quando determinada quantidade de um sólido adsorvente entra em contato com um volume líquido contendo um soluto adsorvível, e a

adsorção avança até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, assim como tudo na natureza se encaminha para o equilíbrio, na adsorção não é diferente, no qual as moléculas ou íons de adsorvato tendem a migrar do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que um equilíbrio se estabeleça e a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante.

Este equilíbrio pode ser representado na forma de isotermas de adsorção, de modo a relacionar a concentração do adsorvato na fase fluida, juntamente com sua concentração na fase adsorvida a uma dada temperatura (SILVA, 2020).

3.4.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente, no equilíbrio, em uma dada temperatura (SILVA, 2010). Dessa forma, a determinação das isotermas é importante e muito utilizada nos procedimentos de adsorção pois, mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido por concentração na fase fluida a uma temperatura constante (MACIEL, 2016). Assim, esta relação mostra parâmetros que expressam as propriedades de superfície dos adsorventes bem como a afinidade dos mesmos pelos adsorbatos (TEIXEIRA, 2015).

Nascimento *et al.* (2020) afirma que, para a obtenção da isoterma de adsorção é necessária a adição de uma massa conhecida do adsorvente em determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) conhecidas, mas que sejam diferentes. Uma vez que, o equilíbrio é atingido, verifica-se a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_{eq}) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q). A partir dos resultados, é possível obter um gráfico de q versus C_{eq} .

Teixeira (2015) explicou que, para validar e entender os dados experimentais, são utilizados modelos matemáticos com o objetivo de descrever quantitativamente o grau de extensão da adsorção pelo adsorvente. Desse modo, a adequação dos dados experimentais e dos modelos permite uma melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo. Existem diversos modelos matemáticos que foram propostos para serem utilizados no ajuste das curvas isotérmicas experimentais. Dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (MACIEL, 2016).

a) Isoterma de Langmuir:

A isoterma de Langmuir foi projetada, principalmente, para descrever a adsorção de fase gás-sólido, mas também é utilizada para quantificar e contrastar a capacidade adsorvativa de vários adsorventes (ELMORSI, 2011), relacionando a cobertura de superfície, equilibrando as

taxas relativas de adsorção e dessorção (equilíbrio dinâmico) (AYAWEI, EBELEGI E WANKASI, 2017). A equação de Langmuir foi apresentada em 1916, é uma das mais utilizadas na representação de processos de adsorção e possui como pressupostos, de acordo com Nascimento *et al.* (2020):

- Existe um número definido de sítios;
- os sítios têm energia equivalente, e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- a adsorção ocorre em uma monocamada;
- e que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação de Langmuir (3.4) é representada por:

$$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.4)$$

Onde,

C_e: concentração do adsorbato na solução no equilíbrio (mg.g⁻¹);

K_L: constante de afinidade de Langmuir (L.mg⁻¹);

Q_{max}: capacidade máxima de adsorção do material (mg.g⁻¹) assumindo uma monocamada do adsorbato sobre o adsorvente e;

C_e: concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L⁻¹).

A constante K_L na equação de Langmuir relaciona a capacidade de adsorção, na qual pode estar correlacionado com a variação da área adequada e a porosidade do adsorvente, o que implica que a grande área superficial e o volume dos poros resultarão em uma maior capacidade de adsorção (AYAWEI, EBELEGI E WANKASI, 2017).

b) Isoterma de Freundlich:

Segundo Nascimento *et al.* (2020), o modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a medir a quantidade de material adsorvido e a quantidade de material na solução modelo. Esse modelo é aplicável aos processos de adsorção que ocorrem em superfícies heterogênea, fornecendo uma expressão que define a heterogeneidade de superfície e a distribuição exponencial de locais ativos e suas energias (AYAWEI, EBELEGI E WANKASI, 2017).

A equação de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies, descrevendo o equilíbrio em superfícies heterogêneas. O modelo sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai sendo coberta pelo adsorbato (ARAGÃO, 2012), representada por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

Onde,

q_e: quantidade de soluto adsorvido (mg.g⁻¹);

C_e: concentração de equilíbrio em solução (mg.L⁻¹);

n: constante relacionada com a intensidade de adsorção e;

K_F: constante de capacidade de adsorção de adsorvente (mg^{1-(1/n)}.g⁻¹.L^{-1/n}).

Os parâmetros K_F e 1/n são então determinados a partir de regressão linear, através da construção de um gráfico com os valores obtidos de q versus log C_e, que fornecerá a inclinação de 1/n e um intercepto log K_F (FEBRIANTO *et al.*, 2009; SOUSA NETO, 2012, NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Conforme Nascimento *et al.* (2020), o modelo de Freundlich não obriga que a cobertura deva se aproximar de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que a concentração de equilíbrio (C_e) aumenta. Além disso, a forma da equação mostra o valor que a quantidade de soluto adsorvido (q_e) pode continuar a aumentar à medida em que C_e aumenta. Contudo, analisando o processo de adsorção, verifica-se que isso é fisicamente impossível, concluindo assim que os dados experimentais que possuem elevados valores de C_e não são mais bem descritos à equação de Freundlich (COONEY, 1999; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

c) Isoterma de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson (1958) desenvolveram um modelo de isoterma a partir da combinação dos modelos que já eram utilizados na época: Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freundlich. De acordo com Nascimento *et al.* (2020), a equação empírica de Redlich-Peterson pode ser aplicada para processos adsorptivos em amplas faixas de concentração. Esse tipo de isoterma, para a variável concentração, o modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos. A equação da isoterma de Redlich-Peterson é dada por:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (3.6)$$

Onde,

q_e: quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg.g⁻¹);

C_e: concentração de equilíbrio (mg.L⁻¹);

K_{RP} , a_{RP} e β : são as constantes empíricas da equação de Redlich-Peterson.

3.5 Argilas e Argilominerais

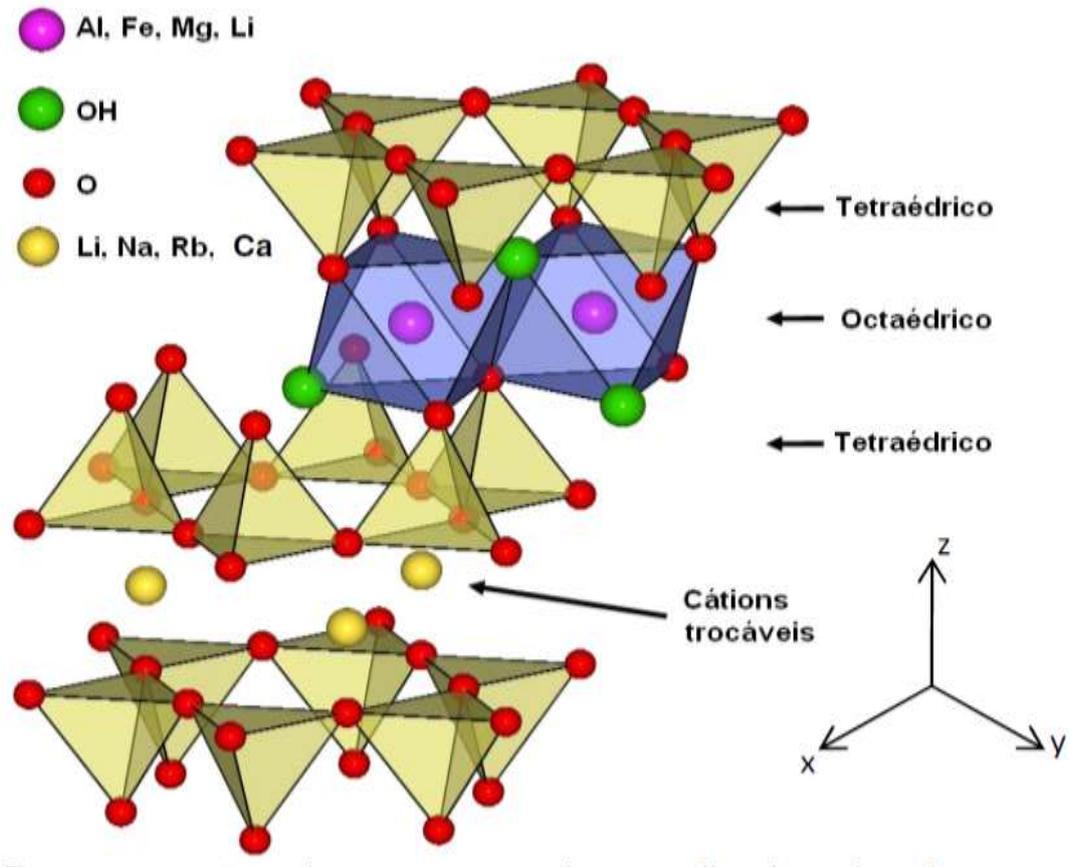
A palavra argila é usada para designar um material de textura terrosa de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. Este termo é utilizado para os materiais que são resultado do intemperismo, da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. Em relação a granulometria, a “fração argila” é a que possui partículas de menores diâmetros, geralmente inferior a 2 μm (SOUZA SANTOS, 1975a).

Nessa perspectiva, as argilas são constituídas essencialmente por uma categoria de minerais característicos, chamados de argilominerais, mas que podem conter outros minerais que não estão contidos nessa categoria, como a calcita, dolomita, gibbsita, quartzo, pirita, goethita e hematita, bem como matéria orgânica e outras impurezas (SOUZA SANTOS, 1989b).

Segundo Souza Santos (1989b), os argilominerais são minerais cristalinos constituídos basicamente de silicatos de alumínio e outros elementos conforme sua distinção. Dessa forma, os elementos de maior frequência são o oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio. Assim, possui estruturas tridimensionais, normalmente compostas por duas unidades estruturais fundamentais, que são folhas tetraédricas e octaédricas (do grego phyllon folhas).

Isso posto, as propriedades superficiais desse tipo de minerais dependem de vários fatores como: composição química, natureza dos átomos superficiais (principalmente oxigênio e hidrogênio), defeitos nos sítios, carga da lamela e o tipo de cátions presente na camada interlamelar. Além disso, muitas propriedades dos argilominerais também são influenciadas pelas substituições isomórficas na sua estrutura, por exemplo, as cargas negativas resultantes através da substituição pelos cátions Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ (TRIGUEIRO, 2018).

Figura 3 - Representação da estrutura dos argilominerais do grupo das esmectitas.

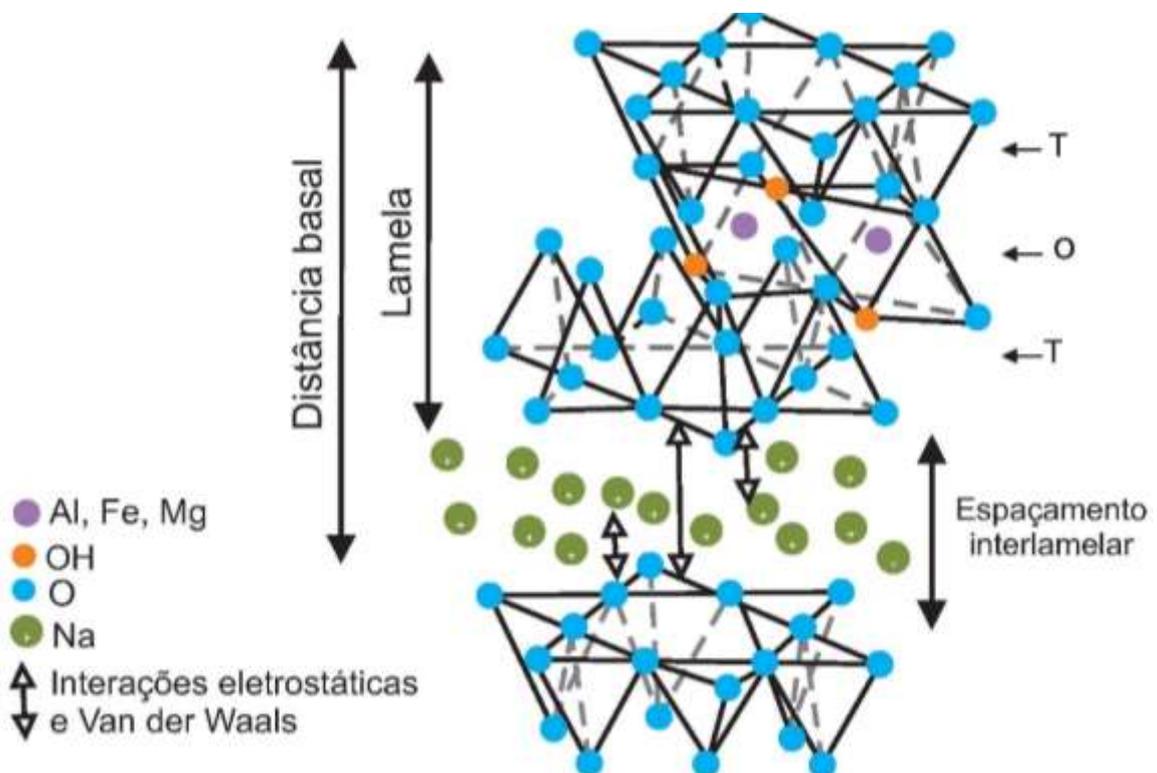


Fonte: Demarquette *et al.* 2008.

Segundo Fonseca *et al.* (2016), os argilominerais do grupo das esmectitas 2:1, são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha central octaédrica de aluminato unidas entre si por átomos de oxigênio comuns entre as folhas (Figura 3). No caso dos argilominerais hidratados do grupo 2:1, podem apresentar até quatro “pseudo-camadas” de moléculas de água em seu espaço interlamelar e, conseqüentemente, essa quantidade de camadas de água influencia no espaçamento basal do material (TRIGUEIRO, 2018). Os membros mais importantes do grupo das esmectitas dioctaédricas são: a montmorilonita, a beidelita, hectorita e a saponita, sendo o primeiro o mineral mais popular do grupo (FONSECA *et al.*, 2016).

A montmorilonita possui uma estrutura em camadas do tipo 2:1, formada por duas folhas de silício coordenado tetraedricamente, ligadas por uma folha de alumínio coordenado octaedricamente (TRIGUEIRO, 2018). Suas partículas podem variar de 2 μm a tamanhos bem pequenos. Desse modo, as folhas são contínuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhadas ao acaso uma sobre as outras, formando placas. Logo, as placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, finas, e com tendência a se agregarem no processo de secagem. Nesse sentido, o empilhamento destas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals (SILVA E FERREIRA, 2008). A Figura 4. representa os íons de silício (Si^{4+}) e ocasionalmente de alumínio (Al^{3+}) ocupando os sítios tetraédricos, os íons de Alumínio (Al^{3+}) e Magnésio (Mg^{2+}) ocupando os sítios octaédricos, e os cátions trocáveis hidratados de Na^+ ou Ca^+ nos espaços interlamelares.

Figura 4 - Estrutura da montmorilonita.



Fonte: Adaptada de Trigueiro (2018).

Desse modo, Souza Santos (1975a) afirma que, quando os argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam e, conseqüentemente, o espaço basal aumenta devido a entrada de água,

ou seja, nessas condições os cátions interlamelares são susceptíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. Assim, o autor também declara que esse aumento basal, chamado também de expansão ou inchamento entre as camadas, é típico apenas das montmorilonitas.

A montmorilonita é amplamente empregada em indústrias e em pesquisas, devido sua maior importância tecnológica que é a sua capacidade de intercalar moléculas neutras ou espécies quimicamente carregadas nos espaços interlamelares. Assim, pode-se intercalar cátions metálicos, aprisionar poluentes como metais pesados e contaminantes radioativos, biomoléculas e até polímeros orgânicos (FONSECA *et al.*, 2016).

3.6 Argila Bentonita

De acordo com Callegaro (2017), segundo a literatura, o termo Bentonita foi aplicado pela primeira vez a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming, Estados Unidos. Embora, originalmente, o termo Bentonita se referisse à rocha argilosa descoberta, atualmente designa a uma argila constituída, principalmente, do argilomineral montmorilonita.

Desse modo, todos os tipos de Bentonita possuem algum ou vários argilominerais do grupo da montmorilonita ou esmectitas, contudo, com algum argilomineral predominante em sua composição. As argilas que possuem a maior porcentagem de montmorilonita são as Bentonitas e as terras fuller (SOUZA SANTOS, 1975a).

Dessa forma, este material, de maneira geral, pode ainda conter argilas em maior e menor proporção, além de quartzo, feldspatos, pirita ou calcita (outros 20 a 40% de consistência). Estas se caracterizam por apresentar: (1) partículas muito finas; (2) elevada carga superficial; (3) alta capacidade de troca catiônica; (4) elevada área superficial e (5) grande capacidade de absorção ou aumento de volume em presença de água. Assim, elas podem ser classificadas nos seguintes grupos: cálcicas naturais, sódicas naturais e sódicas ativadas (SESI/PB, 2013).

Do ponto de vista estrutural, os argilominerais da Bentonita são constituídos de unidades empilhadas que compreendem camadas de sanduíches de íons coordenados octaedralmente entre duas camadas de íons coordenados tetraedralmente (LUZ e OLIVEIRA, 2008). Isto posto, os argilominerais da Bentonita pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas tipo sanduíches, constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica

com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (CALLEGARO, 2017).

Nesse sentido, Tonessen *et al.* (2012), afirmaram que, neste tipo de estrutura, as diferentes lamelas encontram-se adjacentes, enquanto, que os átomos de oxigênios se encontram em posições opostas, gerando ligação fraca entre as camadas e, além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das lamelas, contribuindo para o aumento da distância das camadas quando na presença de água, causando o inchamento da argila. Assim, a maior parte do minério de argila é carregada negativamente, e muito eficaz na adsorção de cátions metálicos da solução. Embora, essa adsorção dos metais pela argila envolve uma série de complexos mecanismos de adsorção, como a ligação direta entre os cátions dos metais com a superfície das partículas de argila, complexação de superfície e troca iônica, etc. E em muitos estudos, se utiliza de pré-tratamento nas argilas para aumentar a capacidade de adsorção destas e, portanto, modificar a argila para aumentar seu poder de adsorção de metal (UDDIN, 2017).

As Bentonitas brasileiras não são do tipo sódicas naturais (ou Bentonitas wyoming), apenas cálcicas naturais. No entanto, pela facilidade de troca catiônica que estes materiais apresentam as Bentonitas sódicas artificiais, mais conhecidas como sódicas ativadas são produzidas por meio de beneficiamento (ANM, 2018). Ou seja, esta classificação é baseada na capacidade de expansão de várias vezes o seu tamanho ou não expansão da Bentonita pela absorção de água, formando géis tixotrópicos.

Posto isto, conforme Callegaro (2017), as Bentonitas sódicas expandem várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, e apresentam um aspecto de gel, enquanto que as Bentonitas cálcicas expandem menos ou simplesmente não expandem na presença de água. Isto é, as Bentonitas que não incham em contato com a água são idênticas em composição mineralógica às Bentonitas que incham, diferindo apenas nos cátions trocáveis que são, em sua maioria, cálcio e magnésio ou um grau elevado de magnésio ou ferro em substituição isomórfica na folha octaédrica (SOUZA SANTOS, 1975a). Souza Santos (1975a) afirma que a troca do íon sódio por cálcio ou magnésio destrói a capacidade de inchar e dispensar espontaneamente em água, além da tixotropia, o que faz com que a argila sedimente e precipite, não formando géis tixotrópicos. Contudo, uma Bentonita cálcica pode se tornar sódica ativando-a, utilizando carbonato de sódio (barrilha), adequando-a para seu uso industrial, denominada Bentonita sódica ativada.

Assim, a utilização da Bentonita se justifica pela sua abundância no Estado da Paraíba, seu baixo custo, seus diversos usos e facilidade de troca catiônica, características estas bastantes

interessantes cientificamente, e que podem ser aproveitadas industrialmente, adicionando ainda mais usos e importância a este bem mineral.

3.6.1 Ativação térmica de argilas (Calcinação)

Existem maneiras de melhorar as características e a qualidade das argilas, modificando-as com diferentes técnicas. Desse modo, duas das técnicas comuns são ativação térmica e ativação ácida (VASCONCELOS *et al.*, 2012). Conforme Hussin *et al.* (2011), a ativação é um tratamento químico ou físico aplicado a certos tipos de argilas que potencializa as suas capacidades de adsorção de corantes, cátions metálicos e impurezas.

Dessa forma, sobre a ativação térmica, esta causa mudanças na estrutura cristalina e composição química do argilomineral. Souza Santos (1989b) afirma que as argilas contêm água adsorvida nos vazios entre as partículas e em sua superfície na forma de hidroxilas, estas determinam certas propriedades aos sistemas argila + água, tais como plasticidade, viscosidade, tixotropia e a resistência mecânica no estado úmido. No caso das argilas montmorilonitas a água se encontra intercalada entre as camadas de sua estrutura e causa o inchamento ou expansão basal do plano (001) por causar um aumento da distância interplanar basal. Assim, esta água pode ser eliminada em temperatura entre 500 °C e 550 °C (ARAÚJO *et al.*, 2013).

Logo, este tipo de modificação da argila resulta em: Desidroxilação das argilas naturais, interessante para o processo de remoção de metais pesados, pois as argilas adquirem caráter ácido evitando a precipitação dos metais (ALMEIDA NETO, 2011); perda da capacidade de expansão quando submetida à solução aquosa e à agitação (VASCONCELOS *et al.*, 2012); aumento da distância interplanar da esmectita (VILAR *et al.*, 2009); maior eficiência de remoção de metais por quantidade de adsorvente (TIRELI, 2011); além de ser um método de ativação econômico em relação a outras modificações químicas e que não produz descarte de rejeito para o meio ambiente durante o processo de modificação (OSÓRIO, 2014).

3.7 Usos da argila Bentonita como adsorvente de metais – Estado da Arte

Muitos estudos vêm sendo realizados utilizando a Bentonita como adsorventes de metais pesados, tanto em sua forma natural, ativada quimicamente, termicamente, quanto utilizada juntamente com outros materiais adsorventes. De acordo com Chagas Silva (2018), trabalhos prévios mostraram que as argilas *in natura* ou modificadas registraram considerável eficiência na adsorção de metais pesados no meio aquático. Além disso, sua aplicabilidade relaciona-se a

tratamentos simplificados que realçam ainda mais suas propriedades, tornando seu estudo ainda mais interessante para sua aplicação como adsorvente de metais.

Nessa perspectiva, Cantuária *et al.* (2015) utilizaram a argila Bentonita tipo verde-lodo termicamente modificada na adsorção de íons de prata em solução aquosa, buscando sua remoção e reutilização, já que a prata além de um metal tóxico, ainda possui alto valor econômico. Isto é, utilizaram soluções com prata em diferentes concentrações (de 5 a 600 mg/L) com 0,5 g de argila em 50 mL de solução de prata, obtendo capacidade máxima de adsorção de 61,48 mg/g, indicando eficiência da argila na adsorção deste metal. Além disso, verificaram que os resultados de ajustes da cinética demonstraram que a argila verde-lodo calcinada é, principalmente, controlada por transporte externo, embora a difusão interna também influencia na cinética do processo. Assim, de acordo com os resultados do ajuste da isotérmica, o modelo de Langmuir apresentou os melhores resultados de ajuste. Embora que em relação a dessorção, para a reutilização da prata, foi obtido que ácido nítrico pode ser um bom eluente para a recuperação de prata e deve ser mais estudado.

Silva, Scheibler e Rodrigues (2015) conduziram uma investigação sobre a afinidade e capacidade de remoção de zinco pela argila esmectitas chocobofo do Estado da Paraíba, utilizando o sistema de banho finito. Inicialmente a argila foi submetida aos estudos de caracterização como Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho, Capacidade de Troca Catiônica e Adsorção Física de Nitrogênio (método BET). Utilizando o planejamento experimental 2^2 , com três pontos centrais, determinaram a porcentagem de remoção do zinco pela argila e sua capacidade de remoção. Os autores obtiveram que a porcentagem de remoção variou de 83,35 a 98,83%, sem precipitação do metal, que a capacidade de remoção do zinco pela argila variou de 3,83 a 4,24 mg/g, e que o fator pH influenciou bastante nos resultados obtidos. Por fim, confirmaram que a argila chocobofo é uma alternativa promissora na remoção de zinco.

Silva *et al.* (2016), fizeram uma análise estatística da adsorção do teor de Chumbo utilizando argila bentonítica do tipo chocobofo em efluente sintético, para avaliar sua capacidade de adsorção em sistema de banho finito, chegando a valores entre 88,53 à 99,44% de porcentagem de remoção do metal Chumbo, com 0,44 à 3,36 mg/g de capacidade de remoção.

Atasoy e Bilgic (2017) estudaram a adsorção de íons de cobre e zinco em soluções aquosas utilizando montmorilonita e bauxita. Os testes de adsorção foram realizados em banho finito com dosagens de montmorilonita e bauxita com 50 mL de polipropileno. Os autores obtiveram que a adsorção de cobre nos adsorventes foi maior do que o de zinco. Em relação

aos adsorventes, a bauxita apresentou maior capacidade de adsorção em relação a montmorilonita (bauxita: Cu de 99,65% e Zn 99,41%, montmorilonita: Cu de 98,67 e Zn de 98,55%), entretanto, os dois possuem potencial de serem efetivamente utilizados como adsorventes de baixo custo para a remoção desses dois metais em águas residuárias. Além disso, foi verificado que o pH influenciou no processo de adsorção e na precipitação dos metais, no qual, as maiores porcentagens de adsorção foram atingidas em pH de 8 e acima.

Fidelis *et al.* (2018) investigaram o potencial da argila Bentonita calcinada no processo de adsorção de chumbo para seu uso como descontaminante ambiental, obtendo condições ótimas de operação em pH 5, temperatura de calcinação de 500°C, velocidade de agitação do agitador orbital de 120 rpm e quantidade de 0,1g de adsorvente e, como resultado, capacidade de adsorção de 42,21 mg.g⁻¹.

Hu *et al.* (2018) estudaram a adsorção competitiva de U (VI) e de Co (II) na montmorilonita utilizando o método de banho finito e técnicas espectroscópicas. Os autores obtiveram que nos experimentos em banho finito, a adsorção competitiva dos metais na montmorilonita diminuíram com o aumento da força iônica em baixo pH, que a cinética de adsorção para ambos os metais foi descrita por pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,9999$) e a isoterma que melhor se ajustou aos dois foi a de Langmuir. As capacidades máximas de adsorção dos metais pela montmorilonita foram de 4,57 e 6,92 mg.g⁻¹ em pH 5,0 para o U (VI) e Co (II), respectivamente. O estudo concluiu que a montmorilonita exibiu maior afinidade química para o Co (II) em comparação a U (IV) em sistemas competitivos de adsorção.

Alexander *et al.* (2018) publicaram um artigo sobre a adsorção de chumbo (II), manganês (II) e cádmio (II) em soluções mono e multimetais pela Bentonita nigeriana, utilizando-a em sua forma natural e calcinada. Os autores observaram que a capacidade de adsorção pela Bentonita in natura foi maior do que pela calcinada nas soluções mono e multimetais. Desse modo, os resultados de adsorção obtidos foram que, para o chumbo (II), sua remoção pela Bentonita natural em sistema de componente único foi de 0,0448 mmol / g, sendo a seletividade na ordem de chumbo (II) > cádmio (II) > manganês (II). Nesse sentido, para a argila calcinada, o resultado do estudo mostrou que a adsorção por esta também é preferível para o chumbo. Desse modo, os dados foram bem ajustados ao modelo de Langmuir, indicando que a superfície da Bentonita é homogênea e a adsorção é em monocamada.

Tohdee, Kaewsichan e Asadullah (2018) buscaram aumentar a capacidade de adsorção dos metais Cu (II) e Zn (II) pela argila Bentonita, através da modificação superficial pelo surfactante catiônico (Benzyl Hexadecyl Dimethyl ammonium chloride, BCD NACl), pois esta forma micelas que podem intercalar em camadas intermediárias de argila, prevenindo assim o

inchaço da Bentonita em contato com água. Isto é, a retenção dos metais em solução foi detectada por Espectroscopia de Absorção Atômica, e os dados de adsorção foram melhores ajustados a isoterma de Langmuir. Em outras palavras, os resultados revelaram que a Bentonita modificada teve capacidades de adsorção melhoradas, máximo de 50,76 e 35,21 mg/g para Cu (II) e Zn (II), respectivamente. Melhorias estas de 2,5 e 2,0 vezes sobre a Bentonita natural, demonstrando sua eficácia.

Liu *et al.* (2019), publicaram um artigo sobre a adsorção de terras raras por montmorilonita modificada por ácidos. Com apenas 5% da adição de ácido sulfúrico a montmorilonita, foi capaz de elevar a capacidade de adsorção. Os autores concluíram, a partir de resultados das análises de DRX, FTIR, SEM e BET, que houve boa capacidade de adsorção de Y₃ (0,183 mmol/g) e La₃ (0,178 mmol/g) e revelaram aumento do espaço interlamelar, além de que a superfície específica, a área de superfície específica e os poros aumentaram significativamente, melhorando muito a capacidade de adsorção. Com esses resultados, mostraram que a montmorilonita pode ser bem sucedida como adsorvente de terras raras.

Em 2019, Mnasri-ghnimi e Frini-srasra aplicaram argilas pilarizadas simples e mistas como adsorventes dos metais cádmio, cobalto e cobre em água, no qual verificaram a influência dos parâmetros pH, tempo de contato, concentração inicial e temperatura na adsorção desses metais pela argila. Além disso, os autores compararam a adsorção dos metais pela argila pilarizada e natural, obtendo resultados mais satisfatórios para a primeira. Foi verificada a influência do pH na faixa de 6,0-10,0 na adsorção de cobalto e cobre, e de 8,0-10,0 para o cádmio. Ou seja, O mecanismo de adsorção se adequou bem ao modelo de pseudo-segunda ordem e sua isoterma pôde ser descrita pelo modelo de Langmuir.

Silva, Barbosa e Rodrigues (2019) avaliaram a afinidade e remoção de metal cádmio pela argila chocobofe. Foram estudadas as características da argila, através de técnicas de caracterização Difração de Raios X, Análises químicas, Adsorção Física de Nitrogênio e capacidade de troca de cátions. Posteriormente, utilizando da ferramenta de planejamento fatorial do tipo 2², avaliando as variáveis concentração inicial de metal pesado e pH, o processo de adsorção foi realizado através de sistema de banho finito. Os resultados obtidos no estudo foram que as melhores condições ocorreram em pH 5 e concentração inicial de 50 mg/g. Por fim, foram realizados testes cinéticos que indicaram que o processo de remoção do íon Cd²⁺ pela argila é rápida, sendo necessário um tempo de 10 minutos para alcançar o equilíbrio, comprovando que a argila chocobofe apresentou bom rendimento.

Zhu *et al.* (2019) compararam a adsorção de chumbo em montmorilonita sódica (Na-Mt) com a montmorilonita modificada com Lisina (L-Mt) com simulação dinâmica molecular.

A montmorilonita modificada com Lisina foi preparada, sendo posteriormente caracterizada pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), e através dessas técnicas, verificaram que a Lisina foi intercalada com sucesso na intercamada de Na da montmorilonita sódica. Posteriormente foram realizados os experimentos de adsorção em banho finito, afim de estudar a capacidade de adsorção de chumbo pela L-Mt em água, chegando aos resultados de que a capacidade máxima de adsorção foi de até 43,3 mmol/100g, consideravelmente mais alto do que a Na-Mt (até 15,3 mmol/100g), em temperatura ambiente. Em relação as isotermas de adsorção, os autores chegaram à conclusão de que ambas L-Mt e Na-Mt se ajustaram bem à isoterma de Langmuir. A simulação dinâmica molecular foi realizada, revelando o micromecanismo de Lisina nas camadas interlamelares da argila, demonstrando que, além do objetivo alcançado de fazer a modificação da montmorilonita, ainda atingiram maiores resultados de adsorção com esse tipo de material.

El-Enein *et al.* (2020) estudaram a adsorção dos metais cobre, níquel e manganês em solução por partículas de nanoBentonitas obtidas a partir de uma argila egípcia. Dessarte, O método utilizado foi em banho finito, testando os parâmetros de influência como concentração de solvente, pH, tempo de contato e dosagem do adsorvente, obtendo valores ótimos de adsorção pela Bentonita em pH 9,0 para o cobre e pH 7,0 para o níquel e manganês, com quantidade de adsorvente utilizada de 0,075 g, registrando em 30 minutos de contato as eficiências de 99%, 49,92% e 21,31%, para o cobre, níquel e manganês, respectivamente, e capacidade de adsorção de 35,46 mg g⁻¹, 9,91 mg g⁻¹ e 9,99 mg g⁻¹ para Íons Cu²⁺, Mn²⁺ e Ni²⁺. Assim, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir para os três metais, já para a cinética de adsorção ficaram em conformidade com as equações de pseudo-segunda ordem. Por fim, os autores chegaram à conclusão de que a nanopartícula de Bentonita pode ser utilizada com eficiência.

3.8 Planejamento Experimental

Segundo Neto, Scarmínio e Bruns (2010), a atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento dos experimentos em que esses dados devem ser obtidos. Ou seja, a essência de um bom planejamento depende de planejar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos. Logo, o planejamento experimental é uma ferramenta fundamental no desenvolvimento industrial,

uma vez que, efetuado corretamente, ocasiona na redução do número de experimentos, da variabilidade de resultados, dos custos e tempo consumido (BUTTON, 2012).

Assim, o objetivo de se utilizar do planejamento experimental é otimizar o número de ensaios a serem executados, em busca de minimizar os erros experimentais que possam influenciar negativamente nos resultados, e contribuir para a viabilidade econômica da aplicação (FERNANDES E MELO, 2016). Isto é, deve-se então selecionar fatores que possam influenciar nos resultados dos experimentos, de forma que o próximo passo seja avaliar a influência sobre a resposta de interesse, assim, como também, se há interações de uns fatores com outros.

Desse modo, os fatores são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar, e podem ser do tipo qualitativas ou quantitativas. Em alguns experimentos, sabe-se que existem fatores que podem afetar as respostas, contudo, não se é possível ou não se tem interesse de controlá-los. Ou seja, as respostas são o que interessa ao pesquisador, são as variáveis de saída e que serão, ou não, afetadas por alterações provocadas nos fatores. Assim, as respostas também podem ser de dois tipos: qualitativas e quantitativas. Uma vez que foi identificado todos os fatores e respostas, é necessário definir o objetivo que se pretende alcançar com os experimentos, para assim escolher o planejamento mais apropriado, pois, o planejamento dos experimentos vai depender do objetivo particular que se quer atingir (NETO, SCARMÍNIO E BRUNS, 2010).

Algumas vantagens da utilização destas técnicas de planejamento experimental descritas por Button (2012) são:

- a) Redução do número de ensaios, sem a perda da qualidade da informação, ou seja, otimizar o número de ensaios;
- b) Estudo simultâneo de variadas variáveis, de forma a verificar seus efeitos nos resultados;
- c) Determinação da confiabilidade dos resultados;
- d) Realização da pesquisa em etapas, com acréscimo de novos ensaios e
- e) A representação do processo estudado, pois se é possível obter um modelo matemático apropriado que descreva um determinado fenômeno.

3.8.1 *Planejamento Fatorial 2^k*

Nesse sentido, dentre os diversos tipos de planejamento experimental, o planejamento fatorial se destaca, pois permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de

variáveis, a partir de número reduzido de ensaios, ou seja, é um método simples e útil, pois o planejamento fatorial permite eficiência e economia no processo experimental (CUNICO *et al.*, 2008).

Isto é, o planejamento fatorial 2^k permite realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis de fatores. Para isto, é necessário especificar os níveis em que cada fator deve ser estudado, ou melhor, os valores de cada fator. Conforme Zeviani e Mayer (2019), a nomenclatura de 2^k é utilizada para indicar que são estudados k fatores, cada elemento com dois níveis, cruzando esses dados, perfazendo p pontos experimentais.

Seguindo esse raciocínio, explicita Cunico *et al* (2008) que, no planejamento fatorial, os dois níveis são usualmente codificados com os sinais (+) e (-) e sua atribuição se dá de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados. Ou seja, são apenas sinais que permitem esquematizar as variáveis estudadas na forma de matriz de planejamento, além de determinar, por meio de cálculos, a influência e interações das mesmas no sistema em estudo. Vale ressaltar, porém, que as réplicas e repetições de experimentos são importantes para determinar o erro experimental, e é importante que sejam feitas além do número de condições experimentais para fornecer o número total de experimentos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais – LAPECA - do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.1 Adsorvente

O adsorvente utilizado é a argila Bentonita, um tipo de argilomineral oriundo do município de Boa Vista – PB. As argilas foram cedidas pela empresa Bentonit União Nordeste, e estas, se apresentam em sua forma natural, ou seja, não passaram por nenhum tratamento prévio, a não ser sua desagregação no processo de extração na frente de lavra. A Figura 5 apresenta as Bentonitas utilizadas.

Figura 5- Bentonitas utilizadas no estudo a) Bentonita chocolate e b) Bentonita verde.



Fonte: Dados da pesquisa (2021).

4.2 Preparação do adsorvente para o estudo

4.2.1 Processo de preparação das amostras do adsorvente

Naturalmente, a argila Bentonita apresenta-se úmida e com granulometria não uniforme. O material foi lavado em água e posteriormente seco em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 2$ até peso constante

(Figura 6). Foi preciso que o material estivesse seco para evitar a sua acumulação nas próximas etapas, já que, por se tratar de uma argila, a umidade acaba por dificultar seu processamento nos equipamentos de tratamento prévio, gerando sua acumulação nestes.

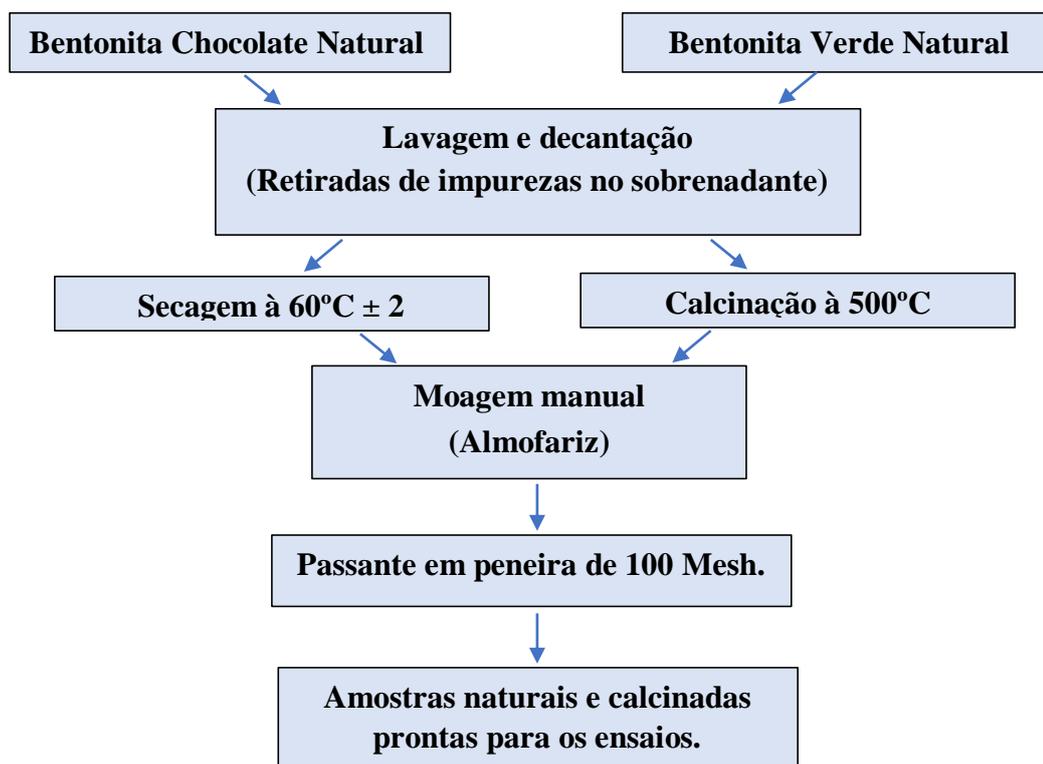
Figura 6 - Argilas a) Bentonita chocolate e b) Bentonita verde lavadas e secas.



Fonte: Dados da pesquisa , (2021).

Posteriormente, as amostras passaram pelos processos de cominuição e separação por tamanho, tais como moagem manual no almofariz e peneiramento, em seguida classificada em um conjunto de peneiras até atingida a granulometria requerida para os experimentos (100 Mesh). Uma parte das amostras foram levadas para Forno Mufla (EDG 1800 3P-S), para o processo de ativação térmica (calcinação), onde permaneceram por 24 horas a 500°C. O processo de preparação das Bentonitas está resumido no esquema da Figura 7.

Figura 7 - Preparação das amostras de Bentonita chocolate e Bentonita verde para os ensaios de adsorção.



Fonte: Próprio autor.

4.3 Preparação das soluções de trabalho

Para a realização dos testes de remoção dos íons metálicos em soluções aquosas, foram preparadas, separadamente, soluções estoques dos metais em concentrações de 1000mg/L das espécies metálicas, utilizando sulfato de cobre $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ e sulfato de níquel $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, produzidos pela empresa QEEL – Química Especializada Erich Ltda., em água destilada e as demais soluções (soluções trabalho), foram preparadas a partir das soluções estoques, por diluição.

Foram realizados ensaios de adsorção em banho finito, com 50% da velocidade (120 rpm). O sobrenadante de cada ensaio foi analisado por espectrometria de absorção molecular UV/Visível, utilizando o método da espectrofotometria para a determinação do íon Cobre (II) e íon Níquel (II) na amostra, que conta com o PAR – [4-(2'-Piridilazo) resorcinol] como agente complexante dos metais.

Para a utilização deste procedimento, foi selecionado o comprimento de onda em 508nm para o íon Cobre (II) e 497nm para o íon Níquel (II), uma vez que, de acordo com a literatura disponível e com o que foi verificado em laboratório, estes íons absorvem o máximo de

radiação, sendo possível sua detecção pelo equipamento utilizado. Em seguida, foi construída a curva de calibração utilizando as soluções de cobre e níquel em concentrações que variaram de 0 a 10 mg.L⁻¹.

4.4 Ensaios de adsorção

Para o estudo, foi utilizada a faixa granulométrica de 100 Mesh da argila Bentonita chocolate e da Bentonita verde.

4.4.1 Planejamento Experimental

Objetivando otimizar o processo experimental de adsorção, foi utilizado o planejamento fatorial completo em todas as combinações dos fatores que foram levados em consideração neste estudo que são: Massa do adsorvente, Concentração dos íons metálicos, e Tempo de contato. Foram realizados ensaios preliminares cujo objetivo foi ajustar os níveis dos fatores para a melhor compreensão do processo de adsorção para as duas Bentonitas. Os valores reais de cada fator estão descritos 4.1.

A partir dos parâmetros que estão sendo avaliados neste estudo, foi utilizado o planejamento experimental fatorial do tipo 2³ com três pontos centrais, para as Bentonitas in natura e as tratadas termicamente (calcinadas), com dois níveis para cada fator, sendo um valor máximo (+1) e o outro mínimo (-1), buscando, assim, determinar qualitativamente e quantitativamente a influência de cada um destes sobre a porcentagem de remoção dos metais. A Tabela 1 apresenta os valores codificados das variáveis independentes.

Tabela 1- Valores reais utilizados no Planejamento Experimental para as Bentonitas in natura e calcinadas.

FATORES	NÍVEIS		
	-1	Ponto Central (0)	+1
Concentração dos metais (mg.L ⁻¹)	5,0	7,5	10,0
Massa do adsorvente (g)	0,05	0,075	0,10
Tempo de contato (min)	3,0	6,0	9,0

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 2 - Matriz com os valores codificados do planejamento fatorial 2^3 para as Bentonitas in natura e calcinadas.

Nº de experimentos	Concentração dos íons metálicos (mg.L^{-1})	Massa do adsorvente (g)	Tempo de contato (min)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9 (C)	0	0	0
10 (C)	0	0	0
11 (C)	0	0	0

Fonte: Dados da pesquisa (2021).

Todo o planejamento foi realizado em triplicata, buscando diminuir erros intrínsecos na realização dos experimentos. Após a realização do planejamento em triplicata e a complexação, foram realizadas as leituras para cada experimento. Assim, foram realizados 8 experimentos, em triplicata e com 3 pontos centrais, para a argilas in natura e tratadas termicamente, na granulometria de 100 Mesh, utilizando os metais, separadamente, totalizando 27 ensaios.

A partir das condições experimentais definidas, as amostras contendo o adsorvente e a solução com o metal em Erlenmeyers de 125mL foram postas em banho finito (Mesa Agitadora Orbital de Bancada Nt 145, Novatécnica), a 120 rpm de agitação em temperatura ambiente. Após os tempos pré-determinados, as amostras foram retiradas, aguardado um tempo para que uma parte dos sólidos decantassem e seu sobrenadante foi centrifugado em centrífuga (modelo Maxim Lab Ct – 4000) sob velocidade de rotação de 2.500 rpm pelo período de 15 minutos, com o objetivo de que sedimentasse todo o sólido em suspensão. Posteriormente, foi feita a complexação do metal, através da adição de 5mL do tampão Tetraborato de Sódio (Bórax), 5mL de cada amostra, 5mL do PAR – [4-(2'-Piridilazo) resorcinol] em balões volumétricos de 25 mL, aferindo-os com a solução tampão. Foi aguardado tempo de 30 minutos para que a reação de complexação ocorresse, e então foram realizadas as leituras por Espectrofotômetro Digital UV-Visível (modelo GTA-96, Global Analyzer).

A eficiência de adsorção do Cobre (II) e do Níquel (II) pelas Bentonitas foi medida através da quantidade adsorvida de metal (qt) e do percentual de remoção ($R\%$), sendo estas, as variáveis de resposta dos experimentos. O cálculo da quantidade adsorvida de metal cobre e níquel foi medido de acordo com a Equação 4.1 e o percentual de remoção de cada metal foi medido pela Equação 4.2.

$$qt = \frac{c_0 - c_e}{m} V \quad (4.1)$$

$$R\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} 100 \quad (4.2)$$

Onde,

C_0 : concentração inicial do metal (mg.L^{-1}),

C_e : é a concentração final do metal no equilíbrio (mg.L^{-1}),

m : massa do adsorvente (g) e

V : volume da solução (L).

A influência das variáveis resposta em estudo, quantidade adsorvida de metal (qt) e percentual de remoção ($R\%$), sobre a perspectiva do planejamento experimental, foi calculada através de análises estatísticas no software Statistica 12, sendo construídos e analisados diagrama de Pareto, gráficos de contorno e realizada análise de variância (ANOVA).

4.4.2 Cinética de adsorção para a Bentonita em sistema de banho finito

Para o levantamento dos dados cinéticos, foram realizados ensaios com a melhor resposta obtida no planejamento experimental de metal adsorvido por grama de adsorvente (qt), com Concentração, Massa do adsorvente constantes, variando apenas o Tempo de contato. Logo, a concentração remanescente de cada amostra foi determinada por meio da leitura por espectrometria de absorção molecular UV/Visível.

As curvas cinéticas foram construídas a partir da realização de ensaios utilizando erlenmeyers contendo 25 mL da solução de cobre e níquel, na concentração de 10 mg.L^{-1} , e 0,050 g de massa do adsorvente Bentonita, em mesa agitadora nas condições de 120 rpm, com intervalos de tempos que variaram em quatro blocos: bloco 1 para os tempos de 15, 30 e 45 segundos, bloco 2 variando de 1 a 5 minutos, com intervalos de 1 minuto; bloco 3 variando de 5 a 30 minutos, com intervalos de 5 minutos; e bloco 4 variando de 30 a 60 minutos, com intervalos de 10 minutos.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, e seus parâmetros foram calculados com o auxílio do software STATISTICA 12.

4.4.3 Isotermas de adsorção para a Bentonita em sistema de banho finito

Os ajustes dos dados para as isotermas disponíveis na literatura, foram realizados ensaios com a melhor resposta de metal adsorvido por grama de adsorvente (q_t). Os ensaios foram realizados em erlenmeyers contendo 0,050 g de massa do adsorvente Bentonita em contato com 25 mL da solução de cobre e níquel, com concentrações variando de 1 a 100 mg.L⁻¹, com intervalos iniciais de 1-10 mg.L⁻¹ e posteriormente de 10 mg.L⁻¹, em agitação (120 rpm) com tempo constante de 30 minutos para o metal cobre, e 60 minutos para o metal níquel. O material sobrenadante foi centrifugado (sob rotação de 1.500 rpm, durante 15 minutos), para a sedimentação dos sólidos em suspensão. A concentração de equilíbrio foi determinada a partir da leitura de absorbância. A quantidade de metal adsorvido no equilíbrio foi obtida pela Equação 4.3:

$$qe = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (4.3)$$

Onde,

qe: Quantidade de metal removido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹),

C₀: Concentração inicial do metal (mg.L⁻¹),

C_e: Concentração final do metal no equilíbrio (mg.L⁻¹),

m: Massa do adsorvente (g) e

V: Volume da solução (L).

Logo, os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram calculados com o auxílio do software STATISTICA 12.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise do Planejamento Experimental

5.2 Argilas Naturais

Inicialmente, analisando os valores das variáveis resposta dos Planejamentos Experimentais das duas argilas naturais na adsorção do metal Cobre (II), Tabelas 5 e 6, observa-se que, para ambas, os resultados de adsorção mostraram muito eficientes, mesmo nos ensaios com tempo inferior de 3 minutos.

Tabela 3 - Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural.

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentraçã o Final (mg.L ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R%
1	5,0	0,050	3	0,145	2,428	97,110
2	10,0	0,050	3	1,941	4,030	80,593
3	5,0	0,100	3	0,392	1,152	92,155
4	10,0	0,100	3	0,681	2,330	93,187
5	5,0	0,050	9	0,578	2,211	88,438
6	10,0	0,050	9	2,016	3,992	79,836
7	5,0	0,100	9	0,337	1,166	93,256
8	10,0	0,100	9	0,991	2,252	90,090
9 (C)	7,5	0,075	6	0,716	2,261	90,457
10	5,0	0,050	3	0,482	2,259	90,365
11	10,0	0,050	3	1,659	4,171	83,414
12	5,0	0,100	3	0,000	1,250	100,000
13	10,0	0,100	3	0,468	2,383	95,320
14	5,0	0,050	9	0,668	2,166	86,649
15	10,0	0,050	9	1,810	4,095	81,900
16	5,0	0,100	9	0,358	1,161	92,843
17	10,0	0,100	9	0,970	2,257	90,296
18 (C)	7,5	0,075	6	0,860	2,213	88,530
19	5,0	0,050	3	0,454	2,273	90,916

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentraçã o Final (mg.L ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R%
20	10,0	0,050	3	1,927	4,037	80,730
21	5,0	0,100	3	0,110	1,222	97,798
22	10,0	0,100	3	0,915	2,271	90,847
23	5,0	0,050	9	0,571	2,214	88,576
24	10,0	0,050	9	1,727	4,136	82,726
25	5,0	0,100	9	0,475	1,131	90,503
26	10,0	0,100	9	1,074	2,232	89,264
27 (C)	7,5	0,075	6	0,908	2,197	87,888

Fonte: Dados da pesquisa (2021).

Tabela 4 - Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde natural.

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentração Final (mg.L ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R%
1	5,0	0,050	3	0,633	2,183	87,337
2	10,0	0,050	3	0,564	4,718	94,357
3	5,0	0,100	3	0,647	1,088	87,062
4	10,0	0,100	3	0,640	2,340	93,600
5	5,0	0,050	9	0,612	2,194	87,750
6	10,0	0,050	9	0,654	4,673	93,462
7	5,0	0,100	9	0,544	1,114	89,126
8	10,0	0,100	9	0,640	2,340	93,600
9 (C)	7,5	0,075	6	0,695	2,268	90,732
10	5,0	0,050	3	0,509	2,245	89,815
11	10,0	0,050	3	0,757	4,621	92,430
12	5,0	0,100	3	0,654	1,087	86,924
13	10,0	0,100	3	0,743	2,314	92,567
14	5,0	0,050	9	0,702	2,149	85,961
15	10,0	0,050	9	0,502	4,749	94,976
16	5,0	0,100	9	0,571	1,107	88,576
17	10,0	0,100	9	0,688	2,328	93,118

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentração Final (mg.L ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R%
18 (C)	7,5	0,075	6	0,702	2,266	90,640
19	5,0	0,050	3	0,496	2,252	90,090
20	10,0	0,050	3	0,537	4,732	94,632
21	5,0	0,100	3	0,619	1,095	87,612
22	10,0	0,100	3	0,791	2,302	92,086
23	5,0	0,050	9	0,578	2,211	88,438
24	10,0	0,050	9	0,475	4,763	95,251
25	5,0	0,100	9	0,833	1,042	83,346
26	10,0	0,100	9	0,785	2,304	92,155
27 (C)	7,5	0,075	6	0,640	2,287	91,466

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Os bons resultados já eram esperados devido alta capacidade de adsorção e afinidade da argila pelo metal estudado, uma vez que, os dados de afinidade entre as argilas montmorilonitas com metais seguem a seguinte sequência $\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (BERGAYA *et al.*, 2006).

Isso pode ocorrer não somente apenas pelas propriedades texturais da argila, mas as interações de natureza química na superfície desta. A Bentonita é um mineral policatiônico devido à presença de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , cátions esses facilmente trocáveis com alguns poluentes metálicos em soluções, como citados por Bergaya *et al.* (2006). Quanto maior a reatividade dos metais com a superfície da argila, melhor será a propensão para a troca iônica (ALEXANDER *et al.*, 2018).

Em relação a porcentagem de remoção do íon Cobre (II), para o adsorvente Bentonita chocolate, atingiu valores acima de 97,79%, com concentração final inferior a 0,11 mg.L⁻¹. Dentro da faixa de precisão do Espectrofotômetro, no experimento 12, o valor de remoção de 100% foi obtido. Já a maior remoção do íon Cobre (II) pelo adsorvente Bentonita verde foi de 95,25%, obtendo concentração final inferior a 0,475 mg.L⁻¹. Os valores de concentração estão abaixo do valor de lançamento de efluentes contendo cobre, de acordo com a Resolução CONAMA N° 430/2011, máximo de 1,0 mg.L⁻¹.

Os melhores resultados foram obtidos, para a Bentonita chocolate, na concentração de 5,0 mg.L⁻¹ do íon cobre, com massa do adsorvente de 0,100 gramas, em apenas 3 minutos de contato. Já para a Bentonita verde, os melhores resultados foram observados na concentração de 10 mg.L⁻¹ e massa do adsorvente de 0,050 g, com tempo maior de 9 minutos.

Assim como foi feito para o metal Cobre (II), foram realizados os ensaios utilizando o mesmo Planejamento experimental, com as mesmas argilas in natura, mas utilizando o metal Níquel (II). Os dados obtidos dos experimentos estão listados na Tabela 5.3, adsorção de íons de níquel pela Bentonita chocolate, e na Tabela 5.4, adsorção de íons de níquel pela Bentonita verde.

Tabela 5- Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural.

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentração Final (mg.L ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R%
1	5,0	0,05	3	1,107	1,946	77,855
2	10,0	0,05	3	2,462	3,769	75,380
3	5,0	0,10	3	0,743	1,064	85,147
4	10,0	0,10	3	1,436	2,141	85,642
5	5,0	0,05	9	0,932	2,034	81,366
6	10,0	0,05	9	2,079	3,960	79,205
7	5,0	0,10	9	0,531	1,117	89,378
8	10,0	0,10	9	1,422	2,144	85,777
9 (C)	7,5	0,08	6	1,125	2,125	84,997
10	5,0	0,05	3	1,184	1,908	76,325
11	10,0	0,05	3	2,719	3,641	72,814
12	5,0	0,10	3	0,770	1,058	84,607
13	10,0	0,10	3	1,548	2,113	84,517
14	5,0	0,05	9	0,797	2,102	84,066
15	10,0	0,05	9	2,030	3,985	79,700
16	5,0	0,10	9	0,392	1,152	92,168
17	10,0	0,10	9	1,175	2,206	88,252
18 (C)	7,5	0,08	6	1,067	2,144	85,777
19	5,0	0,05	3	1,026	1,987	79,475
20	10,0	0,05	3	2,566	3,717	74,344
21	5,0	0,10	3	0,621	1,095	87,577
22	10,0	0,10	3	1,503	2,124	84,967
23	5,0	0,05	9	0,833	2,084	83,346
24	10,0	0,05	9	2,278	3,861	77,225
25	5,0	0,10	9	0,531	1,117	89,378
26	10,0	0,10	9	1,391	2,152	86,092
27 (C)	7,5	0,08	6	1,179	2,107	84,277

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 6 - Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde natural.

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentração Final (mg.L ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R%
1	5	0,05	3	0,923	2,039	81,546
2	10	0,05	3	2,395	3,803	76,055
3	5	0,1	3	0,230	1,193	95,409
4	10	0,1	3	0,761	2,310	92,393
5	5	0,05	9	0,432	2,284	91,358
6	10	0,05	9	1,548	4,226	84,517
7	5	0,1	9	0,279	1,180	94,419
8	10	0,1	9	0,617	2,346	93,834
9 (C)	7,5	0,075	6	1,175	2,108	84,337
10	5	0,05	3	0,689	2,156	86,227
11	10	0,05	3	2,075	3,963	79,250
12	5	0,1	3	0,297	1,176	94,059
13	10	0,1	3	1,098	2,225	89,018
14	5	0,05	9	0,351	2,324	92,978
15	10	0,05	9	1,566	4,217	84,337
16	5	0,1	9	0,171	1,207	96,579
17	10	0,1	9	0,369	2,408	96,309
18 (C)	7,5	0,075	6	0,414	2,362	94,479
19	5	0,05	3	0,468	2,266	90,638
20	10	0,05	3	1,949	4,026	80,511
21	5	0,1	3	0,104	1,224	97,930
22	10	0,1	3	0,585	2,354	94,149
23	5	0,05	9	0,338	2,331	93,249
24	10	0,05	9	1,413	4,293	85,867
25	5	0,1	9	0,176	1,206	96,489
26	10	0,1	9	0,414	2,396	95,859
27 (C)	7,5	0,075	6	0,468	2,344	93,759

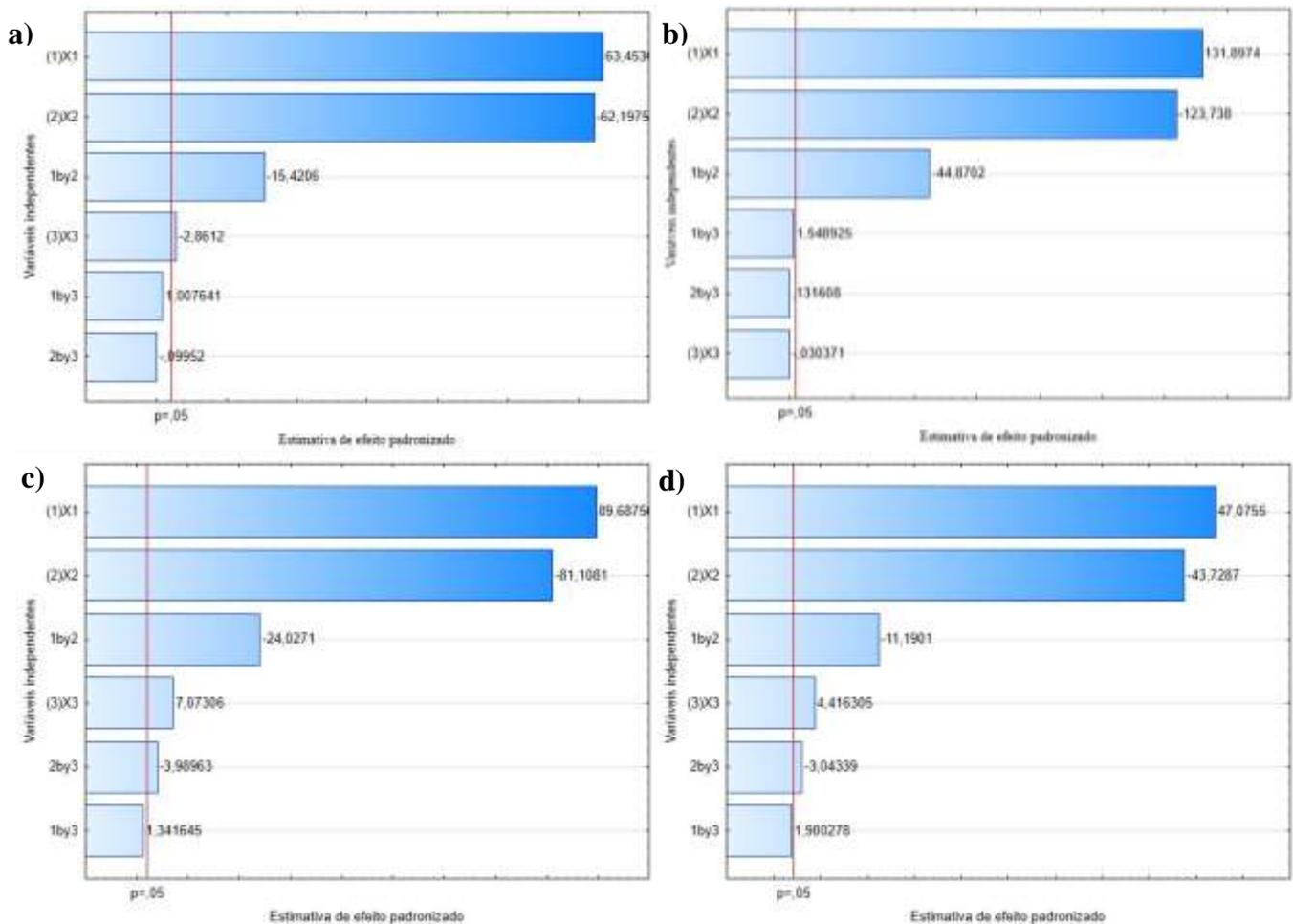
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Observa-se que, para ambas, os resultados de adsorção mostraram muito eficientes, com remoção mínima de 72,8% e 76,06%, atingindo valores até 92,17% e 97,93%, para a chocolate e verde, respectivamente. Pelos resultados, a afinidade da argila verde com o metal se mostrou um pouco mais, se comparado aos resultados de remoção do Níquel (II) pela argila chocolate.

Os melhores resultados foram obtidos, para ambas Bentonitas, na concentração de 5,0 mg.L⁻¹ do íon níquel, com massa do adsorvente de 0,100 gramas, no tempo máximo testado de 9 minutos de contato.

Os dados de adsorção do Cobre (II) e do Níquel (II) para as duas argilas, apresentados na Tabela 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4, passaram por análises estatísticas, através do software Statistica 12. Foram avaliadas as influências das variáveis independentes (massa do adsorvente, concentração e tempo) na variável resposta da quantidade de metal adsorvido (qt) (Figura 8) e o percentual de remoção (R%) (Figura 5.2). A Figura 8 mostra essa influência para a variável resposta qt, nos ensaios utilizando Cobre (II) e nos ensaios utilizando Níquel (II), adsorvidos pelas argilas, através do diagrama de Pareto, sendo X1, X2 e X3 correspondente as variáveis independentes Concentração, Massa do adsorvente e Tempo, respectivamente.

Figura 8 - Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial da adsorção de Cobre (II) pela a) Bentonita chocolate natural e pela b) Bentonita verde natural, e de Níquel (II) pela c) Bentonita chocolate natural e d) Bentonita verde natural, para a variável resposta qt.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

No Diagrama de Pareto as barras que cruzam a linha de referência ($p=0,05$), são estatisticamente significativas, ou seja, as variáveis que ultrapassam a linha de referência se mostram estatisticamente significativas ao modelo a nível de 95% de significância. Analisando a Figura 8, do ponto de vista estatístico, verifica-se que a Concentração e a Massa do adsorvente foram as variáveis que mais influenciaram no processo de adsorção dos íons cobre e níquel pelas duas Bentonitas.

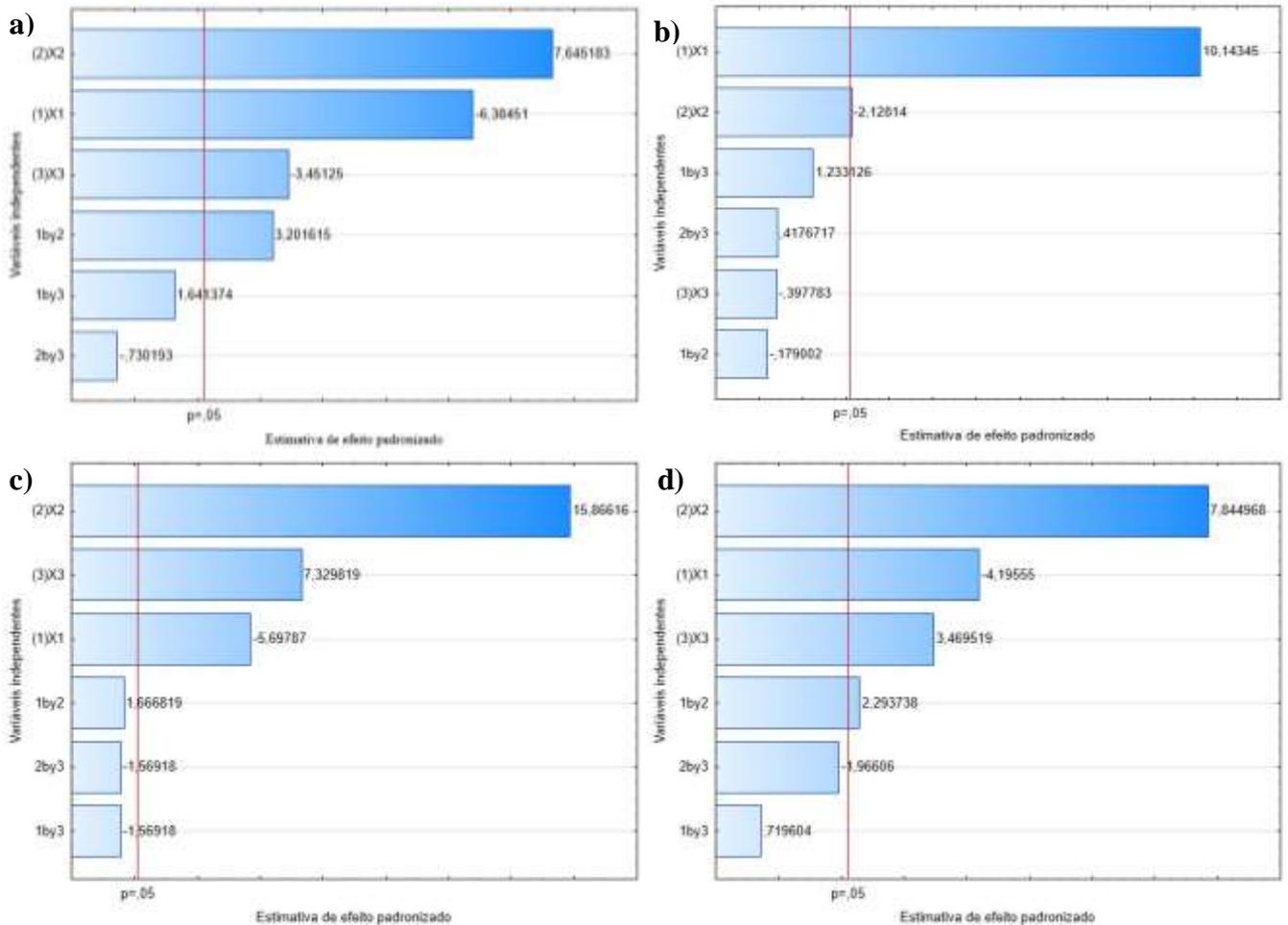
Além dessas conclusões, na Figura 8, para as Bentonitas com Cobre (II) e as Bentonitas com Níquel (II), observa-se que a variável Concentração exerceu efeito positivo nas duas argilas e com os dois metais, indicando que, quanto maior a concentração do metal, maior será a adsorção deste pelas Bentonitas.

Estes resultados também foram observados por Silva e Moura *et al.* (2018), utilizando Bentonita natural e sódica na adsorção de Cobre (II), e Wahab *et al.* (2019) nos estudos com íons metálicos Cd (II), Pb (II), Hg (II) e Cr (II) em solução aquosa utilizando como adsorvente um compósito de seda/argila Bentonita, de que esses resultados podem estar relacionados a disponibilidade de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente e sua maior área de superfície para adsorver íons metálicos, ou seja, em baixa concentração, a razão entre o número de íons metálicos para os sítios disponíveis são pequenos, resultando que a adsorção ocorre sem depender da concentração. Contudo, quando a concentração aumenta, a competição entre os íons metálicos para os sítios disponíveis na adsorção aumenta, o que também explica os valores de qt aumentarem.

Para a Bentonita chocolate, com o íon cobre, as variáveis Massa e Tempo tiveram efeito negativo, significando que, quanto maior a quantidade de adsorvente e quanto maior o tempo, menor será a quantidade de metal adsorvido. Já para a mesma bentonita, com o íon níquel, apenas a Massa produziu efeito negativo.

Para a Bentonita verde, a massa de adsorvente também exerceu efeito positivo. É interessante observar que, nas condições experimentais utilizadas, a variável tempo, para a Bentonita chocolate, com os dois metais, se mostra estatisticamente significativa. Entretanto, para a Bentonita verde com o metal Cobre (II), o tempo não se mostrou estatisticamente significativo. Contudo, sabe-se que a adsorção é um processo dependente do tempo, com uma remoção inicial muito rápida e com o equilíbrio sendo atingido em poucos minutos (ARAGÃO *et al.*, 2013). O binômio $X1*X2$, interação entre Concentração e Massa também foi uma variável significativa para o qt de ambas argilas com cobre. Já para as argilas com níquel, além da interação entre $X1*X2$, outra interação se mostrou significativa: o binômio $X2*X3$, que é a interação entre Massa do adsorvente e Tempo.

Figura 9 - Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial da adsorção de Cobre (II) pela a) Bentonita chocolate natural e pela b) Bentonita verde natural e de Níquel (II) pela c) Bentonita chocolate natural e d) Bentonita verde natural, para a variável resposta R%.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

Analisando a Figura 9, afere-se que a Massa do adsorvente foi a variável que mais influenciou na redução da quantidade de Cobre (II) pela Bentonita chocolate, e na redução de Níquel (II) por ambas as argilas, posto que exerce efeito positivo e, quanto maior a massa, maior será a redução do metal na solução. Para a Figura 9-a), as variáveis Concentração e Tempo também são estatisticamente significativas no processo, exercendo efeito negativo, uma vez que, ao aumentar a concentração e o tempo, menor a quantidade de íons metálicos removidos e, em vista disso, menor o percentual de remoção. Silva *et al.* (2018) obtiveram o mesmo resultado para Bentonita natural e sódica na adsorção de Cobre (II), e isso ocorre devido ao número de sítios disponíveis, tornando o caminho difusional para a ocupação destes menores, facilitando a interação dos íons que se encontram na solução com o adsorvente. O binômio $X1 * X2$, assim como para a variável resposta qt também foi significativo, sugerindo que, quanto maior a interação dessas duas variáveis, maior será a porcentagem de redução.

Analisando a Figura 9-b), observa-se que apenas duas variáveis se mostraram estatisticamente significativas e a Concentração foi a variável que mais influenciou na redução da quantidade de Cobre (II), exercendo efeito positivo, indicando que, quanto maior a concentração, maior será a redução do metal na solução. A Massa de adsorvente foi a outra variável que se mostrou estatisticamente significava, mas exerce pouca e negativa influência no processo. Assim como na Figura 8-b), o Tempo também não se mostrou estatisticamente significativo.

Na Figura 9-c) e d), referente aos Diagramas de Pareto resultante do planejamento fatorial da adsorção de níquel pelas duas argilas para a variável-resposta de remoção (R%) afere-se que a Massa do adsorvente foi a variável que mais influenciou no processo de remoção do íon níquel pelas Bentonita chocolate e verde, exercendo efeito positivo, indicando que, quanto maior a quantidade de argila, melhor será a remoção. As variáveis Concentração e Tempo também se mostram estatisticamente significativa, indicando que o planejamento experimental se adequou para as duas argilas na adsorção do Níquel (II).

Comparando as Figuras 9-c) e 9-d), verifica-se que Concentração exerceu efeito negativo, indicando que, quanto menor a concentração do metal, maior será a remoção deste pelas duas Bentonitas. A variável Tempo exerceu efeito positivo, significando que, quanto maior o tempo, maior será a quantidade de íons de níquel removidos. Comparando estes diagramas com os diagramas para a mesma variável-resposta observa-se que, utilizando as mesmas bentonitas e mesmas condições experimentais, o planejamento se adequou melhor na remoção dos íons de níquel, do que na remoção dos íons de cobre. Contudo, identifica-se que apenas um binômio, para a Bentonita verde, se mostrou significativo pelo diagrama de Pareto: o binômio que envolve a interação entre Concentração e Massa do adsorvente.

Na Tabela 7 pode ser observada a análise de Variância (ANOVA) do modelo empírico construído a partir dos resultados do planejamento experimental de adsorção de cobre pelas Bentonitas chocolate natural e verde natural. Os dados obtiveram boa correlação, para as duas argilas na adsorção de cobre, posto que, para as variáveis resposta qt e R% os valores do coeficiente de determinação, R^2 , que é uma ferramenta utilizada em estatística que ajusta um modelo estatístico com os valores obtidos com a realização dos ensaios de adsorção, indica que 99,22% e 86,72% dos dados de adsorção dos íons de cobre pela Bentonita chocolate natural, respectivamente, se ajustam bem ao modelo considerado, e que, 99,34% e 85,21% dos dados, da Bentonita verde natural na adsorção dos íons cobre, respectivamente, também se ajustam bem. O valor do Teste F indica que o modelo considerado, para a variável resposta qt, para as duas argilas é, além de estatisticamente significativo, também é preditivo pois, segundo Barros

Neto *et al.* (2001), o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ e preditivo se essa relação for superior a 10. Para R%, o Teste F indica que o modelo é estatisticamente significativo.

Tabela 7- ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento experimental fatorial de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural e verde natural com as variáveis resposta.

		Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BCN	qt	Regressão	25,96	6	4,33	427,75	2,6	164,58	99,22%
		Residual	0,2	20	0,01				
		Total	26,16	26					
	R%	Regressão	631,29	6	105,22	21,76	2,6	8,37	86,72%
		Residual	96,71	20	4,84				
		Total	728	26					
BVN	qt	Regressão	41,79	6	6,96	504,6	2,6	194,15	99,34%
		Residual	0,27	20	0,01				
		Total	42,06	26					
	R%	Regressão	218,11	6	36,35	19,21	2,6	7,39	85,21%
		Residual	37,85	20	1,89				
		Total	255,96	26					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

As Equações 5.1., 5.2., 5.3. e 5.4., apresentam os modelos matemáticos, com os parâmetros codificados, apenas os coeficientes estatisticamente significativos, que simulam a influência das variáveis independentes na quantidade de Cobre (II) adsorvido e em sua redução utilizando como adsorvente a Bentonita chocolate e a Bentonita verde, in natura.

$$qt_{(chocolate)} = 2,4256 + 0,7313X_1 - 0,7168X_2 - 0,0330X_3 - 0,1777X_1X_2 \quad (5.1)$$

$$R\%_{(chocolate)} = 89,3958 - 2,9334X_1 + 3,5127X_2 - 1,5857X_3 + 1,4710X_1X_2 \quad (5.2)$$

$$qt_{(verde)} = 2,5471 + 0,9340X_1 - 0,8762X_2 - 0,3177X_1X_2 \quad (5.3)$$

$$R\%_{(verde)} = 90,6337 - 2,9248X_1 - 0,6136X_2 \quad (5.4)$$

Na Tabela 8 pode ser observada a análise de Variância (ANOVA) do modelo experimental construído a partir dos resultados do planejamento de adsorção de níquel pelas Bentonitas. Os dados da adsorção de níquel pela Bentonita chocolate obtiveram boa correlação, posto que, para as variáveis resposta qt e R% os valores do coeficiente de determinação, R², indica que 99,62% e 92,63% dos dados, respectivamente, se ajustaram bem ao modelo. O valor do Teste F indica que o modelo considerado, para as duas variáveis resposta é, além de

estatisticamente significativo, também é preditivo. Já os dados de adsorção de níquel pela Bentonita verde natural indicam que 99,20% e 84,32%, para as variáveis resposta qt e R%, respectivamente, se ajustaram bem ao modelo. O valor do Teste F para a variável qt indica que o modelo considerado é, além de estatisticamente significativo, também é preditivo, e que para a variável R%, o modelo considerado é apenas estatisticamente significativo.

Tabela 8 - ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento experimental fatorial de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural e verde natural com as variáveis resposta.

		Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BCN	qt	Regressão	23,26	6	3,88	879,83	2,6	338,53	99,62%
		Residual	0,09	20	0				
		Total	23,35	26					
	R%	Regressão	599,84	6	99,97	41,89	2,6	16,12	92,63%
		Residual	47,73	20	2,39				
		Total	647,58	26					
BVN	qt	Regressão	26,05	6	4,34	412,09	2,6	158,56	99,20%
		Residual	0,21	20	0,01				
		Total	26,26	26					
	R%	Regressão	824,7	6	137,45	17,92	2,6	6,9	84,32%
		Residual	153,37	20	7,67				
		Total	978,07	26					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

As Equações 5.5., 5.6., 5.7. e 5.8., apresentam os modelos matemáticos, com os parâmetros codificados, apenas os coeficientes estatisticamente significativos, que simulam a influência das variáveis independentes na quantidade de Níquel (II) adsorvido e em sua redução utilizando como adsorvente a Bentonita chocolate e a Bentonita verde, in natura.

$$qt_{(chocolate)} = 2,2539 + 0,7146X_1 - 0,6462X_2 + 0,0564X_3 - 0,1914X_1X_2 - 0,0318X_2X_3 \quad (5.5)$$

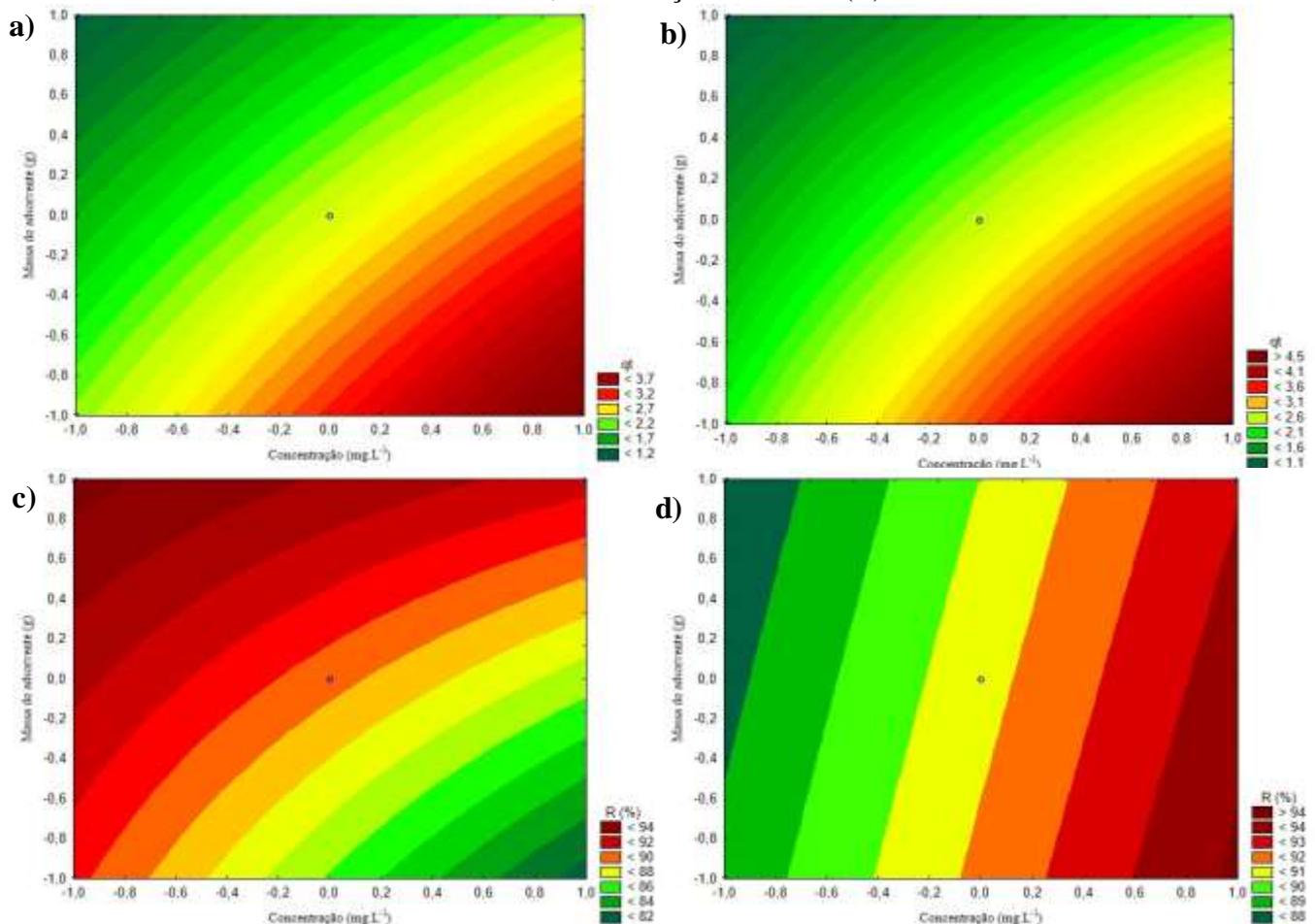
$$R\%_{(chocolate)} = 82,9501 - 1,5322X_1 + 4,2666X_2 + 1,9711X_3 \quad (5.6)$$

$$qt_{(verde)} = 2,4432 + 0,7492X_1 - 0,6959X_2 + 0,0703X_3 - 0,1781X_1X_2 - 0,0484X_2X_3 \quad (5.7)$$

$$R\%_{(verde)} = 90,2056 - 2,4493X_1 + 4,5798X_2 + 2,0255X_3 + 1,3391X_1X_2 \quad (5.8)$$

As Figuras 10-a) e 10-b), são os gráficos de contorno para a variável resposta qt da adsorção dos íons cobre pela Bentonita chocolate natural e pela Bentonita verde natural, respectivamente, e mostram as influências que a interação Concentração*Massa do adsorvente tem sobre cada uma delas, posto que esta interação se apresentou estatisticamente representativa para a variável dependente qt. As figuras mostram, para ambas bentonitas, que é possível obter melhor quantidade adsorvida de Cobre (II) por grama de adsorvente quando se utiliza menor massa de adsorvente e maior concentração do metal em mg.L^{-1} .

Figura 10- Gráficos de contorno para a) e c) Bentonita chocolate natural, b) e d) Bentonita verde natural, na adsorção de Cobre (II).

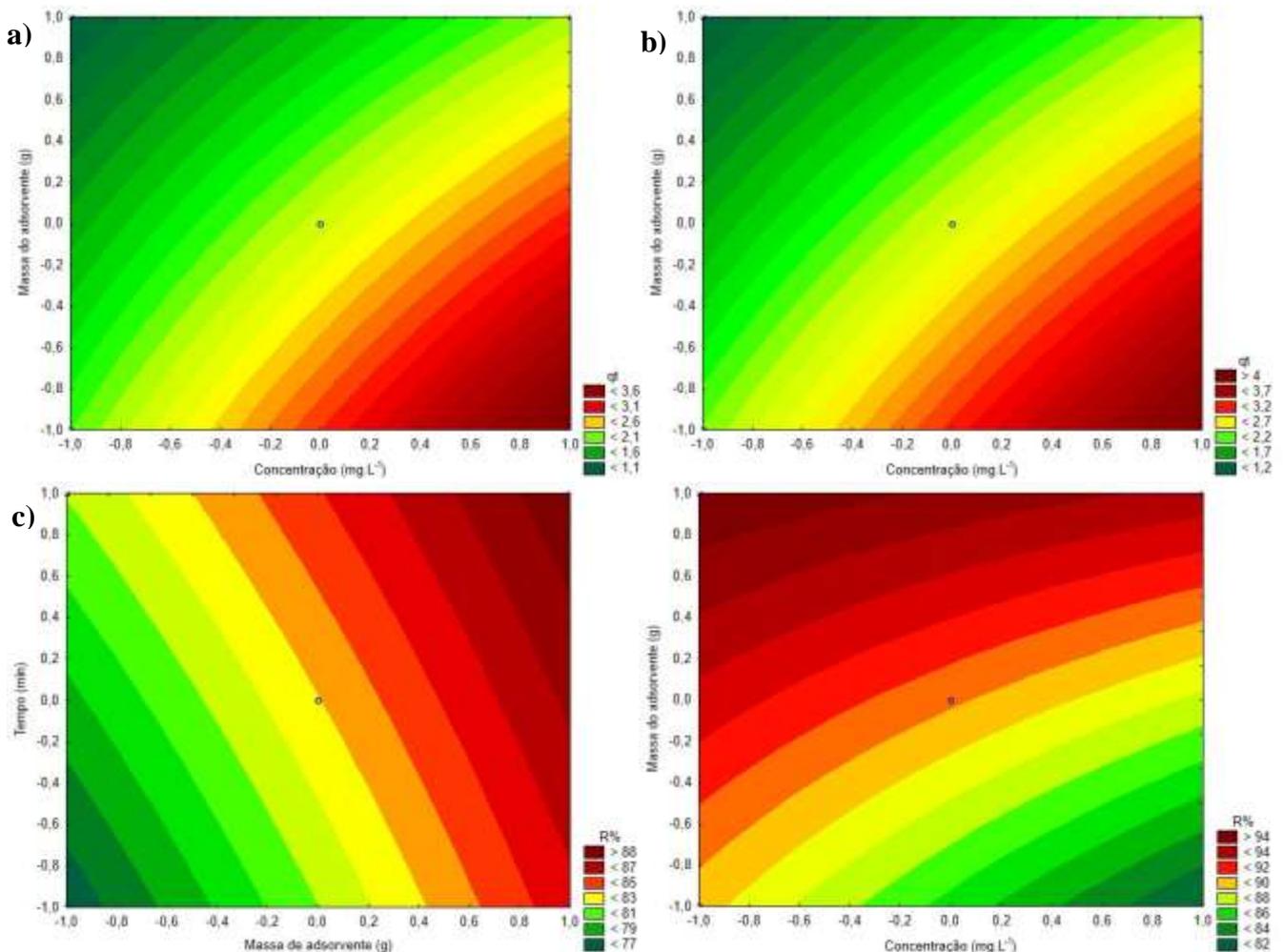


Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

A Figuras 10-c) e 10-d) são os gráficos de contorno para a variável resposta R% da adsorção dos íons cobre pela Bentonita chocolate natural e Bentonita verde natural, nesta ordem, e mostra a influência que a interação das variáveis independentes, Concentração*Massa

do adsorvente, tem sobre a variável resposta R%, uma vez o binômio foi estatisticamente representativo para esta variável. Analisando a Figura 10-c), obtém-se que, quanto maior for a quantidade de massa de adsorvente utilizada e menor a concentração de Cobre (II) na solução, melhores serão os resultados de remoção do Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural. Já para a Bentonita verde natural, pela Figura 10-d), observa-se que, quanto maior for a concentração de Cobre (II) na solução e menor a quantidade de Massa de adsorvente, melhor será a porcentagem de remoção.

Figura 11 - Gráficos de contorno para a) e c) Bentonita chocolate natural, b) e d) Bentonita verde natural, na adsorção de Níquel (II).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

As Figuras 11-a) e 11-b), são os gráficos de contorno para a variável resposta q_t da adsorção dos íons níquel pela Bentonita chocolate natural e pela Bentonita verde natural, respectivamente, e mostram a influência que a interação da Concentração*Massa do adsorvente tem sobre cada uma delas. A resposta das Figuras 11-a) e 11-b) é de que, é possível obter melhor

quantidade adsorvida de Níquel (II) por grama de adsorvente quando se utiliza menor massa de adsorvente e maior concentração do metal.

A Figura 11-c) e 11-d) são os gráficos de contorno para a variável resposta R% da adsorção dos íons níquel pelas duas argilas utilizadas, e mostra a influência que a interação das variáveis independentes, Tempo*Massa do adsorvente e Concentração*Massa do adsorvente, tem sobre a variável resposta R%, para a Bentonita chocolate natural (Figura 11-c)) e para a Bentonita verde natural (Figura 11-d)), respectivamente.

Analisando a Figura 11-c), obtém-se que, quanto maior for o tempo e maior a quantidade de massa do adsorvente utilizada, melhores serão os resultados de remoção do Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural. Já para a Bentonita verde natural, pela Figura 11-d), observa-se que, quanto menor for a concentração de Cobre (II) na solução e maior a quantidade de Massa de adsorvente, melhor será a porcentagem de remoção, por esse tipo de Bentonita.

5.1.2 Argilas Calcinadas

Neste estudo, optou-se por verificar se a ativação térmica das duas argilas testadas na adsorção dos íons de cobre traria alguma melhora nos resultados das variáveis respostas. Assim, as Tabelas 9 e 10 exibem os resultados obtidos nos ensaios de adsorção. Como observa-se, os resultados de adsorção, para ambas as argilas, mostraram boa eficiência, com remoção máxima de 92,50% e 86,36%, para as Bentonitas chocolate e verde calcinadas, nessa ordem.

Tabela 9 - Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental da adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate calcinada.

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentração Final (mg.g ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R (%)
1	5,0	0,050	3	2,366	1,317	52,678
2	10,0	0,050	3	6,014	1,993	39,858
3	5,0	0,100	3	1,125	0,969	77,498
4	10,0	0,100	3	3,573	1,607	64,269
5	5,0	0,050	9	1,643	1,678	67,133
6	10,0	0,050	9	4,419	2,791	55,814
7	5,0	0,100	9	0,375	1,156	92,499
8	10,0	0,100	9	3,137	1,716	68,634
9 (C)	7,5	0,075	6	3,430	1,357	54,269
10	5,0	0,050	3	2,427	1,286	51,450
11	10,0	0,050	3	6,123	1,938	38,767
12	5,0	0,100	3	1,459	0,885	70,816
13	10,0	0,100	3	4,691	1,327	53,087
14	5,0	0,050	9	2,332	1,334	53,359
15	10,0	0,050	9	4,078	2,961	59,224
16	5,0	0,100	9	0,702	1,074	85,953
17	10,0	0,100	9	2,612	1,847	73,884
18 (C)	7,5	0,075	6	1,909	1,864	74,543
19	5,0	0,050	3	1,677	1,661	66,452
20	10,0	0,050	3	5,278	2,361	47,222
21	5,0	0,100	3	0,955	1,011	80,907
22	10,0	0,100	3	3,423	1,644	65,770
23	5,0	0,050	9	0,832	2,084	83,362
24	10,0	0,050	9	4,146	2,927	58,542
25	5,0	0,100	9	0,580	1,105	88,408
26	10,0	0,100	9	2,871	1,782	71,293
27 (C)	7,5	0,075	6	2,271	1,743	69,725

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 10 - Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental da adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde calcinada.

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentração Final (mg.g ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R (%)
1	5,0	0,050	3	2,489	1,256	50,223
2	10,0	0,050	3	6,157	1,921	38,426
3	5,0	0,100	3	1,643	0,839	67,133
4	10,0	0,100	3	5,523	1,119	44,768
5	5,0	0,050	9	2,059	1,470	58,814
6	10,0	0,050	9	6,041	1,979	39,585
7	5,0	0,100	9	1,466	0,883	70,679
8	10,0	0,100	9	2,230	1,943	77,703
9 (C)	7,5	0,075	6	2,052	1,816	72,634
10	5,0	0,050	3	3,355	0,823	32,903
11	10,0	0,050	3	6,710	1,645	32,903
12	5,0	0,100	3	1,943	0,764	61,133
13	10,0	0,100	3	4,541	1,365	54,587
14	5,0	0,050	9	2,196	1,402	56,087
15	10,0	0,050	9	4,705	2,648	52,950
16	5,0	0,100	9	0,934	1,016	81,316
17	10,0	0,100	9	4,535	1,366	54,655
18 (C)	7,5	0,075	6	1,023	2,159	86,362
19	5,0	0,050	3	2,012	1,494	59,769
20	10,0	0,050	3	6,717	1,642	32,835
21	5,0	0,100	3	2,073	0,732	58,542
22	10,0	0,100	3	3,928	1,518	60,724
23	5,0	0,050	9	1,418	1,791	71,634
24	10,0	0,050	9	4,712	2,644	52,882
25	5,0	0,100	9	0,832	1,042	83,362
26	10,0	0,100	9	2,387	1,903	76,134
27 (C)	7,5	0,075	6	1,071	2,143	85,726

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Em comparação aos resultados obtidos da adsorção de Cobre (II) pelas mesmas Bentonitas em sua forma natural, sem o tratamento térmico, nota-se uma redução da capacidade de remoção para as duas argilas quando calcinadas. Mota *et al.* (2020) e Sarikaya *et al.* (2000)

explicam que isso pode ocorrer devido a uma redução da Capacidade de Trocas Catiônicas - CTC - entre os íons superficiais, ocasionada pelas transformações estruturais ocorridas nas argilas modificadas termicamente a 500°C.

Além da redução do CTC, a calcinação modifica a área específica e o volume total dos poros, reduzindo-os significativamente, que podem ser resultantes da desidratação e desidroxilação das argilas, decompondo assim a camada 2:1 da esmectitas e ocasionando esta redução, uma vez que a área superficial influencia na capacidade de troca iônica (MOTA *et al.*, 2020; SARIKAYA *et al.*, 2000).

Os melhores resultados de remoção dos íons de cobre pela Bentonita chocolate calcinada foram nas condições de concentração de 5,0 mg.L⁻¹, com massa de 0,100 gramas, no tempo máximo testado de 9 minutos. Para a Bentonita verde calcinada, os melhores resultados foram obtidos nos experimentos referentes aos pontos centrais considerados, na concentração de 7,5 mg.L⁻¹, com massa de 0,075 gramas, no tempo de 6 minutos.

Do mesmo modo como foi feito para o metal Cobre (II), foram realizados os ensaios utilizando o mesmo Planejamento experimental, com as mesmas argilas calcinadas, mas utilizando o metal Níquel (II). Os dados obtidos dos experimentos estão listados na Tabela 11, adsorção de íons de níquel pela Bentonita chocolate calcinada, e na Tabela 12, adsorção de íons de níquel pela Bentonita verde calcinada.

Tabela 11 - Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental da adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada.

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentração Final (mg.g ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R (%)
1	5	0,05	3	1,413	1,793	71,734
2	10	0,05	3	4,051	2,975	59,491
3	5	0,1	3	0,869	1,033	82,626
4	10	0,1	3	3,074	1,731	69,258
5	5	0,05	9	1,116	1,942	77,675
6	10	0,05	9	3,236	3,382	67,638
7	5	0,1	9	0,662	1,085	86,767
8	10	0,1	9	2,016	1,996	79,836
9 (C)	7,5	0,075	6	1,575	1,975	78,995
10	5	0,05	3	1,661	1,670	66,783
11	10	0,05	3	4,150	2,925	58,501
12	5	0,1	3	0,932	1,017	81,366
13	10	0,1	3	3,002	1,749	69,978
14	5	0,05	9	1,053	1,973	78,935
15	10	0,05	9	2,921	3,539	70,789
16	5	0,1	9	0,572	1,107	88,567
17	10	0,1	9	1,787	2,053	82,131
18 (C)	7,5	0,075	6	1,728	1,924	76,955
19	5	0,05	3	1,679	1,661	66,423
20	10	0,05	3	3,772	3,114	62,282
21	5	0,1	3	0,824	1,044	83,526
22	10	0,1	3	2,489	1,878	75,109
23	5	0,05	9	1,103	1,949	77,945
24	10	0,05	9	3,038	3,481	69,618
25	5	0,1	9	0,720	1,070	85,597
26	10	0,1	9	1,692	2,077	83,076
27 (C)	7,5	0,075	6	1,661	1,946	77,855

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 12- Valores das variáveis independentes e das variáveis resposta (qt e R%) do Planejamento Experimental da adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde calcinada.

Experi- mento	Concentração (mg.L ⁻¹)	Quant. Adsorvente (g)	Tempo (min)	Concentração Final (mg.g ⁻¹)	qt (mg.g ⁻¹)	R (%)
1	5	0,05	3	1,620	1,690	67,593
2	10	0,05	3	4,217	2,891	57,826
3	5	0,1	3	0,788	1,053	84,247
4	10	0,1	3	2,228	1,943	77,720
5	5	0,05	9	1,040	1,980	79,205
6	10	0,05	9	3,227	3,386	67,728
7	5	0,1	9	0,572	1,107	88,567
8	10	0,1	9	1,647	2,088	83,526
9 (C)	7,5	0,075	6	1,638	1,954	78,155
10	5	0,05	3	1,458	1,771	70,834
11	10	0,05	3	4,060	2,970	59,401
12	5	0,1	3	0,869	1,033	82,626
13	10	0,1	3	2,165	1,959	78,350
14	5	0,05	9	0,941	2,030	81,186
15	10	0,05	9	3,097	3,452	69,033
16	5	0,1	9	0,491	1,127	90,188
17	10	0,1	9	1,710	2,072	82,896
18 (C)	7,5	0,075	6	1,338	2,054	82,160
19	5	0,05	3	1,427	1,787	71,464
20	10	0,05	3	4,248	2,876	57,523
21	5	0,1	3	0,431	1,142	91,385
22	10	0,1	3	2,296	1,926	77,045
23	5	0,05	9	0,683	2,159	86,345
24	10	0,05	9	3,130	3,435	68,704
25	5	0,1	9	0,545	1,114	89,108
26	10	0,1	9	1,356	2,161	86,437
27 (C)	7,5	0,075	6	1,269	2,077	83,076

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

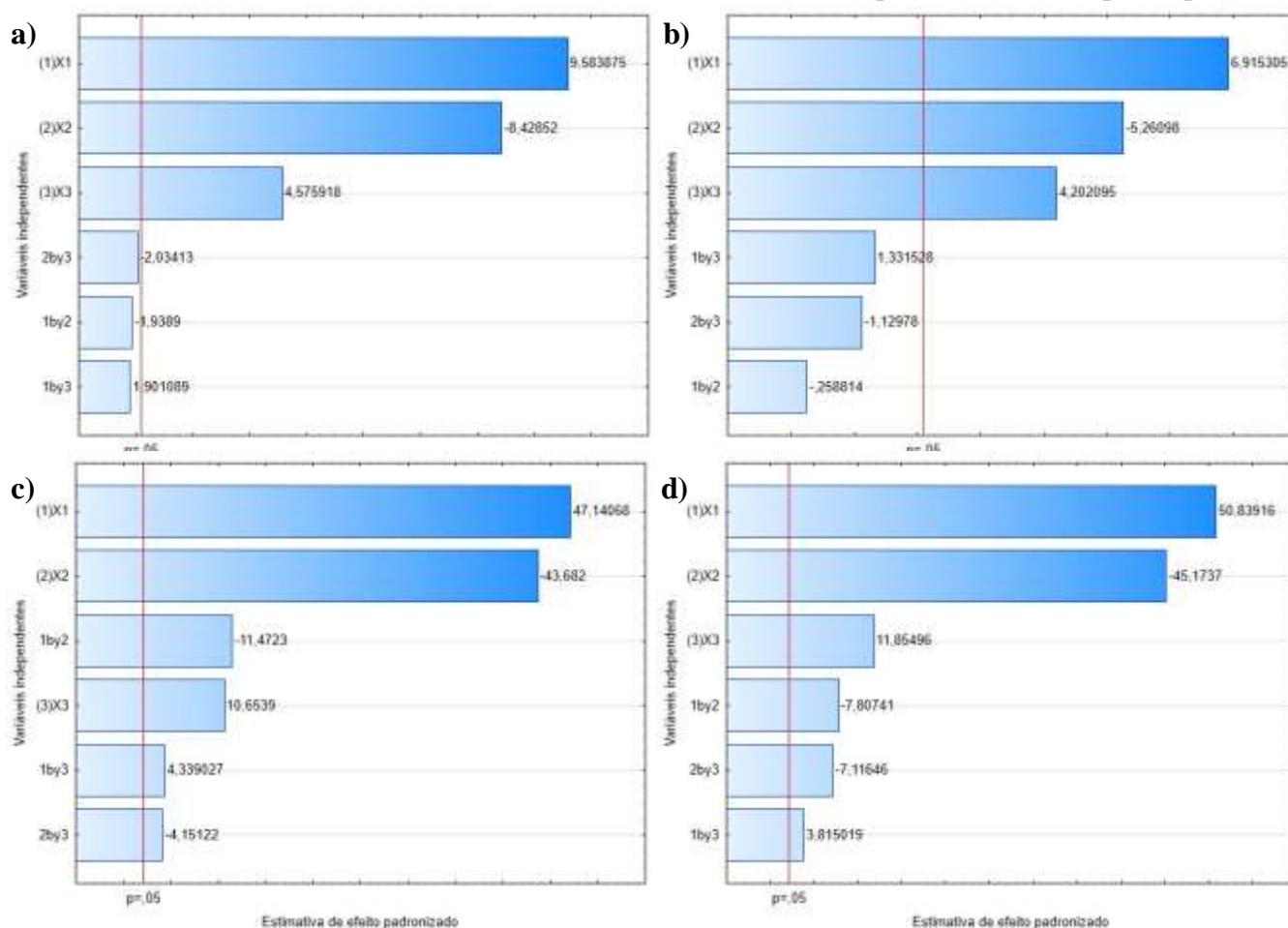
Em relação a porcentagem de remoção do íon níquel, para o adsorvente Bentonita chocolate calcinada, atingiu-se valor máximo de 88,57% de remoção, com concentração final inferior a 0,572 mg.L⁻¹. Já a maior remoção do íon níquel, pelo adsorvente Bentonita verde calcinada foi de 91,39%, obtendo concentração final inferior a 0,431 mg.L⁻¹. Os valores de concentração estão abaixo do valor de lançamento de efluentes contendo, de acordo com a Resolução CONAMA N° 430/2011, máximo de 2,0 mg.L⁻¹.

Os melhores resultados foram obtidos, para a Bentonita chocolate e para a Bentonita verde calcinada, na concentração de 5,0 mg.L⁻¹ do íon níquel, com massa do adsorvente de 0,100 gramas, no tempo máximo de 9 minutos de contato.

Os dados de adsorção do Cobre (II) e do Níquel (II) para as duas argilas, apresentados na Tabela 9, 10, 11 e 12, passaram por análises estatísticas e foram avaliadas as influências das variáveis independentes (X1, X2 e X3), na variável resposta da quantidade de metal adsorvido (qt) (Figura 12) e do percentual de remoção (R%) (Figura 13).

Pela Figura 12 observa-se que as três variáveis se mostram estatisticamente significativas para ambas as argilas e para os dois metais testados, e, além disso, as variáveis que mais influenciaram no processo de adsorção são a Concentração e Massa do adsorvente. Para todas as situações, as variáveis Concentração e Massa do adsorvente exerceram efeitos positivo e negativo, respectivamente, indicando que, quanto maior a concentração e menor a massa da argila utilizada, maior será a quantidade de metal adsorvida. Em todos os casos apresentados na Figura 12 o Tempo influenciou positivamente, apontando que, quanto maior o tempo de contato entre o adsorvente e os metais, maior será o qt. As interações entre as variáveis também se mostraram estatisticamente significativas para ambas as argilas na adsorção dos íons níquel.

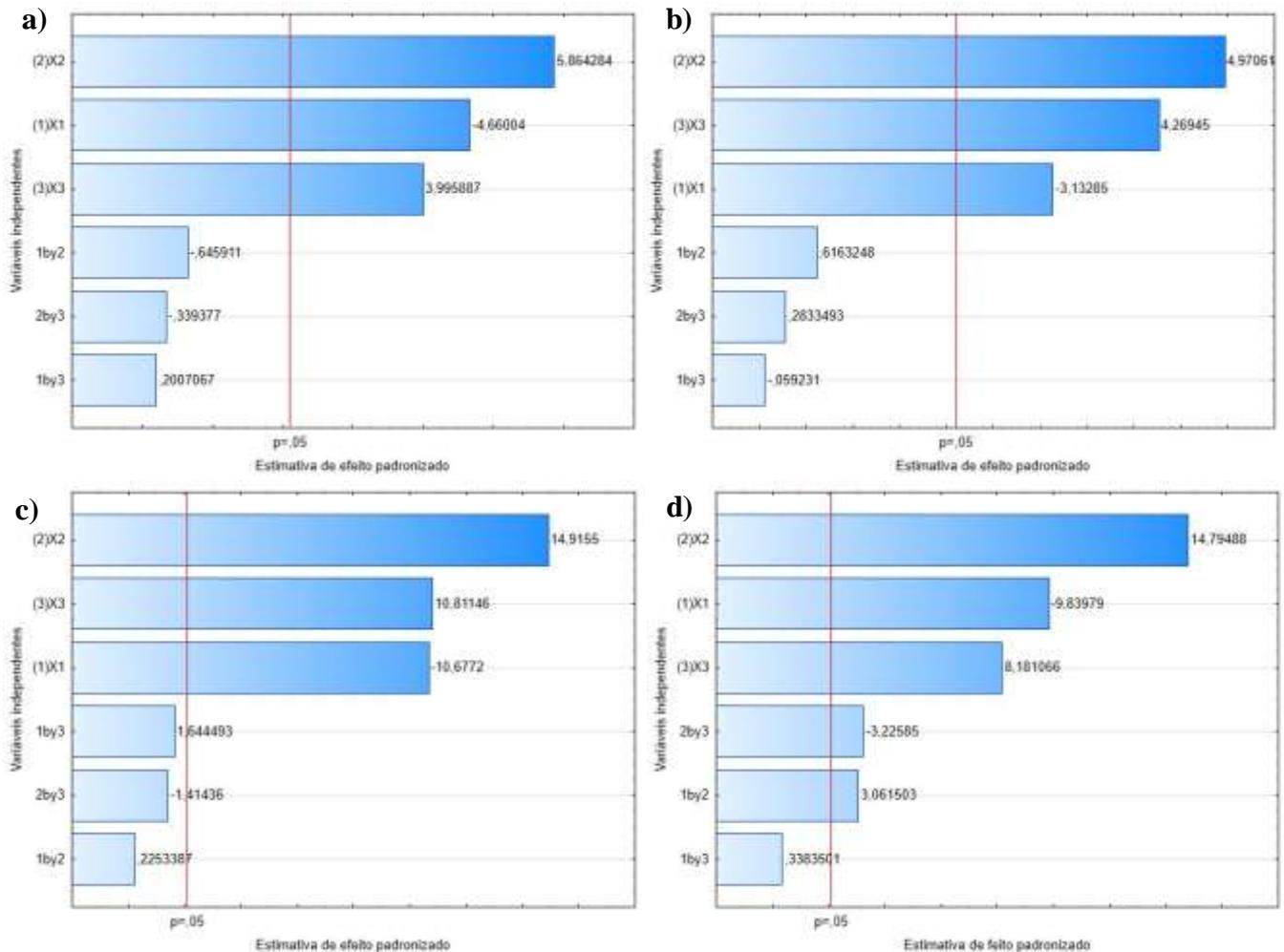
Figura 12 - Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial da adsorção de Cobre (II) pela a) Bentonita chocolate calcinada e pela b) Bentonita verde calcinada, e de Níquel (II) pela c) Bentonita chocolate calcinada e d) Bentonita verde calcinada, para a variável resposta qt.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

No que se refere a variável de redução, R%, Figura 13, observa-se novamente que as três variáveis independentes se mostram estatisticamente significativa, com massa do adsorvente sendo a variável que mais teve influência, exercendo efeito positivo no processo de remoção dos íons metálicos pelas Bentonitas testadas. Na Figura 13-a) e 13-d), a Concentração foi a segunda variável que mais influenciou no processo, de forma negativa, indicando que, quanto menor a concentração dos íons metálicos na solução, maior será a porcentagem de remoção do metal. Já na Figura 13-b) e 13-c), o tempo foi a segunda variável que mais influenciou no processo de redução dos íons de cobre pela Bentonita verde calcinada, de forma positiva, indicando que, quanto maior o tempo em que o metal e a Bentonita verde estão em contato, maior será a porcentagem de remoção dos metais pelas argilas.

Figura 13 - Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial da adsorção de Cobre (II) pela a) Bentonita chocolate calcinada e pela b) Bentonita verde calcinada e de Níquel (II) pela c) Bentonita chocolate calcinada e d) Bentonita verde calcinada, para a variável resposta R%.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Na Tabela 13 pode ser observada a análise de Variância (ANOVA) do modelo empírico construído a partir dos resultados do planejamento experimental de adsorção de cobre pelas Bentonitas chocolate calcinada e verde calcinada. Os dados para a argila chocolate, na adsorção dos íons cobre, indicam que 90,82% e 79,82% dos dados para as variáveis qt e R%, se ajustaram ao modelo considerado, que, para o qt, além de estatisticamente significativo, também é preditivo. Já para o R%, o modelo considerado é apenas estatisticamente significativo. Para a argila verde calcinada, também na adsorção dos íons cobre, 74,43% e apenas 57,60% dos dados da quantidade adsorvida do metal e de sua remoção, nesta ordem, se ajustaram ao modelo empírico. O Teste F indica que o modelo, para as duas variáveis, é apenas estatisticamente significativo.

Tabela 13- ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento experimental fatorial de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate calcinada e verde calcinada com as variáveis resposta.

		Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BCC	qt	Regressão	7,718489	6	1,2864	32,99	2,59898	12,7	90,82%
		Residual	0,77978	20	0,039				
		Total	8,498269	26					
	R%	Regressão	4227,424	6	704,571	13,19	2,59898	5,07	79,82%
		Residual	1068,687	20	53,4344				
		Total	5296,111	26					
BVC	qt	Regressão	5,613503	6	0,9356	9,7	2,59898	3,73	74,43%
		Residual	1,928992	20	0,0964				
		Total	7,542495	26					
	R%	Regressão	4022,815	6	670,469	4,53	2,59898	1,74	57,60%
		Residual	2961,797	20	148,09				
		Total	6984,612	26					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

As Equações 5.9., 5.10., 5.11. e 5.12., apresentam os modelos matemáticos, com os parâmetros codificados que simulam a influência das variáveis independentes na quantidade de Cobre (II) adsorvido e em sua redução utilizando como adsorvente a Bentonita chocolate e a Bentonita verde, calcinadas.

$$qt_{(chocolate)} = 1,6822 + 0,3889X_1 - 0,3420X_2 + 0,1857X_3 \quad (5.9)$$

$$R\%_{(chocolate)} = 65,3858 - 7,2563X_1 + 9,1315X_2 + 6,2222X_3 \quad (5.10)$$

$$qt_{(verde)} = 1,5305 + 0,3409X_1 - 0,2593X_2 + 0,2071X_3 \quad (5.11)$$

$$R\%_{(verde)} = 59,7952 - 5,5602X_1 + 8,8218X_2 + 7,5774X_3 \quad (5.12)$$

Na Tabela 14 é o resultado da análise de Variância (ANOVA) do modelo experimental construído a partir dos resultados do planejamento de adsorção de níquel pelas Bentonitas. Os dados da adsorção de níquel pela Bentonita chocolate obtiveram ótima correlação, visto que, para as variáveis resposta qt e R% os valores do coeficiente de determinação, R², indicam que 99,53% e 94,01% dos dados, respectivamente, se ajustaram bem ao modelo. Já os dados de adsorção de níquel pela Bentonita verde calcinada indicam que 99,61% e 93,60%, para as variáveis resposta qt e R%, respectivamente, se ajustaram bem ao modelo. O valor do Teste F

para as variáveis resposta indica que o modelo considerado é, além de estatisticamente significativo, também é preditivo.

Tabela 14- ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento experimental fatorial de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada e verde calcinada com as variáveis resposta.

		Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BCC	qt	Regressão	15,20391	6	2,534	700,88	2,59898	269,68	99,53%
		Residual	0,072308	20	0,0036				
		Total	15,27622	26					
	R%	Regressão	1682,321	6	280,387	52,29	2,59898	20,12	94,01%
		Residual	107,2445	20	5,3622				
		Total	1789,565	26					
BVC	qt	Regressão	13,67444	6	2,2791	847,62	2,59898	326,14	99,61%
		Residual	0,053776	20	0,0027				
		Total	13,72822	26					
	R%	Regressão	2353,467	6	392,245	48,75	2,59898	18,76	93,60%
		Residual	160,9116	20	8,0456				
		Total	2514,379	26					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

As Equações 5.13., 5.14., 5.15. e 5.16., apresentam os modelos matemáticos, com os parâmetros codificados, apenas os coeficientes estatisticamente significativos, que simulam a influência das variáveis independentes na quantidade de Níquel (II) adsorvido e em sua redução utilizando como adsorvente a Bentonita chocolate e a Bentonita verde, calcinadas.

$$qt_{(chocolate)} = 2,0033 + 0,5649X_1 - 0,5235X_2 + 0,1277X_3 - 0,1375X_1X_2 + 0,0520X_1X_3 - 0,0497X_2X_3 \quad (5.13)$$

$$R\%_{(chocolate)} = 75,1650 - 4,1766X_1 + 5,8344X_2 + 4,2291X_3 \quad (5.14)$$

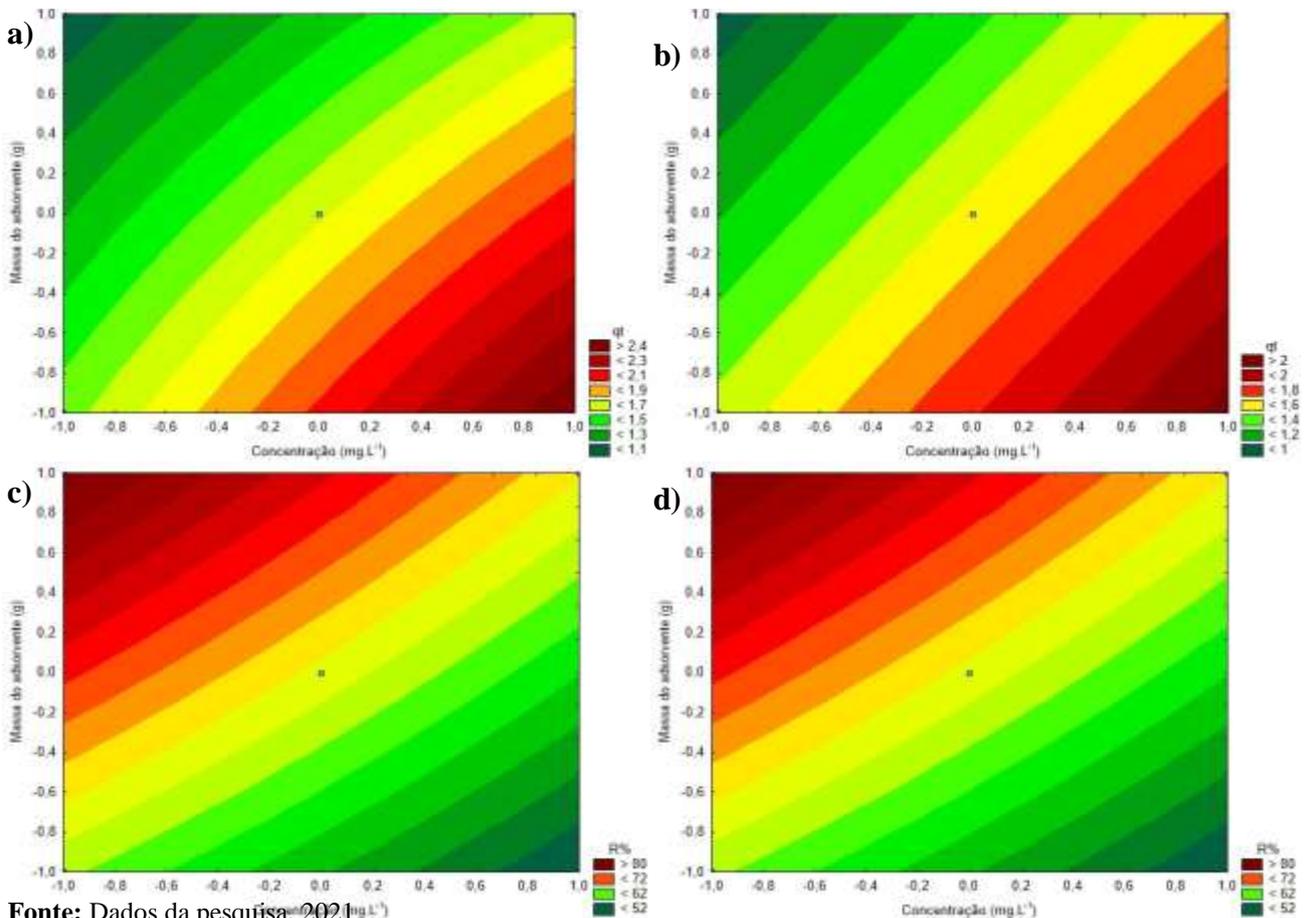
$$qt_{(verde)} = 2,0458 + 0,5487X_1 - 0,4875X_2 + 0,1279X_3 - 0,0843X_1X_2 + 0,0412X_1X_3 - 0,0768X_2X_3 \quad (5.15)$$

$$R\%_{(verde)} = 77,4936 - 4,8566X_1 + 7,3023X_2 + 4,0379X_3 + 1,5111X_1X_2 - 1,5922X_2X_3 \quad (5.16)$$

As Figuras 14-a) e 14-b), são os gráficos de contorno para a variável resposta qt da adsorção dos íons cobre pela Bentonita chocolate calcinada e pela Bentonita verde calcinada, respectivamente, e mostram as influências que a interação Concentração*Massa do adsorvente tem sobre cada uma delas, uma vez que essas foram os parâmetros que mais influenciaram na adsorção do Cobre (II) pelas bentonitas. As figuras 14-a) e 14-b) mostram, para ambas bentonitas, que é possível obter melhor quantidade adsorvida de Cobre (II) por grama de adsorvente quando se utiliza menor massa de adsorvente e maior concentração do metal em mg.L^{-1} .

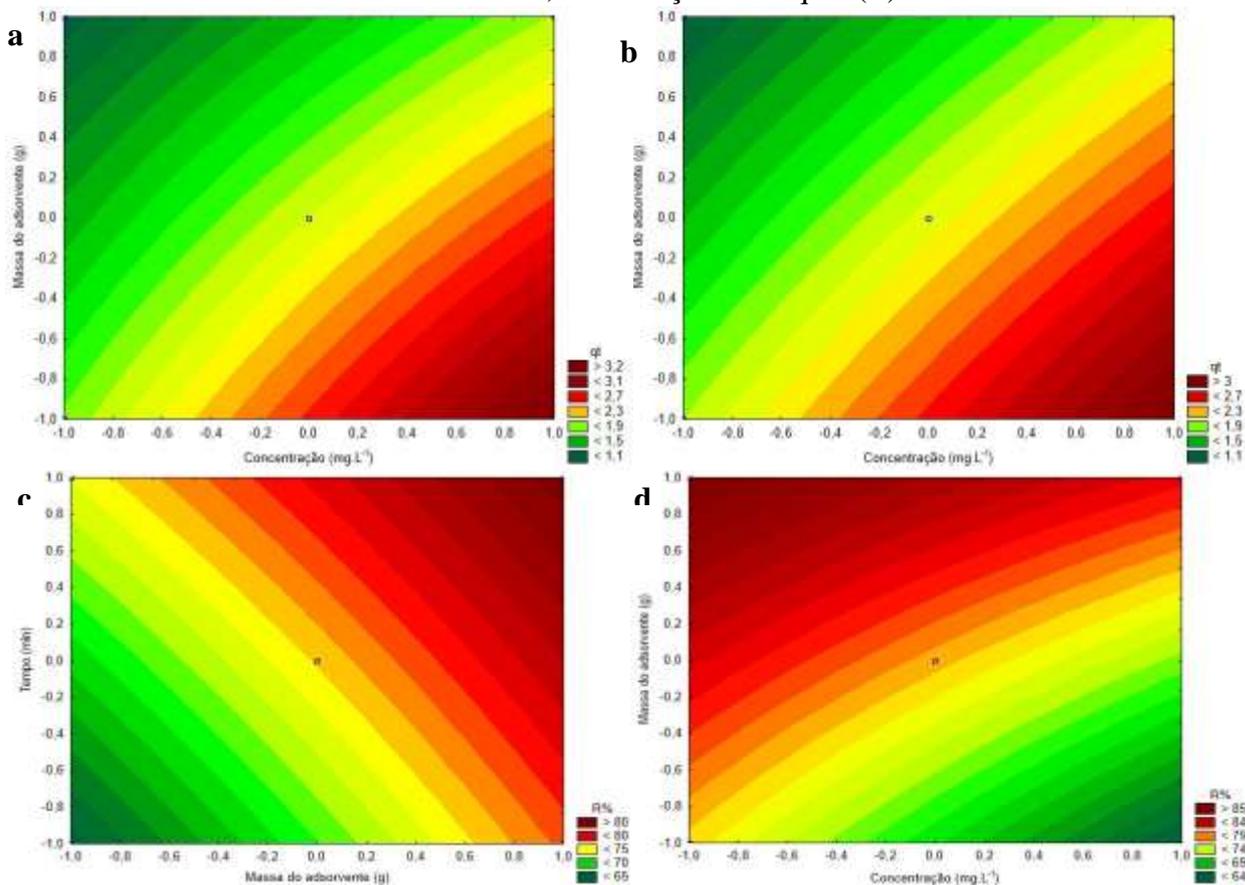
Analisando as Figuras 14-c) e 14-d), gráficos de contorno para a variável R%, obtém-se que exatamente o inverso do que foi observado para o qt. Quanto maior for a quantidade de massa de adsorvente utilizada e menor a concentração de Cobre (II) na solução, melhores serão os resultados de remoção do Cobre (II) pelas Bentonitas calcinadas. Esses mesmos resultados foram observados para as Bentonitas naturais na adsorção do mesmo metal.

Figura 14 - Gráficos de contorno para a) e c) Bentonita chocolate calcinada, b) e d) Bentonita verde calcinada, na adsorção de Cobre (II).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Figura 15 - Gráficos de contorno para a) e c) Bentonita chocolate calcinada, b) e d) Bentonita verde calcinada, na adsorção de Níquel (II).



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

As Figuras 15-a) e 15-b), são os gráficos de contorno para a variável resposta qt da adsorção dos íons níquel pela Bentonita chocolate calcinada e pela Bentonita verde calcinada, respectivamente, e mostram a influência dos fatores Concentração*Massa do adsorvente tem sobre cada uma delas. A resposta das duas figuras é a mesma observada para o qt na adsorção dos íons de cobre e níquel pelas argilas naturais e a chocolate calcinada, de que é possível obter melhor quantidade adsorvida de Níquel (II) por grama de adsorvente quando se utiliza menor massa de adsorvente e maior concentração do metal.

A Figura 15-c) e 15-d) são os gráficos de contorno para a variável resposta $R\%$ da adsorção dos íons níquel pelas duas argilas calcinadas, e mostra a influência que a interação das variáveis independentes, Tempo*Massa do adsorvente e Concentração*Massa do adsorvente, tem sobre a variável resposta $R\%$.

Analisando a Figura 15-c), obtém-se que, quanto maior for o tempo e maior a quantidade de massa do adsorvente utilizada, melhores serão os resultados de remoção do Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada. Tal afirmativa foi obtida para a Bentonita chocolate natural, na

adsorção do Níquel (II). Já para a Bentonita verde calcinada, pela Figura 15-d), observa-se que, quanto menor for a concentração de Cobre (II) na solução e maior a quantidade de Massa de adsorvente, melhor será a porcentagem de remoção, por esse tipo de Bentonita. O mesmo foi observado na adsorção do Níquel (II) pela argila verde natural.

5.1.3 Modelagem da Cinética de Adsorção

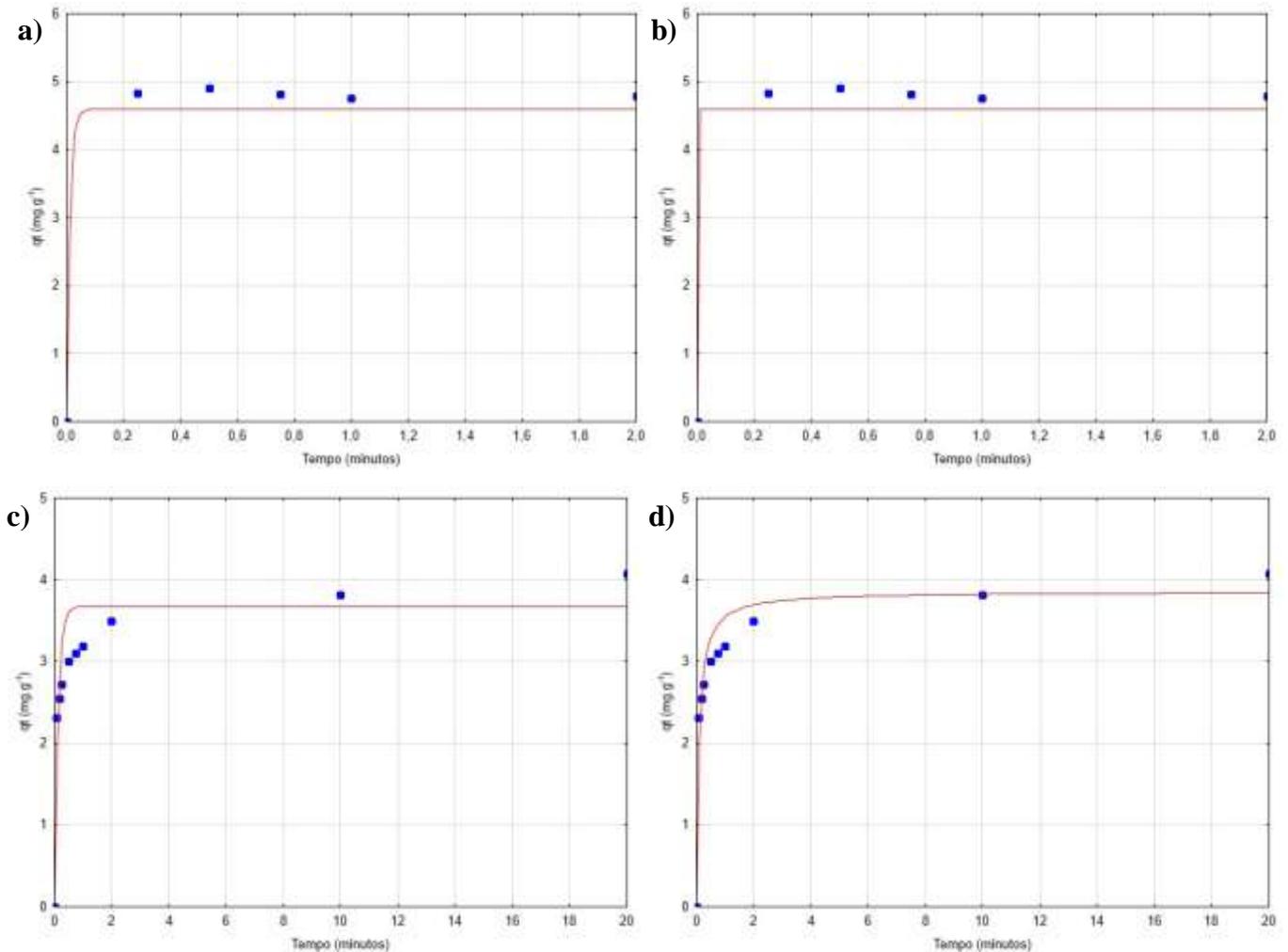
Para a realização do estudo da cinética de adsorção, foram utilizados os melhores resultados da variável-resposta qt obtidos no planejamento experimental. A melhor condição foi aferida, para todas as argilas, e para os dois metais, nos experimentos com massa de 0,050 g e concentração de 10 mg.L⁻¹.

5.1.3.1 Argilas Naturais

Objetivando compreender os mecanismos que controlam a cinética de adsorção, o Tempo e a Concentração fornecem informações sobre o que é importante para a eficiência do processo. Para isso, a fim de quantificar mudanças na adsorção e avaliar os parâmetros cinéticos em diferentes tempos, foram utilizados dois modelos cinéticos: o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem. De acordo com Mnasri-Ghnimi e Frini-Srasra (2019), esses dois modelos fornecem o melhor ajuste a partir dos resultados experimentais. As Figuras 16 e 17 mostram os dados experimentais ajustados aos modelos de a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem para as Bentonitas chocolate e verde na adsorção de Cobre (II) e Níquel (II)

De acordo com a Figura 16, os dados experimentais se ajustaram bem aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para a Bentonita chocolate natural com Cobre (II), os dois modelos obtiveram os mesmos valores de coeficiente de correlação e Teste F. Os valores dos coeficientes de correlação dos ajustes resultaram nos valores de 0,9639, para ambos modelos, como pode ser verificado na Tabela 15.

Figura 16 - Representação dos ajustes para a Bentonita chocolate natural com Cobre (II) aos modelos cinéticos de a) Pseudo-primeira ordem e b) Pseudo-segunda ordem e Bentonita chocolate natural com Níquel (II) aos modelos cinéticos de c) Pseudo-primeira ordem e d) Pseudo-segunda ordem.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Para a Bentonita chocolate natural com Níquel (II), Figuras 16-c) e 16-d), os dados se ajustaram bem aos dois modelos testados, entretanto, o segundo modelo demonstra maior ajuste dos dados e maior valor do Teste F, com R^2 de 0,9757, apontando que a adsorção dos íons níquel no adsorvente Bentonita chocolate natural ocorre através da quimissorção.

Este resultado indica que a adsorção do Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural ocorreu por quimissorção, em monocamada, com troca ou partilha de elétrons. As Tabelas 17 e 18 apresentam os parâmetros dos modelos cinéticos utilizados para os ajustes dos dados obtidos experimentalmente, e se verifica que o q_e , tanto do primeiro modelo, quanto do segundo modelo utilizado, se aproxima dos valores obtidos experimentalmente. Em relação as constantes de velocidade da reação, k , essas indicam que, para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Cobre (II), o processo de adsorção se mostra mais rápido para o modelo de pseudo-

segunda ordem, e mais rápido para o modelo de pseudo-primeira ordem para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Níquel (II).

Tabela 15- ANOVA da cinética de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

BCN (Cu)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	337,9838	2	168,9919	1672,0720	3,6823	454,0811	0,9639
	Residual	1,5160	15	0,1011				
	Total	339,4998	17					
	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	337,9838	2	168,9919	1672,0720	3,6823	454,0811	0,9639
	Residual	1,5160	15	0,1011				
	Total	339,4998	17					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 16- ANOVA da cinética de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

BCN (Ni)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	153,829	2	76,91448	438,74	3,88529	113,92	0,9302
	Residual	2,1037	12	0,17531				
	Total	155,9327	14					
	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	155,1818	2	77,59089	1240,02	3,88529	319,16	0,9757
	Residual	0,7509	12	0,06257				
	Total	155,9327	14					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 17- Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Cobre (II).

BCN (Cu)	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
	Pseudo- primeira ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	4,5961
		k_1 (min ⁻¹)	84,1386
	Pseudo- segunda ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	4,5962
K_2 (min ⁻¹)		68018,5929	

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 18- Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Níquel (II).

BCN (Ni)	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
	Pseudo- primeira ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	3,676406
		k_1 (min ⁻¹)	7,472277
	Pseudo- segunda ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	2,889412
k_1 (min ⁻¹)		3,857787	

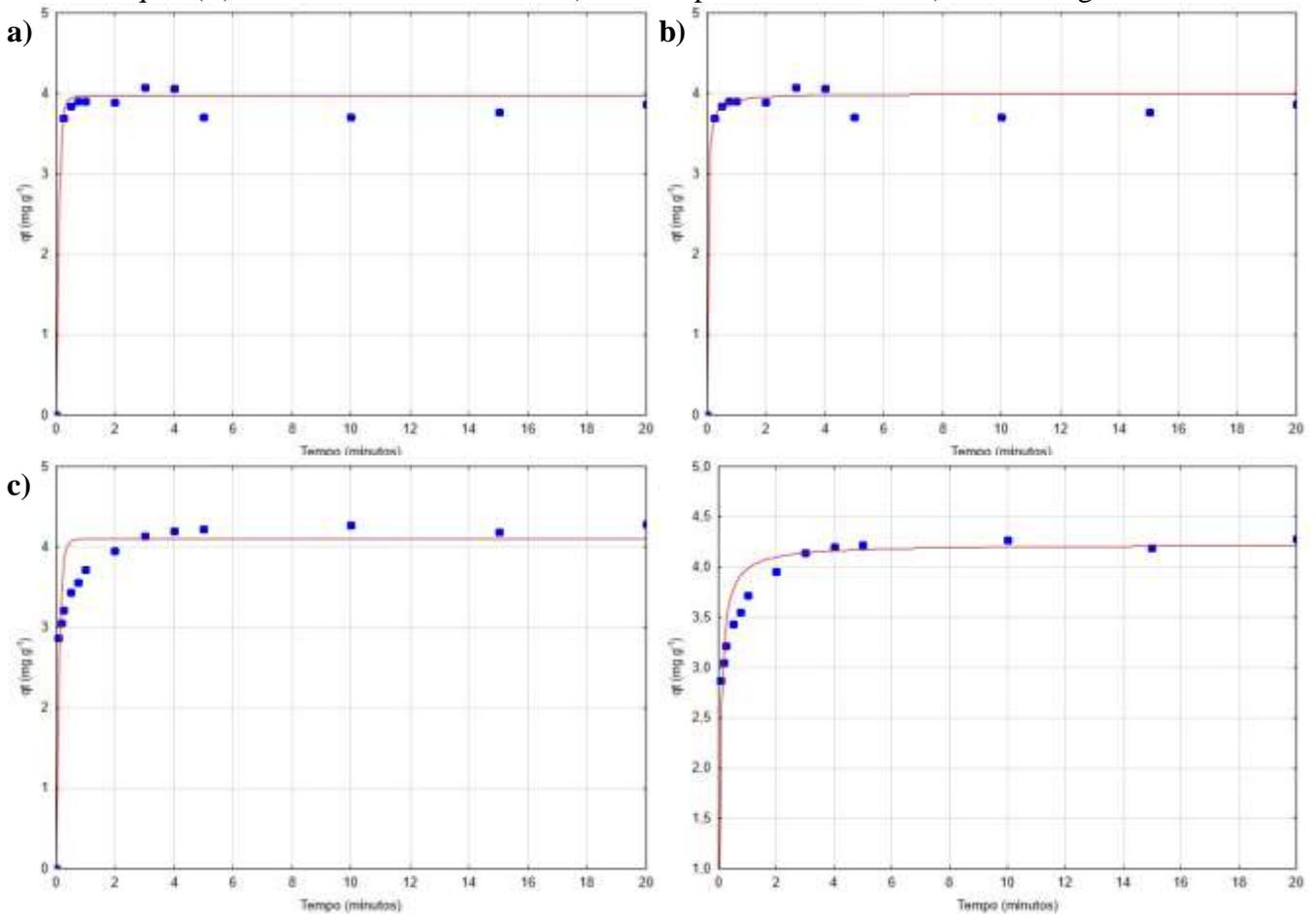
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

As mesmas análises foram feitas para a Bentonita verde natural, na adsorção dos dois metais estudados. Desta forma, de acordo com a Figura 17, os dados experimentais se ajustaram muito bem aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para a Bentonita verde natural com Cobre (II), conforme a Tabela 19, o modelo de pseudo-segunda ordem obteve maior ajuste dos dados, com valores de coeficiente de correlação de 0,9881 e Teste F superior ao valor do Teste F para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Pela Tabela 20, do ajuste dos dados de adsorção dos íons de níquel pela Bentonita verde natural, observa-se que os dados também se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de determinação de 0,9823, e maior Teste F, uma vez que o valor do Teste F indica que o modelo, além de estatisticamente significativo, também é preditivo pois,

segundo Barros Neto *et al.* (2001), o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ e preditivo se essa relação for superior a 10. Como o melhor ajuste dos dados da adsorção dos metais pela argila verde natural foi para o modelo de pseudo-segunda ordem, este resultado aponta que a adsorção ocorreu através da quimissorção. As Tabelas 21 e 22 mostram os parâmetros dos modelos cinéticos utilizados para os ajustes dos dados obtidos experimentalmente, e se verifica que o q_e , tanto do primeiro modelo, quanto do segundo modelo utilizado, se aproxima dos valores obtidos experimentalmente. Em relação as constantes de velocidade da reação, k , essas indicam que, para a Bentonita verde natural na adsorção de Cobre (II), o processo de adsorção se mostra mais rápido para o modelo de pseudo-segunda ordem, e mais rápido para o modelo de pseudo-primeira ordem para a Bentonita chocolate verde na adsorção de Níquel (II).

Figura 17- Representação dos ajustes para a Bentonita verde natural com Cobre (II) aos modelos cinéticos de a) Pseudo-primeira ordem e b) Pseudo-segunda ordem e Bentonita verde natural com Níquel (II) aos modelos cinéticos de c) Pseudo-primeira ordem e d) Pseudo-segunda ordem.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Como observado nas Figuras 16 e 17, a quantidade adsorvida dos metais aumentou com o tempo, concluindo que o processo de adsorção foi muito mais rápido no início e mais lento quando o sistema se aproximou ao equilíbrio. Nezamzadeh-Ejhieh & Kabiri-Samani (2013) e Silva (2019) explicam que isso é devido a disponibilidade de sítios ativos de fácil acesso para a adsorção dos íons do metal, tornando-se mais lenta quando a adsorção passa a ser intrapartícula e, além disso, a velocidade e capacidade de adsorção dependem dos íons metálicos que são transportados da fase líquida e das características do adsorvente (Aragão *et al.*, 2013). No caso das Figuras 17-a) e 17-b) verifica-se que, após um período curto, no qual quase atingiu o equilíbrio, houve a saturação do adsorvente nos tempos entre 5 e 15 minutos, voltando a tender ao equilíbrio após esse período.

Tabela 19 - ANOVA da cinética de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde natural para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

		Modelo cinético de pseudo-primeira ordem						
		Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F
BVN (Cu)	Regressão	249,3249	2	124,6624	4768,5000	3,6823	1294,9715	0,9870
	Residual	0,3921	15	0,0261				
	Total	249,7170	17					
	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	249,3571	2	124,6786	5196,6500	3,6823	1411,2433	0,9881
	Residual	0,3599	15	0,0240				
	Total	249,7170	17					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 20 - ANOVA da cinética de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde natural para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

BVN (Ni)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	281,7293	2	140,8646	1206,1300	3,5915	335,8262	0,9462
	Residual	1,9854	17	0,1168				
	Total	283,7147	19					
	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	283,0480	2	141,5240	3608,5000	3,5915	1004,7248	0,9823
	Residual	0,6667	17	0,0392				
	Total	283,7147	19					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 21- Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita verde natural na adsorção de Cobre (II).

BVN (Cu)	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
	Pseudo-primeira ordem	q _e (mg.g ⁻¹)	3,96590
		k ₁ (min ⁻¹)	10,57234
	Pseudo-segunda ordem	q _e (mg.g ⁻¹)	3,99650
		k ₁ (min ⁻¹)	12,00033

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 22 - Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita verde natural na adsorção de Níquel (II).

	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
BVN (Ni)	Pseudo-primeira ordem	qe (mg.g ⁻¹)	4,098556
		k1 (min ⁻¹)	9,757150
	Pseudo-segunda ordem	qe (mg.g ⁻¹)	4,225229
		k1 (min ⁻¹)	3,868230

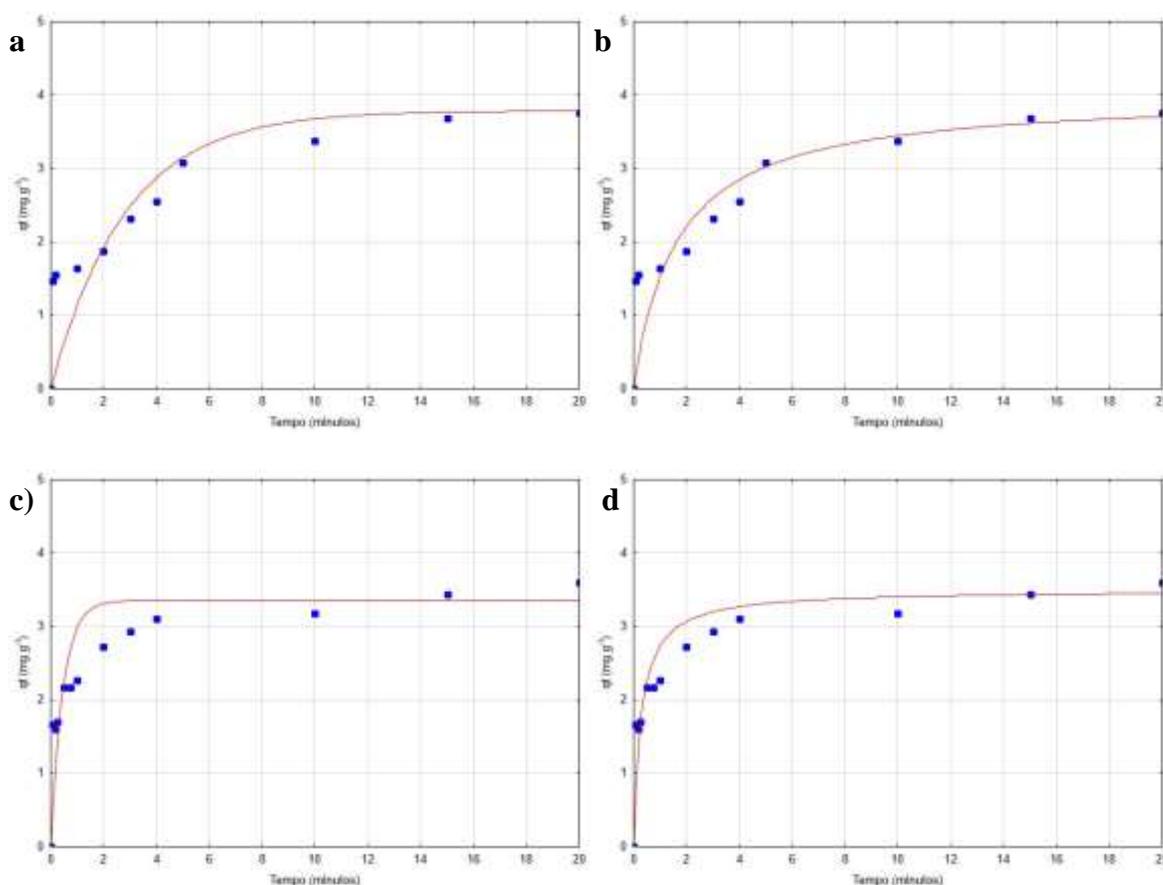
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

5.1.3.2 Argilas Calcizadas

Para as argilas tratadas termicamente, também foram realizados os ensaios para a obtenção dos dados cinéticos. Assim, foi considerado ajustar os dados experimentais aos mesmos modelos cinéticos aplicados as argilas naturais. A Figura 18 exibe os ajustes dos dados cinéticos experimentais da adsorção dos íons de cobre e níquel pela Bentonita chocolate calcinada.

As Tabelas 23 e 24 indicam que os dados experimentais da adsorção dos metais pela Bentonita chocolate calcinada se ajustaram bem aos dois modelos cinéticos testados, devido ao coeficiente de determinação, R², e o Teste F, sendo este último o indicativo de que os modelos, além de estatisticamente significativo, também são preditivos pois, segundo Barros Neto *et al.* (2001), o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se F_{calculado} > F_{tabelado} e preditivo se essa relação for superior a 10. Contudo, para as duas situações, adsorção de Cobre (II) (Tabela 23) e de Níquel (Tabela 24) pela primeira argila calcinada utilizada, o modelo que os dados se ajustaram melhor foi o de pseudo-segunda ordem, com R² de 0,9205 e 0,9506, respectivamente.

Figura 18 - Representação dos ajustes para a Bentonita chocolate calcinada com Cobre (II) aos modelos cinéticos de a) Pseudo-primeira ordem e b) Pseudo-segunda ordem e Bentonita chocolate calcinada com Níquel (II) aos modelos cinéticos de c) Pseudo-primeira ordem e d)



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 23 - ANOVA da cinética de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate calcinada para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

		Modelo cinético de pseudo-primeira ordem							
		Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
BCC (Cu)	Regressão	142,8307	2	71,4154	239,3700	3,7389	64,0216	0,8992	
	Residual	4,1769	14	0,2984					
	Total	147,0076	16						
			Modelo cinético de pseudo-segunda ordem						
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²	
	Regressão	143,6762	2	71,8381	301,8900	3,7389	80,7432	0,9205	
	Residual	3,3314	14	0,2380					
Total	147,0076	16							

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 24- ANOVA da cinética de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

BCC (Ni)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	147,7891	2	73,8945	319,7100	3,6337	87,9841	0,8919
	Residual	3,6981	16	0,2311				
	Total	151,4872	18					
	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	149,7431	2	74,8716	686,8900	3,6337	189,0320	0,9506
	Residual	1,7440	16	0,1090				
	Total	151,4871	18					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

As Tabelas 25 e 26 mostram os parâmetros dos modelos cinéticos utilizados para os ajustes dos dados obtidos experimentalmente na adsorção dos íons de cobre e níquel pela Bentonita chocolate calcinada, e se verifica que o q_e , tanto do primeiro modelo, quanto do segundo modelo utilizado, se aproxima dos valores obtidos experimentalmente. Em relação as constantes de velocidade da reação, k , essas indicam que, para a Bentonita chocolate calcinada na adsorção de Cobre (II) e na adsorção de Níquel (II), o processo de adsorção se mostra mais rápido para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Tabela 25 - Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita chocolate calcinada na adsorção de Cobre (II).

BCC (Cu)	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
	Pseudo-primeira ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	3,783215
		k_1 (min ⁻¹)	0,355249
	Pseudo-segunda ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	4,006830
		k_1 (min ⁻¹)	0,153047

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 26 - Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita chocolate calcinada na adsorção de Níquel (II).

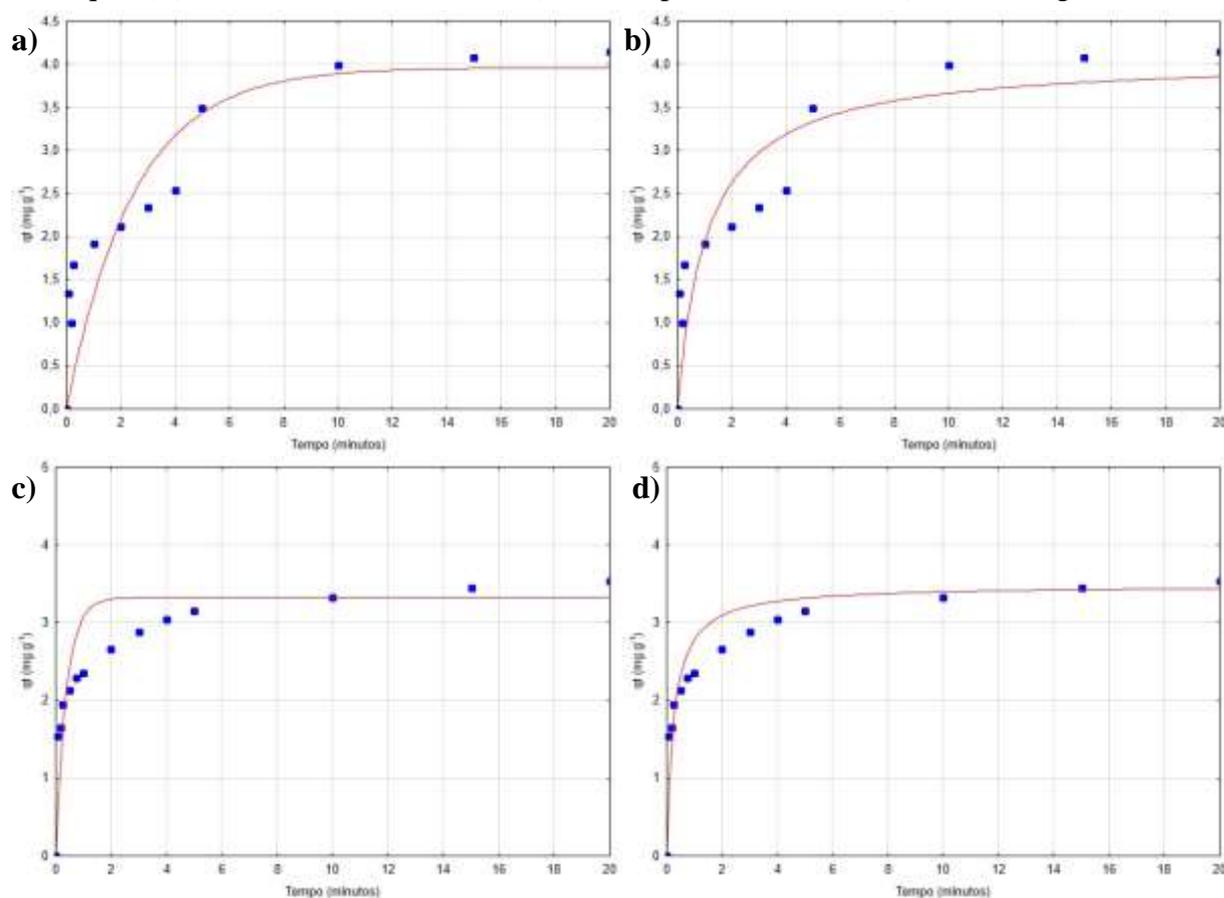
	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
BCC (Ni)	Pseudo-primeira ordem	qe (mg.g ⁻¹)	3,352290
		k1 (min ⁻¹)	2,187814
	Pseudo-segunda ordem	qe (mg.g ⁻¹)	3,496588
		k1 (min ⁻¹)	1,018664

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

A Figura 19 mostra os ajustes dos dados experimentais da adsorção dos metais pela Bentonita verde calcinada. De acordo com a Figura 19 e com os coeficientes de determinação (R^2) (Tabelas 27 e 28), os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, tanto na adsorção de Cobre (II), quanto na adsorção de Níquel (II) pela argila verde calcinada, com R^2 de 0,9128 e 0,9528, respectivamente. Os Testes F, para cada situação, se mostraram maiores no modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a adsorção dos metais por esse tipo de argila ativada ocorreu através da quimissorção.

Como obtido, a adsorção dos dois metais pelas argilas naturais e ativadas termicamente obtiveram melhores ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem. El Qada *et al.* (2006) e El-Enein *et al.* (2020) obtiveram resultados semelhantes, e isso sugere que a quimissorção rege o envolvimento entre os elétrons na superfície das argilas e os elétrons dos metais.

Figura 19 - Representação dos ajustes para a Bentonita verde calcinada com Cobre (II) aos modelos cinéticos de a) Pseudo-primeira ordem e b) Pseudo-segunda ordem e Bentonita verde calcinada com Níquel (II) aos modelos cinéticos de c) Pseudo-primeira ordem e d) Pseudo-segunda ordem.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 27- ANOVA da cinética de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde calcinada para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

BVC (Cu)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	161,5592	2	80,7796	207,4900	3,6823	56,3476	0,8828
	Residual	5,8398	15	0,3893				
	Total	167,3990	17					
	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	162,9865	2	81,4933	277,0300	3,6823	75,2325	0,9128
	Residual	4,4125	15	0,2942				
	Total	167,3990	17					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 28- ANOVA da cinética de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde calcinada para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

BVC (Ni)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	159,8900	2	79,9450	366,9100	3,5915	102,1598	0,8919
	Residual	3,7040	17	0,2179				
	Total	163,5940	19					
	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem							
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média Quadrática	F calculado	F tabelado	Teste F	R ²
	Regressão	161,9252	2	80,9626	824,7600	3,5915	229,6403	0,9528
	Residual	1,6688	17	0,0982				
	Total	163,5940	19					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

As Tabelas 29 e 30 mostram os parâmetros dos modelos cinéticos utilizados para os ajustes dos dados obtidos experimentalmente na adsorção dos íons de cobre e níquel pela Bentonita verde calcinada. e se verifica que o q_e , tanto do primeiro modelo, quanto do segundo modelo utilizado, se aproxima dos valores obtidos experimentalmente. Em relação as constantes de velocidade da reação, k , essas indicam que, para a Bentonita verde calcinada na adsorção de Cobre (II) e na adsorção de Níquel (II), o processo de adsorção se mostra mais rápido para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Tabela 29- Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita verde calcinada na adsorção de Cobre (II).

BVC (Cu)	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
	Pseudo-primeira ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	3,954069
		k_1 (min ⁻¹)	0,413699
	Pseudo-segunda ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	4,004876
k_1 (min ⁻¹)		0,269227	

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 30- Valores dos parâmetros no estudo da cinética de adsorção para a Bentonita verde calcinada na adsorção de Níquel (II).

	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
BVC (Ni)	Pseudo-primeira ordem	qe (mg.g ⁻¹)	3,321472
		k1 (min ⁻¹)	2,590998
	Pseudo-segunda ordem	qe (mg.g ⁻¹)	3,483105
		k1 (min ⁻¹)	1,128557

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

5.1.3 Modelagem das Isotermas de Adsorção

Conforme Mnasri-Ghnimi e Frini-Srasra (2019), o estudo isotérmico de adsorção é fundamental, pois este desempenha papel importante na determinação da capacidade máxima de adsorção. É a partir desse estudo que se busca um modelo adequado que pode reproduzir, em escala industrial, os resultados experimentais obtidos. O equilíbrio de adsorção é geralmente descrito por uma isoterma, cujos parâmetros expressam as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente com o adsorvato (MING-QUIN *et al*, 2010). Os dados experimentais foram ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Os dados experimentais foram ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. As Figuras 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 e 26, apresentam os respectivos ajustes às isotermas testadas. As análises de variância (ANOVA), para os ajustes são apresentadas nas Tabelas 31, 33, 35, 37, 39, 41, 43, 45.

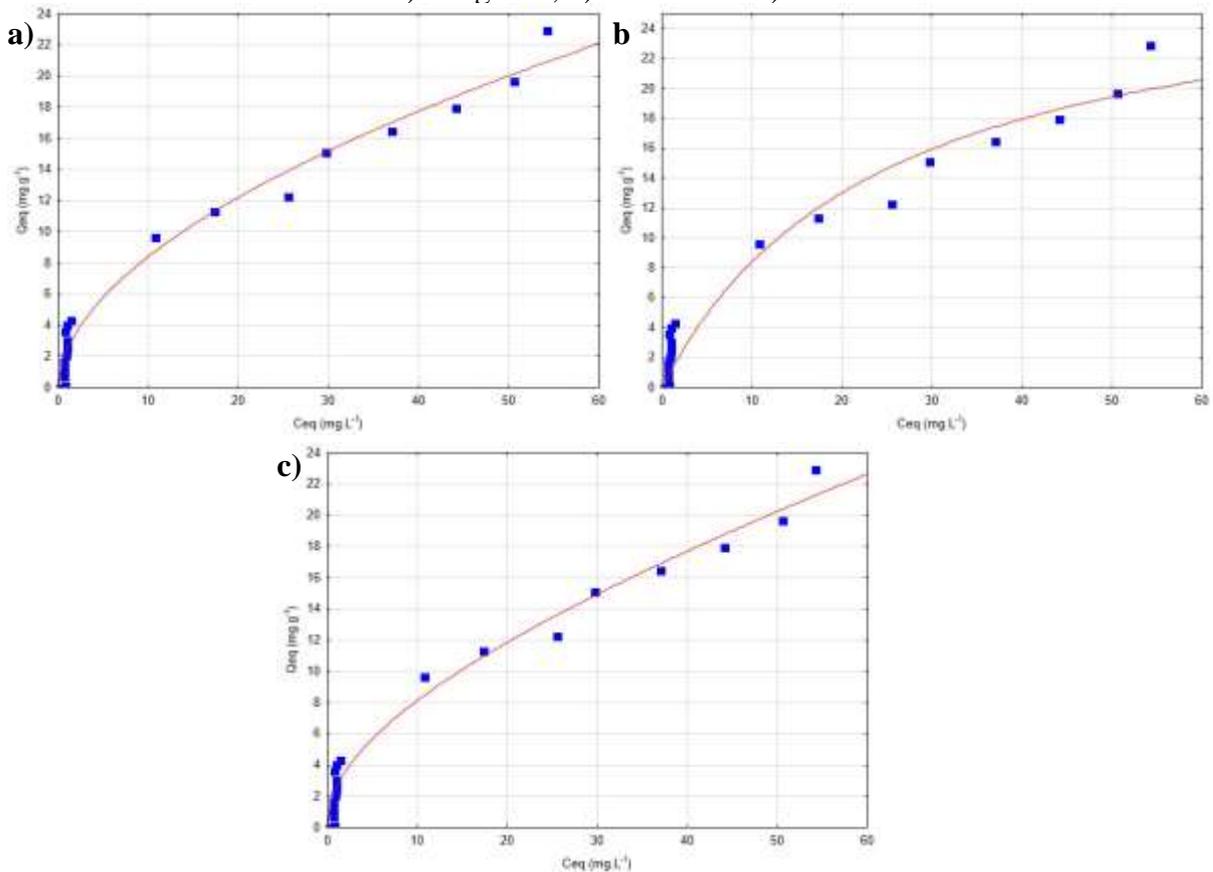
Ao analisar a Figura 20 e a Tabela 31, observa-se que todos os modelos se ajustaram bem, mostrando que o F calculado foi maior que o F tabelado e que os coeficientes de determinação estão acima de 0,97, dentro do intervalo de confiança de 95%. Contudo, as isotermas de Freundlich e de Redlich-Peterson obtiveram melhores ajustes aos dados experimentais testados, apresentando maiores valores de Teste F e coeficiente de determinação (0,9889 e 0,9894, respectivamente).

De acordo com Nascimento *et al.* (2020), o maior ajuste obtido pelo modelo de Redlich-Peterson é explicado, uma vez que, empiricamente, este reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações

elevadas, uma vez que o β tende mais para o zero, como pode ser observado na Tabela 32, na qual se observam os parâmetros obtidos dos modelos das isotermas do presente estudo, que foram utilizadas para ajustar os resultados experimentais obtidos. O modelo de Freundlich considera que os sítios de adsorção possuem afinidades diferentes para o adsorvato, ocorrendo numa superfície heterogênea, sendo os primeiros locais a serem ocupados, aqueles que possuem sítios de maior energia.

As Tabelas 32, 34, 36, 38, 40, 42 e 44 mostram os parâmetros dos modelos das isotermas utilizadas para os ajustes dos dados obtidos experimentalmente na adsorção dos íons de cobre e níquel pelas Bentonitas chocolate e verde naturais e Bentonitas chocolate e verde calcinadas.

Figura 20 - Ajustes dos dados de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural para os modelos de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Redlich-Peterson.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 31- ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate natural.

	Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F (Calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BCN (Cu)	Langmuir	Regressão	2131,14	2	1065,57	363,83	3,59	101,3	0,9753
		Residual	49,79	17	2,93				
		Total	2180,93	19					
	Freundlich	Regressão	2158,46	2	1079,23	816,67	3,59	227,39	0,9889
		Residual	22,47	17	1,32				
		Total	2180,93	19					
	Redlich-Peterson	Regressão	2159,36	3	719,79	534,1	3,24	164,9	0,9894
		Residual	21,56	16	1,35				
		Total	2180,93	19					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 32 - Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Cobre (II).

	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
BCN (Cu)	Langmuir	q _{max} (mg.g ⁻¹)	28,92886
		k (min ⁻¹)	0,04094
	Freundlich	n	1,85365014
		k (mg ^{1-(1/n)} .g ⁻¹ .L ^{-1/n})	2,425349
	Redlich-Peterson	a (mg.L ⁻¹)	2,447801
		k (L.mg ⁻¹)	0,114679
		β	0,454887

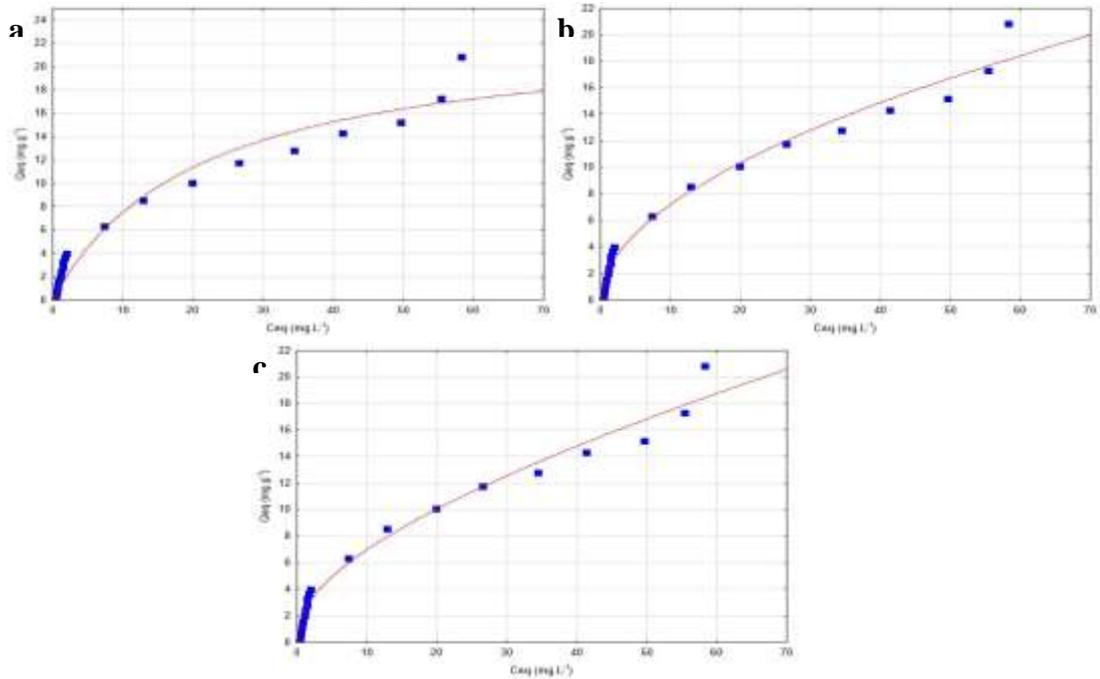
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Os dados experimentais da adsorção do Níquel (II) pela Bentonita chocolate, Figura 21 e Tabela 33, também se ajustaram melhor ao modelo de Redlich-Peterson, com coeficiente de determinação de 0,9904, e o Teste F indicando que o modelo de Redlich-Peterson, além de estatisticamente significativo, também é preditivo, uma vez que, o F_{calculado} é maior que o F_{tabelado} e essa relação é superior a 10 (Barros Neto *et al.*, 2001).

Os dados experimentais para todas as condições testadas (metais, argilas naturais e ativadas) se ajustaram melhor ao modelo de Redlich-Peterson, como observado no restante das

condições testadas neste estudo: Figuras 22, 23, 24, 25, 26 e 27 e Tabelas 33, 35, 37, 39, 41, 43.

Figura 21- Ajustes dos dados de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural para os modelos de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Redlich-Peterson.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 33- ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate natural.

	Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F (Calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BCN (Ni)	Langmuir	Regressão	1716,31	2	858,16	392,09	3,55	110,31	0,9745
		Residual	39,40	18	2,19				
		Total	1755,71	20					
	Freundlich	Regressão	1740,03	2	870,01	997,86	3,55	280,73	0,9899
		Residual	15,69	18	0,87				
		Total	1755,72	20					
	Redlich-Peterson	Regressão	1740,77	3	580,26	660,38	3,20	206,58	0,9904
		Residual	14,94	17	0,88				
		Total	1755,71	20					

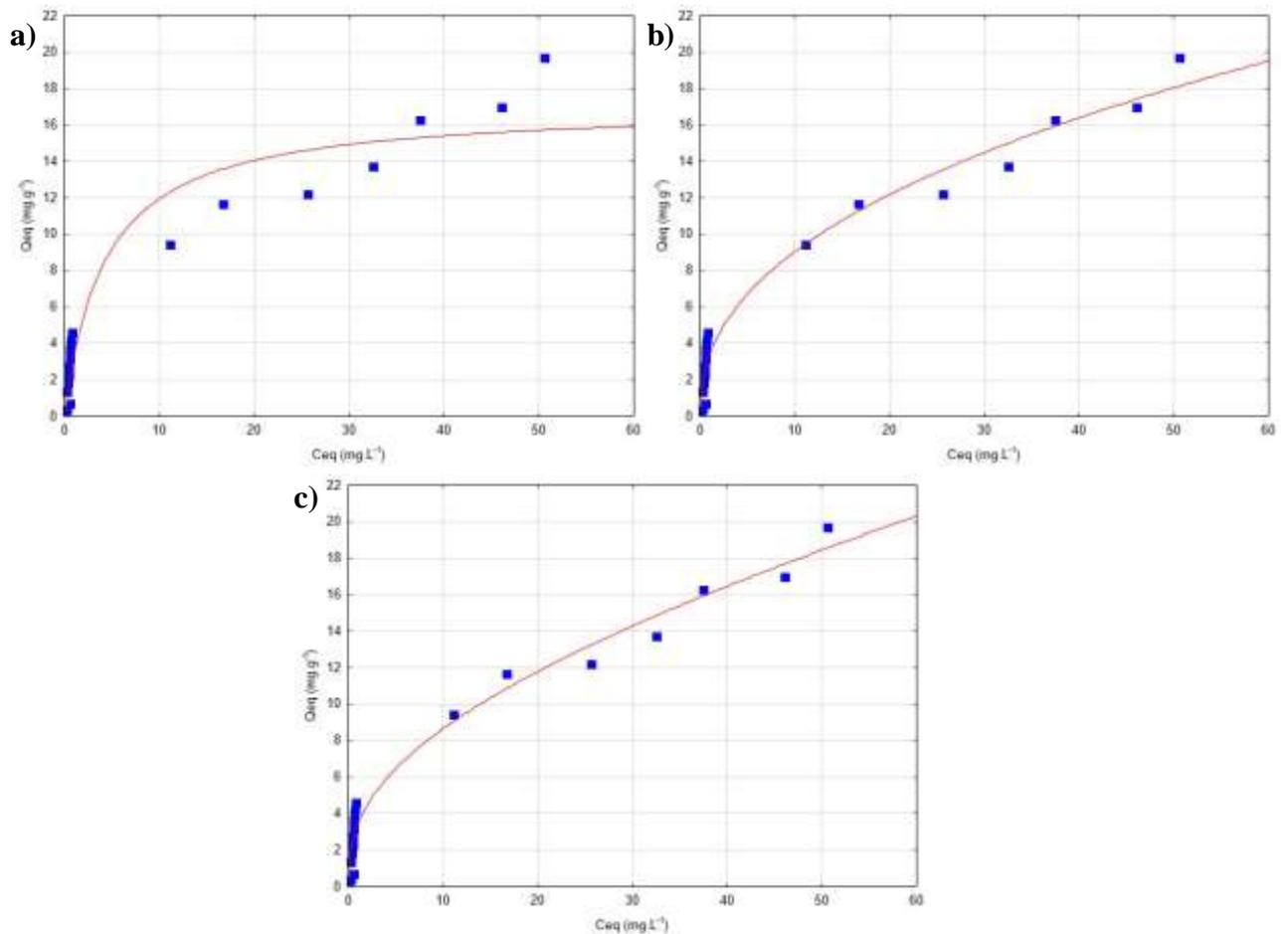
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 34- Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita chocolate natural na adsorção de Níquel (II).

BCN (Ni)	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
	Langmuir	qmax (mg.g ⁻¹)	23,21900
		k (min ⁻¹)	0,04793
	Freundlich	n	1,905961
		k (mg ^{1-(1/n)} .g ⁻¹ .L ^{1/n})	2,148965
	Redlich-Peterson	a (mg.L ⁻¹)	2,199564
		k (L.g ⁻¹)	0,087410
		β	0,443311

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Figura 22 - Ajustes dos dados de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde natural para os modelos de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Redlich-Peterson.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 35- ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde natural.

	Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F (Calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BVN (Cu)	Langmuir	Regressão	1534,17	2	767,08	222,92	3,63	61,35	0,9609
		Residual	55,06	16	3,44				
		Total	1589,23	18					
	Freundlich	Regressão	1570,15	2	785,74	658,43	3,63	181,20	0,9866
		Residual	19,08	16	1,19				
		Total	1589,22	18					
	Redlich-Peterson	Regressão	1571,07	3	523,69	432,70	3,29	131,62	0,9873
		Residual	18,15	15	1,21				
		Total	1589,22	18					

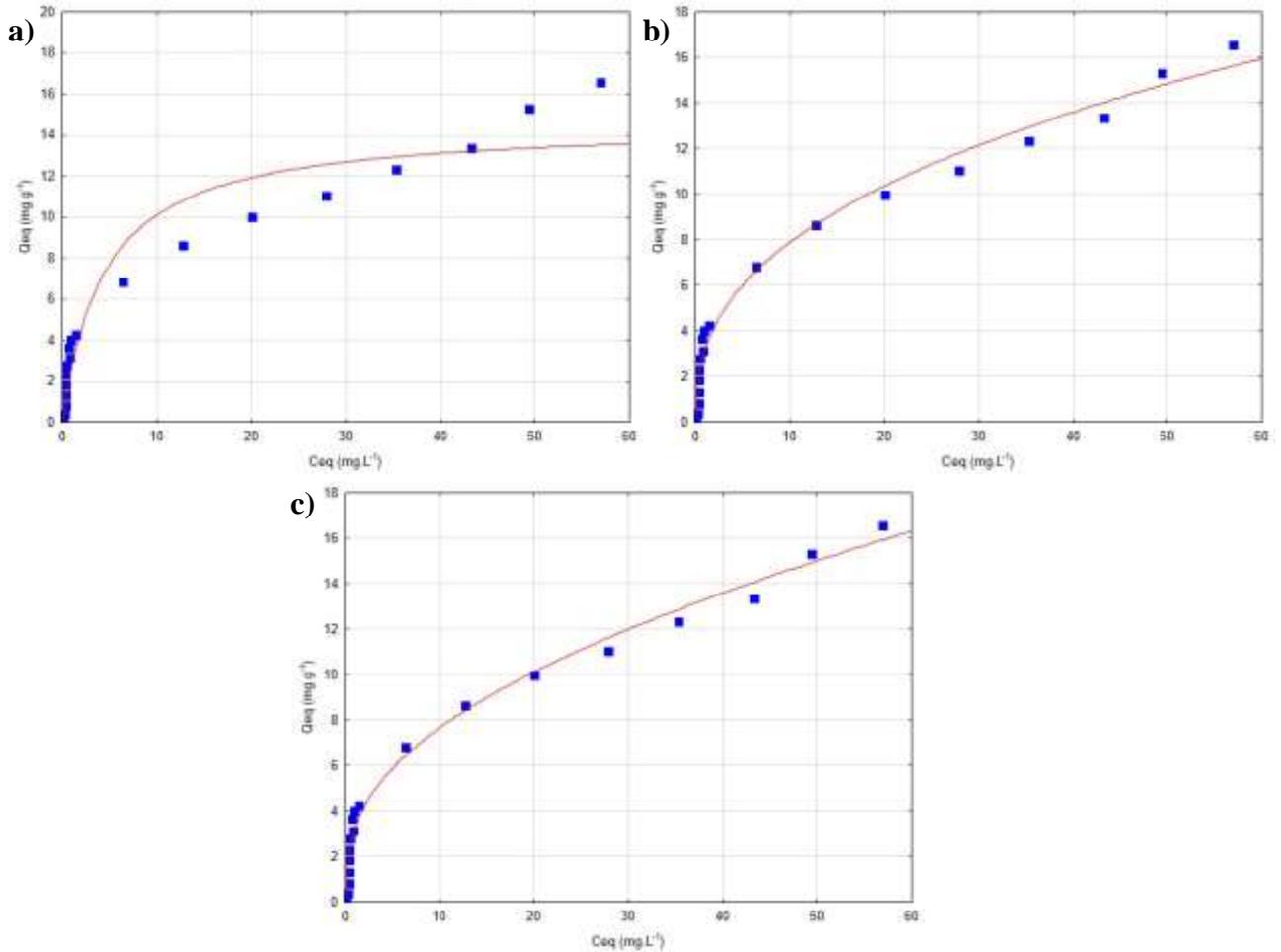
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 36- Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita verde natural na adsorção de Cobre (II).

	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
BVN (Cu)	Langmuir	q _{max} (mg.g ⁻¹)	17,05785
		k (min ⁻¹)	0,23362
	Freundlich	n	2,325338
		k (mg ^{1-(1/n)} .g ⁻¹ .L ^{-1/n})	3,356066
	Redlich-Peterson	a (mg.L ⁻¹)	3,313572
		k (L.g ⁻¹)	0,087102
		β	0,370128

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Figura 23 - Ajustes dos dados de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde natural para os modelos de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Redlich-Peterson.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 37- ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde natural.

	Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F (Calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BVN (Ni)	Langmuir	Regressão	1223,91	2	611,96	263,13	3,59	73,26	0,9611
		Residual	39,54	17	2,33				
		Total	1263,45	19					
	Freundlich	Regressão	1254,35	2	627,17	1171,77	3,59	326,26	0,9912
		Residual	9,10	17	0,54				
		Total	1263,45	19					
	Redlich-Peterson	Regressão	1254,79	3	418,26	772,87	3,24	238,62	0,9916
		Residual	8,66	16	0,54				
		Total	1263,45	19					

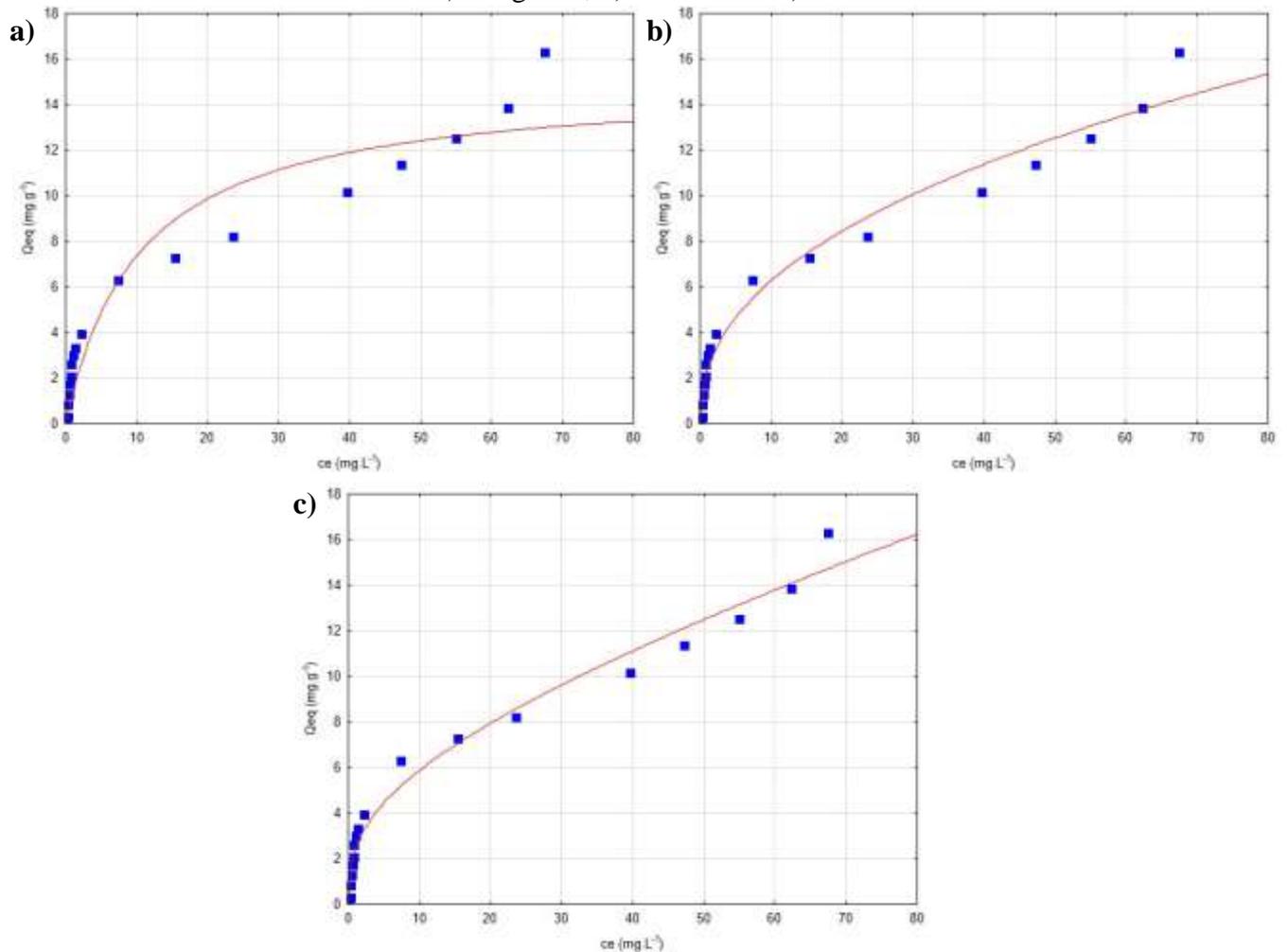
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 38 - Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita verde natural na adsorção de Níquel (II).

	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
BVN (Ni)	Langmuir	q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	14,56767
		k (min^{-1})	0,22497
	Freundlich	n	2,546933
		k ($mg^{1-(1/n)} \cdot g^{-1} \cdot L^{-1/n}$)	3,196274
	Redlich-Peterson	a ($mg \cdot L^{-1}$)	3,191584
		k ($L \cdot g^{-1}$)	0,046126
		β	0,353141

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Figura 24 - Ajustes dos dados de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate calcinada para os modelos de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Redlich-Peterson.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 39 - ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita chocolate calcinada.

	Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F (Calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BCC (Cu)	Langmuir	Regressão	1025,64	2	512,82	224,20	3,63	61,70	0,9581
		Residual	36,60	16	2,29				
		Total	1062,24	18					
	Freundlich	Regressão	1570,51	2	525,26	716,55	3,63	197,19	0,9868
		Residual	11,73	16	0,73				
		Total	1582,24	18					
	Redlich-Peterson	Regressão	1052,09	3	350,70	518,48	3,29	157,72	0,9886
		Residual	10,15	15	0,68				
		Total	1062,24	18					

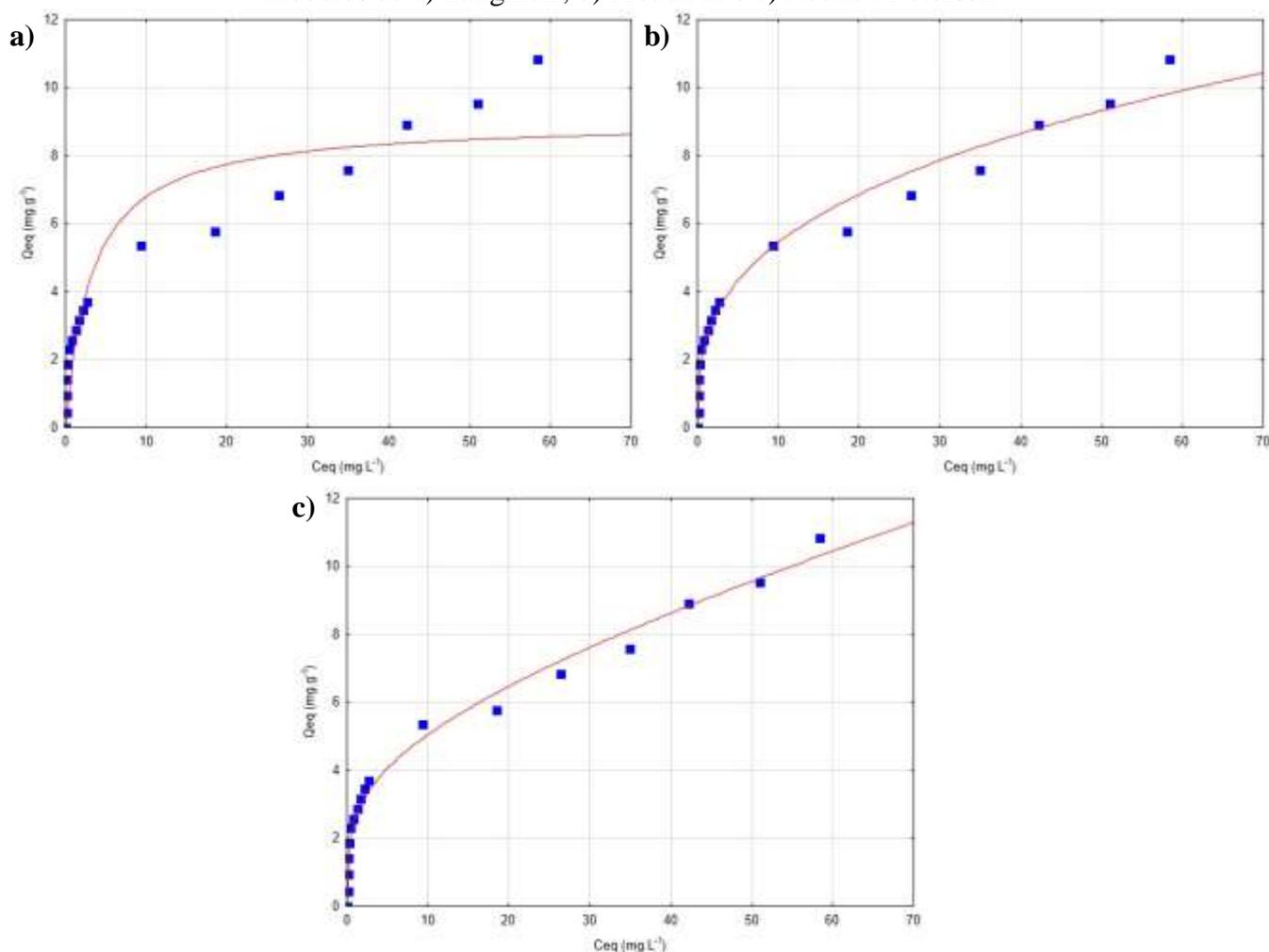
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 40 - Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita chocolate calcinada na adsorção de Cobre (II).

	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
BCC (Cu)	Langmuir	q _{max} (mg.g ⁻¹)	2,31889
		k (min ⁻¹)	2,31879
	Freundlich	n	0,096052908
		k (mg ^{1-(1/n)} .g ⁻¹ .L ^{-1/n})	14,994248
	Redlich-Peterson	a (mg.L ⁻¹)	2,386616
		k (L.g ⁻¹)	0,076524
		β	0,329407

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Figura 25 - Ajustes dos dados de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada para os modelos de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Redlich-Peterson.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 41 - ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita chocolate calcinada.

	Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F (Calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BCC (Ni)	Langmuir	Regressão	497,45	2	248,72	203,63	3,63	56,04	0,9581
		Residual	19,54	16	1,22				
		Total	516,99	18					
	Freundlich	Regressão	513,15	2	256,57	1068,85	3,63	294,15	0,9893
		Residual	3,84	16	0,24				
		Total	516,99	18					
	Redlich-Peterson	Regressão	514,33	3	171,44	965,54	3,29	293,71	0,9927
		Residual	2,66	15	0,18				
		Total	516,99	18					

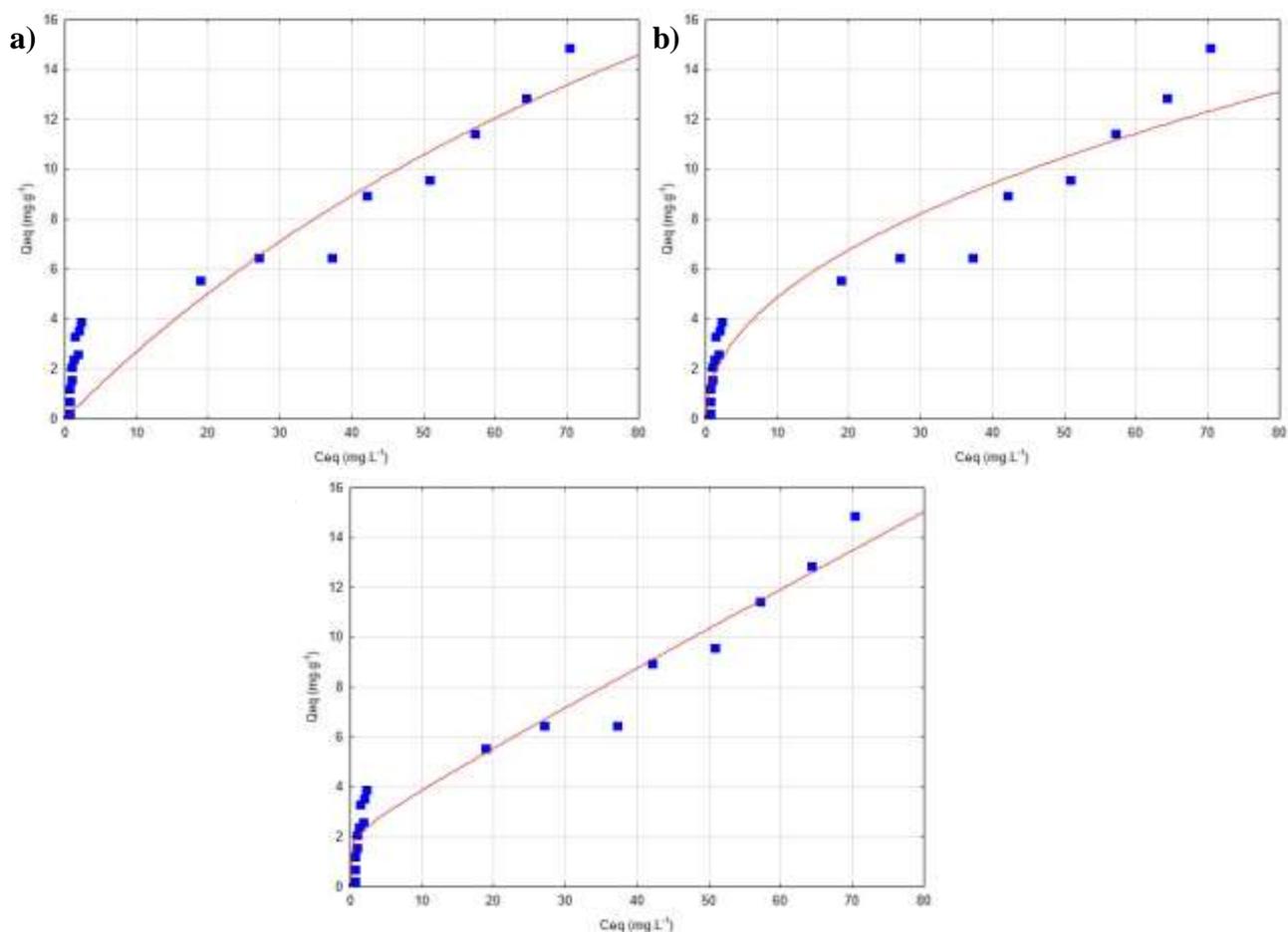
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 42 - Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita chocolate calcinada na adsorção de Níquel (II).

BCC (Ni)	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
	Langmuir	q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	9,023568
		k (min^{-1})	0,301787
	Freundlich	n	2,981928
		k ($\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1/n}$)	2,509950
	Redlich-Peterson	a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2,505761
		k ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,057260
β		0,251130	

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Figura 26 - Ajustes dos dados de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde calcinada para os modelos de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Redlich-Peterson.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 43 - ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde calcinada.

	Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F (Calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BVC (Cu)	Langmuir	Regressão	814,55	2	407,27	132,85	3,59	36,99	0,9581
		Residual	52,12	17	3,07				
		Total	866,67	19					
	Freundlich	Regressão	513,15	2	256,57	1068,85	3,63	294,15	0,9614
		Residual	3,84	16	0,24				
		Total	516,99	18					
	Redlich-Peterson	Regressão	850,41	3	283,47	278,98	3,24	86,13	0,9772
		Residual	16,26	16	1,02				
		Total	866,67	19					

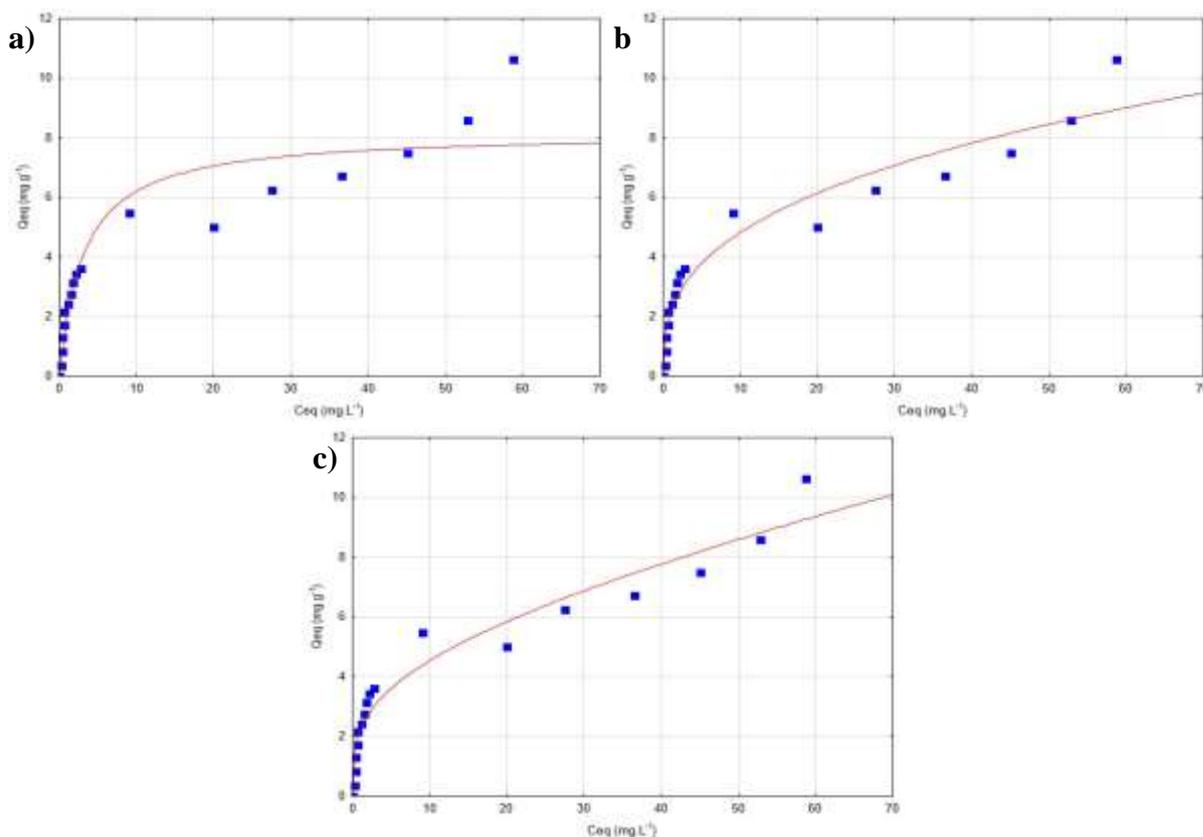
Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 44 - Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita verde calcinada na adsorção de Cobre (II).

	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
BVC (Cu)	Langmuir	q _{max} (mg.g ⁻¹)	39,55493
		k (min ⁻¹)	0,00731
	Freundlich	n	2,981928
		k (mg ^{1-(1/n)} .g ⁻¹ .L ^{-1/n})	2,509950
	Redlich-Peterson	a (mg.L ⁻¹)	1,870085
		k (L.g ⁻¹)	0,152102
β		0,098259	

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Figura 27 - Ajustes dos dados de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde calcinada para os modelos de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Redlich-Peterson.



Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 45 - ANOVA para os modelos de isotermas de adsorção de Níquel (II) pela Bentonita verde calcinada.

	Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F (Calculado)	F (Tabelado)	Teste F	R ²
BVC (Ni)	Langmuir	Regressão	424,61	2	212,30	204,37	3,63	56,24	0,9444
		Residual	16,62	16	1,04				
		Total	441,23	18					
	Freundlich	Regressão	432,23	2	216,11	384,17	3,63	105,72	0,9703
		Residual	9,00	16	0,56				
		Total	441,23	18					
	Redlich-Peterson	Regressão	432,82	3	144,27	257,47	3,29	78,32	0,9723
		Residual	8,41	15	0,56				
		Total	441,23	18					

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 46- Parâmetros estimados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a Bentonita verde calcinada na adsorção de Níquel (II).

	Modelos	Parâmetros	Valores paramétricos
BVC (Ni)	Langmuir	qmax (mg.g ⁻¹)	8,175040
		k (min ⁻¹)	0,313835
	Freundlich	n	2,859290
		k (mg ^{1-(1/n)} .g ⁻¹ .L ^{-1/n})	2,150954
	Redlich-Peterson	a (mg.L ⁻¹)	2,162719
		k (L.g ⁻¹)	0,044020
		β	0,276716

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Como já foi referido, os valores do parâmetro β se mostraram, para todas as condições, tendendo para o zero, indicando que, em concentrações elevadas, como foram as utilizadas neste estudo das isotermas, que variaram de 1-100 mg.L⁻¹ de cada metal, a isoterma de Redlich-Peterson assume a forma da isoterma de Freundlich, que considera que alguns sítios são altamente energéticos, e que a ligação entre o adsorvente e o adsorvato se dá fortemente (NASCIMENTO *et al.*, 2020), e pode explicar e corroborar os resultados obtidos da cinética de adsorção vistos no subtópico 5.1.3. deste estudo, de que a adsorção ocorre através da quimissorção.

5.1 Comparações entre o desempenho das argilas

As tabelas 45 e 46 resumem os melhores resultados dos ensaios de adsorção de Cobre (II) e Níquel (II) pelas argilas in natura (Tabela 45) e calcinadas (Tabela 46), obtidos através do Planejamento Experimental com as condições escolhidas e testadas neste estudo.

Tabela 47– Resumo dos melhores resultados dos ensaios de adsorção dos metais pelas Bentonitas Naturais.

Bentonitas Naturais	Metal	Melhores Resultados			Remoção	Concentração Final (mg.L ⁻¹)
		Concentração (mg.L ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Tempo (min)		
B. Chocolate	Cobre	5,0	0,100	3	> 97,79%	< 0,110
B. Verde	Cobre	10,0	0,050	9	95,25%	0,475
B. Chocolate	Níquel	5,0	0,100	9	92,17%	0,392
B. Verde	Níquel	5,0	0,100	9	97,93%	0,104

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Tabela 48 – Resumo dos melhores resultados dos ensaios de adsorção dos metais pelas Bentonitas Calcinadas.

Bentonitas Calcinadas	Metal	Melhores Resultados			Remoção	Concentração Final (mg.L ⁻¹)
		Concentração (mg.L ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)	Tempo (min)		
B. Chocolate	Cobre	5,0	0,100	9	92,50%	0,375
B. Verde	Cobre	7,5	0,075	6	86,36%	1,023
B. Chocolate	Níquel	5,0	0,100	9	88,57%	0,572
B. Verde	Níquel	5,0	0,100	9	91,39%	0,431

Fonte: Dados da pesquisa, 2021.

Ao comparar os resultados apresentados pelas tabelas anteriores, evidencia-se o que foi obtido e discutido no tópico 5.1, no qual foi observado um decréscimo na capacidade de remoção dos metais quando as argilas foram ativadas termicamente, sendo explícito que, para ensaios utilizando banho finito, a capacidade de remoção dos íons metálicos pelas bentonitas naturais é maior. Além dessas observações, afere-se que a Bentonita chocolate obteve maiores remoções do metal Cobre (II) in natura e calcinada e que, para o Níquel (II), as maiores remoções foram atingidas quando utilizou a Bentonita verde (in natura e calcinada).

6 CONCLUSÕES

O estudo comparativo que avaliou a adsorção dos metais Cobre (II) e Níquel (II) por Bentonitas chocolate e verde, em suas formas natural e ativada termicamente permitiu obter as seguintes conclusões:

- O planejamento experimental 2^3 avaliou os efeitos das variáveis independentes, Concentração dos íons metálicos de cobre e níquel, Massa do adsorvente e Tempo, nas variáveis resposta qt e R%. Mostrou a importância de se utilizar essa ferramenta com o objetivo de obter bons resultados com número reduzido de ensaios.
- O planejamento experimental apresentou resultados estatisticamente significativos para todas as variáveis independentes estudadas (Concentração, Massa do adsorvente e Tempo) e nas condições testadas, exceto para a variável resposta qt da adsorção de Cobre (II) pela Bentonita verde natural.
- Com o estudo cinético, observa-se que tanto o modelo de pseudo-primeira ordem, quanto o de pseudo-segunda ordem apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, sendo que, de maneira geral, o ajuste ao segundo modelo apresentou melhores resultados, apontando que a adsorção dos metais pelas argilas, naturais e calcinadas, neste caso, ocorre por quimissorção.
- A partir das isotermas de adsorção pelas Bentonitas, verifica-se que os dados experimentais se ajustaram bem a todos os modelos testados, mas que, os melhores resultados do Teste F sugerem que o modelo de Freundlich descreve melhor os resultados obtidos, corroborando o que foi observado no estudo cinético de que a adsorção ocorre por quimissorção.
- Todas as Bentonitas mostraram eficiência na adsorção dos metais, tanto em sua forma natural, quanto em sua forma calcinada, conseguindo remover valores altos dos metais na solução. Contudo, a partir do comparativo entre os resultados da remoção dos metais pelas argilas in natura e calcinadas a 500°C, pôde-se perceber uma redução na capacidade de remoção pelas Bentonitas calcinadas, devido a consequente alteração em suas propriedades, o que não se espera e nem se deseja quando se ativa algum material para ser utilizado como adsorvente.
- A adsorção dos metais pelas Bentonitas chocolate e verde natural apresentaram comportamento semelhantes, quando comparadas entre si na remoção de cada metal, com maior adsorção e porcentagem de remoção na condição de menor concentração e maior massa do adsorvente.

- Nos ensaios de banho finito, observa-se que as argilas Bentonitas apresentaram valores de remoção dos íons cobre um pouco superiores que nos ensaios de remoção dos íons níquel, indicando que a afinidade das argilas testadas com o metal Cobre (II) é um pouco maior, obtendo até mesmo uma remoção de 100% em um ensaio (chocolate natural).
- Pode se concluir que o estudo conseguiu bons resultados utilizando os adsorventes testados, Bentonita chocolate e verde, in natura e calcinadas, uma vez que os dados de remoção, dados estatísticos, de cinética e equilíbrio de adsorção mostraram-se satisfatórios.
- Os resultados mostram que a Bentonita chocolate natural conseguiu remover maiores quantidades do metal Cobre (II), e que a Bentonita verde natural possui afinidade maior com o metal Níquel, obtendo resultados de remoção maiores desse metal na solução. Por conseguinte, os adsorventes possuem potencial de aplicação, devido seu baixo custo de aquisição e bom desempenho na remoção dos metais estudados presentes em soluções aquosas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns temas de pesquisas que podem tomar como ponto de partida os resultados obtidos nesta dissertação são:

- Realizar a caracterização das argilas in natura e modificada antes e após a adsorção dos metais, com o objetivo de conhecer bem o material e observar as mudanças a calcinação causa nas argilas, bem como na adsorção dos metais.
- Estudar a capacidade de adsorção simultânea de metais em solução, devido que vários metais podem estar em quantidades acima do permitido em águas residuárias.
- Realizar os ensaios em sistema de coluna de leito fixo e em escala piloto.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Mineração. **Sumário Mineral 1º/2017.**
- Agência Nacional de Mineração. **Sumário Mineral 1º/2018.**
- ALEXANDER, J. A.; ZAINI, M. A. A.; ABDULSALAM, S.; EL-NAFATY, U. A.; AROKE, U. O. **Isotherm studies of lead(II), manganese(II), and cadmium(II) adsorption by Nigerian bentonite clay in single and multimetal solutions.** Particulate Science and Technology, v. 36, 2018.
- ALI, H., KHAN, E., ILAHI, I. **Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation.** Journal of Chemistry, 2019.
- ALMEIDA NETO, A. F. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Campinas/SP, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos), Rio de Janeiro/RJ, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.
- ARAGÃO, D. M. **Adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila caulínica natural e argila natural contendo Montmorilonita.** Dissertação (Mestrado em Química), São Cristovão/SE, Universidade Federal de Sergipe, 2012.
- ARAGÃO, M. D.; ARGUELHO, M. L. P. M.; ALVES, J. P.H.; PRADO, C. M.O. **Estudo Comparativo da Adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em Argila Natural Caulínica e Contendo Montmorilonita.** Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, v. 5, Nº 3, 2013.
- ARAÚJO, A. L. P.; NOGUEIRA, L.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. **Adsorção de Ni²⁺ e Zn²⁺ em argila calcinada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo.** Revista Cerâmica, São Paulo, v. 59, 382-388 p., 2013.
- AYAWEI, N; EBELEGI, A. N., E WANKASI, D. **Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms.** Journal of Chemistry, v. 2017, ID do artigo 3039817, 2017.
- ATASOY, A. D.; BILGIC, B. **Adsorption of Copper and Zinc Ions from Aqueous Solutions Using Montmorillonite and Bauxite as Low-Cost Adsorbents.** Springer - Mine Water Environ, 2017.
- BARCELOUX, D. G. **Nickel.** Topang/California, Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, v. 37 (2), 239-258 p., 1999.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Unicamp, Campinas/SP, 401 p., 2001.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** Developments in Clay Science, v.1, 2006.

BORGES, V. F. S. **Remoção de íons metálicos de efluentes utilizando Bentonitas e diatomita tratadas com microemulsões.** Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado.** Apostila, São Paulo/SP, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

CALLEGARO, R. **Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de Bentonita brasileira.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2017.

CANTUARIA, M. L. **Remoção de Prata Iônica Monovalente por Adsorção em Argila Bentonítica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Campinas/SP, Universidade Estadual de Campinas, 2014.

CANTUARIA, M.L.; ALMEIDA NETO, A. F.; NASCIMENTO, E. S.; VIEIRA, M. G. A. **Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation.** Journal of Cleaner Production, 2015.

CHAGAS SILVA, R. **Estudo comparativo da capacidade de adsorção de metais pesados por caulins modificados da província pegmatítica da borborema.** Dissertação (Mestrado em Exploração Petrolífera e Mineral), Campina Grande/PB, Universidade Federal de Campina Grande, 2018.

CONAMA. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011: Complementa e altera a Resolução n° 357/2005.

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

CRUZ, C. L.; VASCONCELOS, A. C. F. de; OLIVEIRA, J. R. M. de **Situação de Impacto Ambiental: Um Estudo em uma Indústria de Extração Mineral.** Qualitas Revista Eletrônica, V. 16, N. 2, 2014.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. **Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica.** Visão Acadêmica, Curitiba/PR, v.9, N°1, ISSN 1518-5192, 2008.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental.** Editora Oficina de Textos, 5° Ed., 2017.

El-Enein, S. A. **Adsorption of Selected Metals Ions in Solution Using Nano-Bentonite Particles: Isotherms and Kinetics.** Journal of Environmental Processes, 2020.

ELMORSI, T. M. **Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent.** Journal of Environmental Protection, v. 2, N° 6, pp. 817–827, 2011.

El Qada E.M.; ALLEN S.J.; WALKER G. M. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: **a study of equilibrium adsorption isotherm**. Chem Eng J 124(1–3):103–110, 2006.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: **A summary of recent studies**. Journal of Hazardous Materials, v. 162, Nº 2-3, p. 616-645, abr./maio 2009.

FERNANDES, L. S.; MELO, R. S. **Aplicação da Técnica de Planejamento Fatorial na Síntese da 1,5-difenil-(E, E) -1,4-pentadien-3-ona (dibenzalacetona)**. Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana, Nº 4, 17-21p., 2016.

FIDELIS, M. Z., et al. **Aplicação de Bentonita no processo de adsorção para remoção de chumbo**. XIV Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu/PR, 2018.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FONSECA, C. G.; DE CARVALHO, G. S. G.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. **Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT**. Applied Clay Science, v. 126, 132-140 p., 2016.

FOONG, C. Y.; WIRZAL, M. D. H.; BUSTAM, M. A. **A review on nanofibers membrane with amino-based ionic liquid for heavy metal removal**. Journal of Molecular Liquids, v. 297, 2020.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leite fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Campinas/SP, Universidade Estadual de Campinas, 112 p., 2001.

HO, Y. S. **Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions**. *Scientometrics*. v. 59,171-177 p., 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Sorption of dye from aqueous solution by peat**. Elsevier - Chemical Engineering Journal, v. 70, 115-124 p., 1998.

HU, W.; LU, S.; SONG, W.; CHEN, T.; HAYAT, T.; ALSAEDI, N.; CHEN, C.; LIU, H. Competitive adsorption of U (VI) and Co (II) on montmorillonite: **A batch and spectroscopic approach**. Elsevier - Applied Clay Science, v. 157, 121-129 p., 2018.

HUSSIN, F.; AROUA, M. K. DAUD, W.M.A.W. **Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review**. Chemical Engineering Journal, v. 170, 90-106 p., 2011.

IARC – Agência Internacional Pesquisa em Câncer. **Agents Classified by the IARC**. Monographs, 34 p., 2015.

INGLEZAKIS, V. J., POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications.** Oxford: Elsevier, 2006.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. **Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations.** Journal of hazardous materials, v. 367, Nº 5, p. 224-245, 2019.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Cinoptilolita em Coluna de Leite Fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Campinas/SP, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

KOBER, R.; SCHWAAB, M.; STEFANNI, E.; BARBOSA-COUTINHO, E.; PINTO, J. C.; ALBERTON, A. L. **D-optimal experimental designs for precise parameter estimation of adsorption equilibrium models.** Elsevier - Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2019.

LIU, X.; ZHOU, F.; CHI, R.; FENG, J.; DING, Y.; LIU, Q. **Preparation of Modified Montmorillonite and Its Application to Rare Earth Adsorption.** Minerals, 2019.

LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. Rochas e Minerais Industriais: **Argila-Bentonita.** Centro de tecnologia Mineral-CETEM, 2a Edição, 239-253p., 2008.

MACIEL, M. G. de S. **Adsorção de Íons de Metais Pesados, em Meio Aquoso, Utilizando a Montmorilonita.** Dissertação (Mestrado em Química), Boa Vista/RR, Universidade Federal de Roraima, 2016.

MARÇANO, G.B.; BERTOLINO, L. C.; SIMÕES, K. M. A. **Pelotização de argilomineral para a aplicação como adsorvente de metais tóxicos.** XXVII Jornada de Iniciação Científica e III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, Rio de Janeiro/RJ, 2019.

MING-QUIN J.; XIAO-YING J.; XIAO-QIAO L.; ZU-LIANG C.. **Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay.** Desalination, Vol. 252, 33-39 p., 2010.

MNASRI-GHNIMI, S.; FRINI-SRASRA, N. **Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays.** Elsevier – Applied Clay Science, v. 179, 2019.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F.; OLIVEIRA, L. A.; LIMA, W. S.; BARBOSA, A. S.; SILVA, J. V. N.; ARAÚJO, A. S. B. **Investigação da eficiência de argila chocolate b natural e modificada na adsorção de íons chumbo avaliando os efeitos de ph e concentração.** Brazilian Applied Science Review, v. 4, Nº 3, 823-840 p., 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária, edição 1, Fortaleza/CE, 2014.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária, edição 2, Fortaleza/CE, 2020.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: **Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria.** 4ª ed., Bookman, Porto Alegre/RS, 2010.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A., KABIRI-SAMANI, M. **Effective removal of Ni (II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime.** Journal Hazardous Materials, v. 260, p.339-349, 2013.

OSÓRIO, L. R.; XAVIER, K. C. M.; SANTOS, M. S. F.; SILVA FILHO, E. C.; LUZ, A. B.; BRAGA, P. F. A. **Removal of pigments in edible oil with the use of thermally activated palygorskite.** XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), João Pessoa/PB, 1719-1726 p., 2014.

PINTO, E. N. M. G. **Adsorção de Pb (II) Utilizando Adsorvente Composto por Montmorilonita e Dolomita.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Natal/RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

RODRIGUES, M.A; SILVA, P.P; GUERRA, W. **Cobre.** Química Nova na Escola: v. 34, N° 3, 161-162 p., 2012.

SARIKAYA, Y.; M. ÖNAL, B. BARAN, T. ALEMDAROĞLU. **The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite.** Clays and Clay Minerals. v. 48, p. 557-562, 2000.

SESI. **Memorial da Indústria: A História da Bentonit União.** Campina Grande, 2013.

SILVA, A. J. F.; MOURA, M.C.P.A.; SANTOS, E.S.; PEREIRA, J.E.S.; NETO, E.L.B. **Copper removal using carnaúba straw powder: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies.** Journal Environmental Chemical Engineering, v. 6, 6828-6835 p., 2018.

SILVA, A. J. F. **Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2019.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3.2, 26-35 p., 2008.

SILVA, E. L.; SILVA, J. V. N.; RODRIGUES, M. G. F. **Análise estatística da adsorção do teor de chumbo em efluente sintético utilizando argila chocobofo.** Congresso Nacional de Pesquisa e ensino em Ciências, Campina Grande/PB, 2016.

SILVA, E. N. **Estudo do equilíbrio de adsorção de siloxanos em materiais porosos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Fortaleza/CE, Universidade Federal do Ceará, 2020.

SILVA, J. V. N.; SCHEIBLER, J. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Evaluation of Bentonite Clay Type in the Chocobofo Zinc Adsorption in Finite Bath System.** Materials Science Forum, v. 820, 539-544 p., 2015.

SILVA, J. V. N.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Remoção de metal pesado (cd) utilizando como adsorventes argila chocobofo. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, Campina Grande/PB, 2019.

SILVA, M. L. P. **Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila Bentonita.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Campina Grande/PB, Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

SILVA, M. S. G.; PICHINELLI, B. C.; CONCEIÇÃO, F. T.; MORUZZI, R. B.; YABUKI, L. N. M.; MENEGÁRIO, A. A.; ANTUNES, M. L. P. **Adsorção de Cd(II) por lama vermelha natural e com diferentes ativações.** Geochimica Brasiliensis, Sociedade Brasileira de Geoquímica, v. 33, Nº 1, 76-88 p., 2019.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Natal/RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

SIPS, R. **On the Structure of a Catalyst Surface.** The Journal Of Chemical Physics. V. 16, n. 5, 490–494 p., 1948.

SOUSA NETO, V. O. Modificação química da casca do coco bruto (*Cocus nucifera*) para a Remoção de Cu (II) e Efluente Sintético e Industrial: **estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.** Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental), Universidade Federal do Ceará, 2012.

SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Ed. Edgard Blucher Ltd., São Paulo, 1ª ed., v. 1, 1975a.

SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Ed. Edgard Blucher Ltd., São Paulo, 2ª ed., v. 1, 1989b.

SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Ed. Edgard Blucher Ltd., São Paulo, 2ª ed., v. 3, 1989c.

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual de métodos de análise de solo.** Brasília/DF, Embrapa, 3ª edição revista e ampliada, 2017.

TEIXEIRA, R. N. P. **Remoção de Cu (II), Ni (II), Cd (II) e Pb (II) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando sistema híbrido adsorção-eleto-flotação-coagulação.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Fortaleza/CE, Universidade Federal do Ceará – UFC, 2015.

TIRELI, A. A. **Preparação de novos materiais baseados em argila natural para aplicação como adsorventes na catálise ambiental.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Lavras/MG, Universidade Federal de Lavras, 2011.

TRIGUEIRO, P. A. **Montmorilonita como suporte para remoção de proteínas no processo de clarificação/estabilização dos vinhos e para obtenção de pigmentos híbridos.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), João Pessoa/PB, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 2018.

TONESSEN, D. A.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T.; TIMÓTIO, D. M. **Caracterização mineralógica e beneficiamento das Bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavrada-PB.** Revista HOLOS, Ano 28, v. 1, 2012.

TOHDEE, K.; KAEWSICHAN, L.; ASADULLAH. **Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite.** Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018.

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

UECHI, D. A.; GABAS, S. G.; LASTORIA, G. **Analysis of heavy metals in the Bauru Aquifer System in Mato Grosso do Sul.** Eng. Sanit. Ambient, v. 22, Nº 01, jan/fev, 155-167 p., 2017.

VASCONCELOS, P. N. M.; SOUSA, A. B.; SOUSA, A. K .F.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. **Ativação térmica e caracterização da argila brasgel visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel.** 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba/PR, 2955 – 2966 p., 2012.

VILAR, W. C. T.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F.; FERREIRA, H. S. **Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, ISSN 1809-8797, v.4.3, 39-47 p., 2009.

WAHAB, N.; SAEED, M.; IBRAHIM, M.; AKHTAR, M.; SALEEM, M.; ZAHRA, M.; WASEEM, A. **Synthesis, characterization, and applications of silk/bentonite clay Composite for heavy metal removal from aqueous solution.** Frontiers in Chemistry, v. 07, 2019.

ZEVIANI, W. M.; MAYER, F. P. **Controle de Processos Industriais.** Apostila do Curso de Estatística, Universidade Federal do Paraná, versão atualizada, 2019.

ZHOU, Q.; YANG, N.; LI, Y.; REN, B.; DING, X.; BIAN, H.; YAO, X. **Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017.** Global Ecology and Conservation, v. 22, 2020.

ZHU, S.; XIA, M.; CHU, Y.; KHAN, M. A.; LEI, W.; WANG, F.; MUHMOOD, T.; WANG, A. **Adsorption and Desorption of Pb(II) on L-Lysine Modified Montmorillonite and the simulation of Interlayer Structure.** Elsevier - Applied Clay Science, v. 169, 2019.