

# Adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em argila calcinada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo

## *(Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption on calcined clay: Equilibrium study in porous bed)*

A. L. P. de Araujo<sup>1</sup>, I. L. Nogueira<sup>1</sup>, M. G. C. Da Silva<sup>1</sup>, M. L. Gimenes<sup>2</sup>, M. A. S. D. De Barros<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos, Laboratório de Engenharia Ambiental, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6066, Campinas, SP

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, bl. D-90, 87020-230 Maringá, PR

### Resumo

A aplicação de argilas para adsorção de metais pesados presentes em efluentes tem sido objeto de estudo em muitas pesquisas em virtude das inúmeras vantagens técnicas e econômicas. Este trabalho teve como objetivo obtenção de isotermas de adsorção de níquel e zinco em coluna de leito fixo utilizando como adsorvente argila bentonita calcinada a 500 °C. Os experimentos para remoção de níquel e zinco foram conduzidos à temperatura ambiente (20 °C - 25 °C), pH da alimentação ajustado em 4,5, massa de argila calcinada de 15,5 g, com diâmetro médio de 0,855 mm, vazão de alimentação de 4 mL/min e concentração da solução de metal variando entre 0,5 meq/L a 4 meq/L. Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Radke-Prausnitz, Redlich-Peterson, Sips e Toth foram ajustados aos dados de equilíbrio, sendo que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste às concentrações de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> adsorvido.

**Palavras-chave:** adsorção, isotermas, argila, níquel, zinco.

### Abstract

*The use of clays for adsorption of heavy metals in wastewater has been studied in many trials because of numerous technical and economic advantages. This work aimed to evaluate the removal of nickel and zinc in fixed bed column. The experiments for the removal of nickel and zinc were conducted at room temperature (20 °C - 25 °C), pH adjusted at 4.5, weight of 15.5 g calcined clay, with an average diameter of 0.855mm, feeding flow rate 4 mL/min and concentration of the solution of metal between 0.5 meq/L to 4 meq/L. The Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Radke-Prausnitz, Redlich-Peterson, Sips and Toth models were fitted to equilibrium data, and the Langmuir model provided the best fit for adsorption isotherms.*

**Keywords:** adsorption, isotherms, clay, nickel, zinc.

## INTRODUÇÃO

Problemas ambientais decorrentes da disposição de grandes quantidades de efluentes industriais contaminados com metais pesados, juntamente com as leis ambientais mais rigorosas vêm promovendo o desenvolvimento de pesquisa visando a obtenção de métodos de tratamento de efluentes eficientes e com baixo custo.

Convencionalmente, a remoção de metais pesados se dá pela precipitação química, embora este processo seja relativamente simples e econômico, gera um grande volume de lodo e, dependendo do metal e das características químicas dos efluentes, após a filtração final o efluente pode ainda apresentar concentrações residuais de metais em valores acima das condições ambientais aceitáveis, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

A adsorção vem se apresentando como uma alternativa ao tratamento terciário para a remoção de metais pesados,

pela possibilidade de atender satisfatoriamente efluentes com concentrações reduzidas de metais e se constitui em um processo com potencial satisfatório de eficiência, além da possibilidade de utilizar materiais adsorventes de baixo custo como a argila. Adsorventes alternativos como argila natural tem sido avaliado para remoção de metal pesado devido à sua alta disponibilidade, baixo custo, boa capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60-170 meq/100g, regenerabilidade, seletividade e acessibilidade em comparação com outros adsorventes naturais e sintéticos [1]. O uso de argilas como adsorventes de metais pesados tem sido cada vez mais frequente [2-5].

A capacidade dos argilominerais em adsorver água e consequentemente expandir se constitui em um dos principais problemas encontrados na adsorção de metais pesados em sistema de leito fixo. Uma maneira de solucionar este problema de expansão da argila são as transformações de fase, cristalina e não cristalina, que os argilominerais sofrem quando submetidas a um tratamento térmico. As argilas

contêm água adsorvida nos vazios entre as partículas e na superfície das partículas na forma de hidroxilas que determinam certas propriedades aos sistemas argila + água, tais como plasticidade, viscosidade, tixotropia e a resistência mecânica no estado úmido [6]. Esta água pode ser eliminada pelo aquecimento da argila em temperaturas superiores a 300 °C. No caso da montmorilonita a água se encontra intercalada entre as camadas que definem a estrutura cristalina e causa o inchamento ou expansão basal do plano (001) por causar um aumento da distância interplanar basal e pode ser eliminada em temperatura entre 500 °C e 550 °C.

Este trabalho teve como objetivo obtenção das isotermas de adsorção do íon níquel e zinco, em solução monocomponente, pela argila Bofe calcinada em coluna de leito fixo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

**Adsorvente:** foi utilizada argila bentonita do tipo Bofe proveniente de Boa Vista-PB, região nordeste do Brasil. O material foi inicialmente triturado e classificado para obtenção de diâmetro médio de partícula de 0,855 mm. Para calcinação da argila, a argila *in natura* foi submetida ao processo de calcinação em mufla a 500 °C pelo período de 24 h. A calcinação da argila nestas condições leva a desidratação e desidroxilação provocando modificações em sua estrutura e tornando-a adequada ao estudo em meio aquoso, visto que não ocorre expansão em água, minimizando o desfolhamento de suas lâminas, e aumentando com isto a estabilidade da argila, tornando-a favorável ao processo de adsorção em leito fixo [7-8].

**Caracterização do adsorvente:** a caracterização físico-química das duas formas de argila (*in natura* e calcinada) envolveu avaliação da estrutura da argila, composição química qualitativa, grupos funcionais e ligações químicas e perda de massa e desidroxilação.

**Estrutura da argila:** para construção dos difratogramas foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó (diâmetro de partícula < 200 # ou 0,074 mm), compactado sobre um suporte. Foi utilizado o equipamento Shimadzu XDR 7000 com radiação  $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), monitorando os ângulos de difração  $2\theta$ , tamanho do passo  $0,02^\circ$  de  $3$  a  $50^\circ$ , tempo por passo 1 s, voltagem 40 kV e corrente 40 mA. O espaçamento basal foi obtido em função de mudanças da intensidade em relação ao ângulo  $2\theta$ , sendo a distância  $d$  determinada no primeiro pico, com intensidade menor que  $10^\circ$ , para as argilas estudadas. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação A), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram em cada fase cristalina.

$$d = n\lambda/2\text{sen } \Theta \quad (\text{A})$$

em que  $d$  é a distância entre os planos cristalinos,  $n$  um número inteiro positivo,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios

X e  $\Theta$  o ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (ângulo de difração).

**Composição química qualitativa:** a análise da composição química por espectroscopia de raios X permitiu identificar e quantificar qualitativamente a composição química das amostras de argila. O microscópio eletrônico de varredura contém um sistema de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX Oxford 7060).

**Grupos funcionais e ligações químicas:** as ligações químicas e os grupos funcionais presentes no material foram determinados por espectroscopia na região do infravermelho utilizando-se o método da reflectância difusa. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilha com KBr em comprimentos de onda na faixa de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , em equipamento Spectrum One-FTIR Perkin Elmer.

**Perda de massa e desidroxilação:** a perda de massa e a desidroxilação foram avaliadas por análise termogravimétrica nas seguintes condições: vazão  $50 \text{ mL/min}$  de ar desde a temperatura ambiente até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , e taxa de aquecimento  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , em atmosfera de nitrogênio. Estas análises foram em equipamento Shimadzu TGA-50.

**Determinação do ponto de carga nula,  $\text{pH}_{zpc}$  do adsorvente:** a metodologia utilizada foi a titulação potenciométrica, seguindo-se o modelo descrito por Stumm [9], que mostra que as cargas de superfície do sólido resultam de uma reação ácido-base (Modelo Complexação de Superfície). O procedimento experimental consistiu na titulação de duas suspensões contendo  $10 \text{ g}$  da argila cada, em  $100 \text{ mL}$  de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ( $0,1 \text{ M}$ ) como eletrólito de suporte (após esperar  $10 \text{ min}$  para estabilização da amostra), uma com  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $0,3 \text{ M}$ ) e outra com  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $0,25 \text{ M}$ ). Esta titulação foi realizada em uma ampla faixa de concentração do ácido e da base. A carga da superfície do sólido,  $Q$  em unidade de  $\text{mol/g}$ , foi obtida pela equação B:

$$Q = \frac{C_a - C_b}{C_s} = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{B})$$

em que  $C_a$  e  $C_b$  são as concentrações de ácido e base corrigidos, (M), respectivamente,  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$  são as concentrações de equilíbrio destes íons, (M), respectivamente e  $C_s$  é a concentração de sólido em suspensão, (g/L). O valor do  $\text{pH}_{zpc}$  do sólido foi obtido fazendo-se um gráfico da carga total da superfície do sólido em função do pH. Este valor corresponde ao pH onde a curva cruza o eixo x ( $Q = 0$ ).

**Preparação das soluções metálicas:** soluções sintéticas de  $\text{Ni}^{2+}$  e de  $\text{Zn}^{2+}$  foram preparadas a partir dos sais de nitrato de níquel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  e de nitrato de zinco hexahidratado,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ , respectivamente. A concentração de metal foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica em equipamento Perkin Elmer Analyst 100 com chama oxidante de ar-acetileno.

**Especiação química dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ :** diagramas de especiação do níquel e zinco em função do pH, para a espécie destes íons, foram simulados usando o software HYDRA (Hydrochemical Equilibrium - Constant Database) de modo a se conhecer as diferentes espécies em meio aquoso.

Tabela I - Equações dos modelos de isotermas.  
 [Table I - Equations of adsorption isotherm].

Modelo	Equação	Nomenclatura
Langmuir (C)	$q_j^* = \frac{q_m b_j C_j^*}{1 + b_j C_j^*}$	$q_j^*$ = quantidade de íon metálico adsorvido por unidade de massa adsorvente em equilíbrio, (meq/g);
Freundlich (D)	$q_j^* = k_d (C_j^*)^n$	$q_m$ = quantidade máxima adsorvida de íon por unidade de massa do adsorvente para formar uma monocamada completa na superfície ( $q = q_m$ ), (meq/g);
Langmuir-Freundlich (E)	$q_j^* = \frac{q_m k_d C_j^*}{1 + k_d C_j^*}$	$b_j$ = constante relacionada com a energia de adsorção, (L/meq);
Radke-Prausnitz (F)	$q_j^* = \frac{q_m b_j C_j^*}{(1 + b_j C_j^*)^n}$	$C_j^*$ = concentração do íon em solução não adsorvido em equilíbrio, (meq/L);
Redlich-Peterson (G)	$q_j^* = \frac{q_m b_j C_j^*}{1 + b_j (C_j^*)^n}$	$k_d$ = parâmetro relacionado à energia livre de adsorção (meq/L);
Sips (H)	$q_j^* = \frac{q_m b_j (C_j^*)^n}{1 + b_j (C_j^*)^n}$	$n$ = parâmetro relacionado ao efeito da concentração de íons metálicos sobre a capacidade de adsorção;
Toth (I)	$q_j^* = \frac{q_m C_j^* b^{\frac{1}{n}}}{(1 + b(C_j^*)^n)^{\frac{1}{n}}}$	

*Ensaios de adsorção em coluna de leito fixo:* os ensaios em sistema dinâmico foram feitos em um sistema experimental constituído por uma coluna de vidro encamisada com 1,4 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica e a um coletor de amostras programável e dois reservatórios, um para a solução de alimentação outro para a solução de saída do leito. As condições operacionais para obtenção das isotermas e para os ciclos de adsorção-dessorção foram a temperatura ambiente (20 °C - 25 °C), pH da alimentação ajustado em 4,5, massa de argila calcinada de 15,5 g, com diâmetro médio de 0,855 mm e vazão de alimentação de 4 mL/min. Estas condições foram definidas em ensaios preliminares. Os ensaios de equilíbrio com solução metálica foram realizados nas seguintes concentrações de solução metálica, 0,5 meq/L; 1,0 meq/L; 1,5 meq/L; 2,0 meq/L; 3,0 meq/L e 4,0 meq/L. Nos ensaios de adsorção, argila Bofê calcinada era empacotada na coluna de leito fixo, em seguida era efetuada uma lavagem do leito empacotado com água deionizada durante uma hora. A solução metálica era alimentada ascendentemente. Durante os ensaios experimentais, amostras de solução eram coletadas no topo da coluna em intervalos de tempo pré-estabelecidos e a concentração de metal era determinada por espectrofotometria de absorção atômica. O ensaio ocorria até que o equilíbrio fosse alcançado no sistema, ou seja, até a exaustão da coluna. Os valores de pH do processo eram monitorados nas amostras coletadas. As isotermas foram obtidas com os dados experimentais das curvas de ruptura até a completa saturação do leito. Cada ponto da isoterma corresponde a um ensaio dinâmico. Os modelos de isotermas de Langmuir (equação C), Freundlich

(equação D), Langmuir-Freundlich (equação E), Radke-Prausnitz (equação F), Redlich-Peterson (equação G), Sips (equação H) e Toth (equação I) foram ajustados aos dados de equilíbrio. As equações estão apresentadas na Tabela I.

As quantidades útil ( $q_U$ ) e total ( $q_T$ ) do íon metálico removido no processo em coluna de leito fixo pela argila calcinada foram calculadas pelas Equações J e L, a parte integral dessas equações foram resolvidas por integração numérica utilizando o programa computacional Origin 7.0®.

$$q_U = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (C)$$

$$q_T = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^{t_{tot}} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (D)$$

em que  $q_U$  é a quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente até o ponto de ruptura, ( $m_{eq}$  de metal/g de adsorvente),  $q_T$  é a quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente, até o tempo total ( $m_{eq}$  de metal/g de adsorvente),  $m$  é a massa seca de argila, (g),  $C_0$  é a concentração inicial de metal na fase líquida, ( $m_{eq}/L$ ),  $C$  é a concentração do metal em solução na saída da coluna, ( $m_{eq}/L$ ).  $Q$  é a vazão volumétrica da solução metálica, (mL/min), e  $t$  é o tempo de remoção total, (min).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

*Avaliação da estrutura da argila:* os difratogramas para a argila Bofê *in natura* e calcinada estão apresentados na

Fig. 1. Pode se observar picos referentes a montmorilonita e ao quartzo, característicos deste tipo de argila, que tem esmectita como argilomineral predominante [6], e ainda que estas argilas não apresentaram estrutura altamente cristalina, uma vez que os picos detectados pela difração não estão bem definidos. Aplicando-se a lei de Bragg (equação A), para valor de  $\lambda$  igual a 1,542 Å, foi determinado o espaçamento basal, que está apresentado na Tabela II. Nos ângulos de incidência ( $2\theta$ ) entre 5,66 a 8,80°, referente ao primeiro pico da montmorilonita, a amostra de argila Bofe *in natura* apresentou maior espaçamento interlamelar ( $d_{001} = 15,61$  Å) do que a amostra de argila calcinada cujo valor ficou em 10 Å, indicando que a calcinação ocasionou mudanças nas camadas interlamelares desta argila. As mudanças foram observadas também quando a argila calcinada foi dispersa em água, não ocorrendo expansão, o que viabiliza seu uso em coluna de leito fixo.

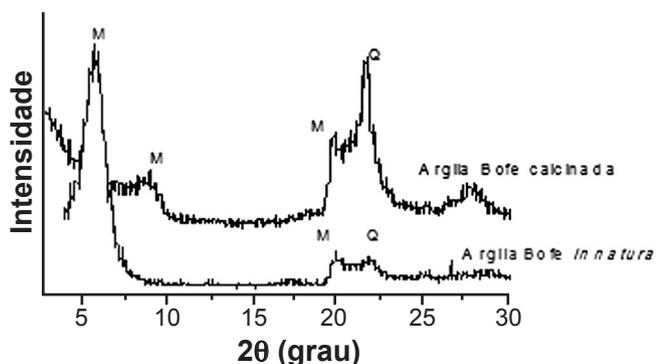


Figura 1: Difratogramas de raios X das argilas *in natura* e calcinada. [Figure 1: X-ray diffraction patterns of natural and calcined clay.]

Tabela II - Identificação dos picos referentes a montmorilonita e distância basal.

[Table II - Identification peak of montmorillonite and basal spacing.]

Argila Bofe	Ângulo correspondente (2θ - grau)	Distância interplanar basal (Å)
<i>in natura</i>	5,7	15,5
calcinada	8,8	10,0

Composição química qualitativa: o resultado da composição química qualitativa está apresentado na Tabela III.

Os valores representam uma média de três leituras. Pode se verificar a presença predominante de silício e alumínio que se constituem em elementos da base das argilas do grupo das esmectíticas, provenientes da estrutura do filossilicato, conforme [6] e que esta argila pode ser definida como uma bentonita policatiônica, devido à presença de cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  nas amostras de argila *in natura*, que são relevantes para o processo de adsorção. Observa-se ainda que praticamente não houve alteração significativa

Tabela III - Análise química das amostras de argila. [Table III - Chemical analysis of clays samples.]

Elementos	Composição elementar (% mássica)	
	Bofe <i>in natura</i>	Bofe calcinada
Na	0,54	0,50
Mg	1,34	1,19
Al	7,43	6,84
Si	46,86	46,17
K	0,12*	-
Ca	0,44	0,58
Ti	0,42	0,53
Fe	3,58	3,32
Total	60,73	59,13

\*  $\leq 2$  sigma

na composição química da argila Bofe após a calcinação, sendo preservados os principais elementos, tais como silício e alumínio, bem como os cátions trocáveis.

Grupos funcionais e ligações químicas: os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de argila *in natura* e calcinada estão apresentados na Fig. 2. Estes espectros avaliam as ligações químicas dos grupos presentes na argila e auxiliam na identificação de possíveis mudanças destes grupos funcionais após o tratamento térmico. Foram identificados as seguintes bandas e os respectivos grupos funcionais: as bandas entre 470 e 1120  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à ligação Si-O-Si e Si-O-Al. Tais vibrações ocorrem dentro das estruturas cristalinas e não são afetadas pelos cátions interlamelares presentes nas argilas [10]. As bandas entre 1040 - 1100  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à ligação Si-O e deformação angular de Si-O na faixa de 523 - 525  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas entre 920 e 800  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às camadas octaédricas [11]. Moléculas de água presentes em três tipos de vibração: alongamento simétrico e assimétrico

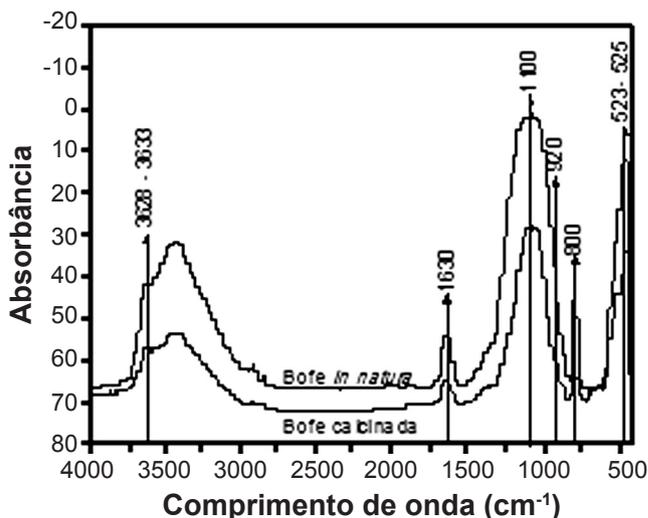


Figura 2: Espectros FTIR da argila Bofe *in natura* e calcinada. [Figure 2: FTIR spectra of *in natura* and calcined Bofe clays.]

e deformação angular do grupo H-O-H [12]. As bandas entre 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação angular do H-O-H e as bandas entre 3100 - 3700  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento do grupo O-H [13]. Todas as bandas referentes ao estiramento OH- e as moléculas de água presentes, e as bandas referentes à ligação SiO- da argila *in natura* tiveram sua intensidade reduzida após a calcinação, isso pode ser atribuído a desidroxilação e desidratação com o tratamento térmico da argila [14].

**Perda de massa e desidroxilação:** a Fig. 3 apresenta as curvas termogravimétricas derivada das argilas Bofe. As curvas apresentam uma região de perda de água nas duas amostras de argila em torno de 50 °C. Os picos endotérmicos de desidroxilação aparecem em torno de 480 °C, esta perda de hidroxila altera a estrutura da argila. A partir desta análise definiu-se a temperatura de 500 °C para calcinação da argila de forma a aumentar sua estabilidade para posterior aplicação em colunas de adsorção em leito fixo.

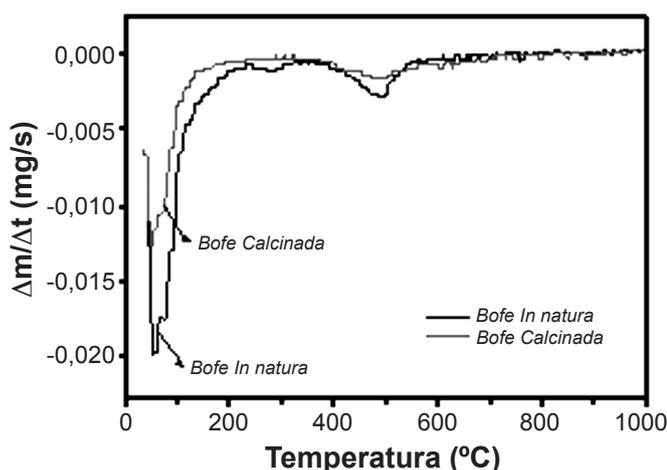


Figura 3: Curva termogravimétrica e de sua derivada para argilas Bofe *in natura* e calcinada.

[Figure 3: Thermogravimetric and its derivative curve for *in natura* and calcined Bofe clay.]

As perdas de massa ocorridas para as duas amostras de argila em relação à massa inicial estão na Tabela IV. As percentagens de perdas são menores para a argila calcinada devido ao tratamento térmico ao qual foi submetida. Este tratamento térmico a 500 °C permitiu uma maior eliminação de água da argila *in natura* e parte da desidroxilação como pode ser observado na Fig. 2 onde a perda de massa por desidroxilação começa em aproximadamente 400 °C.

Tabela IV - Perda de massa nas amostras de argila.

[Table IV - Weight loss on samples of clay.]

Amostra (%) de perda	<i>in natura</i>	calcinada
Desidratação	10,4	3,7
Desidroxilação	1,9	1,0

**Determinação do ponto de carga nula,  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ :** a Fig. 4 mostra a variação de carga em função de pH para a argila *in natura* e calcinada. Pode se observar que o valor do  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  para a argila calcinada encontra-se próximo ao pH 5,3, enquanto que para a argila *in natura*, encontra-se próximo ao pH 6,0. Esta diferença é decorrente do fato de existirem mais grupos hidroxilas nas argilas *in natura*, enquanto na argila calcinada ocorreu desidroxilação durante o processo térmico.

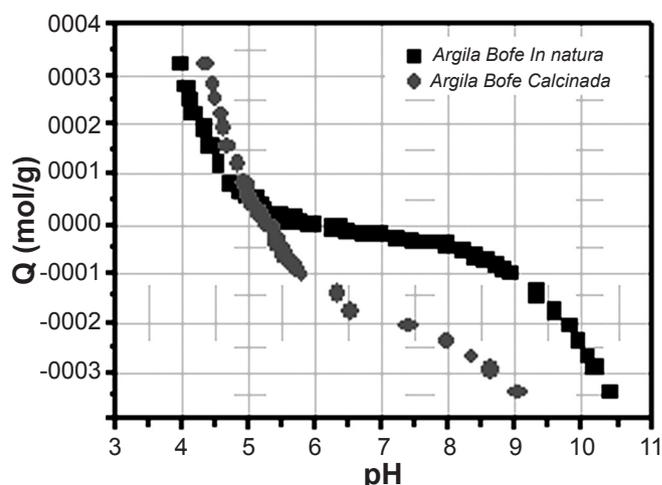


Figura 4: Carga total da superfície da argila (*in natura* e calcinada) em função do pH.

[Figure 4: Total charge the surface of the clay (*in natura* and calcined) as a function of pH.]

O objetivo deste trabalho foi maximizar a remoção do íon níquel e zinco a partir de uma solução aquosa, considerando que o íon se comporte como cátion, foi definido que o processo de adsorção seria realizado em uma faixa de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ , neste caso,  $\text{pH} > 5,3$  para a argila calcinada. No entanto, tendo em vista o efeito de precipitação do íon  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em valores de pH elevado foi efetuado um estudo de especiação química deste íon em relação ao pH. Com isso, os valores de pH foram definidos pelos resultados dos dois procedimentos, ou seja, pelo  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  e especiação química do íon.

**Especiação química dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ :** a Fig. 5 apresenta a especiação química do  $\text{Ni}^{2+}$  e do  $\text{Zn}^{2+}$  na concentração de 0,85 mmol/L e 1,53 mmol/L, respectivamente, em função do pH. Pode se observar na Fig. 5 (a) que na faixa de pH de 6,5 a 8 a fração de íons  $\text{Ni}^{2+}$  em solução aquosa decresce e se inicia a formação de hidróxido de níquel e na Fig. 5 (b) na faixa de pH de 5,0 a 9,0, e no pH acima de 7,0, a fração de íons  $\text{Zn}^{2+}$  em solução aquosa decresce e inicia a formação de  $\text{ZnOH}^+$  e de  $\text{Zn(O)}$ .

Pela análise de  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (Fig. 4) recomenda-se a adsorção em uma faixa de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ , neste caso,  $\text{pH} > 5,3$  para a argila calcinada. No entanto pela especiação química, em pH igual a 6,5 e em pH igual a 5,0 inicia-se a precipitação de níquel e zinco, respectivamente. Assim para garantir o processo de adsorção, ficou definido o pH de 4,5 em todas as condições estudadas neste trabalho.

**Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo:** para

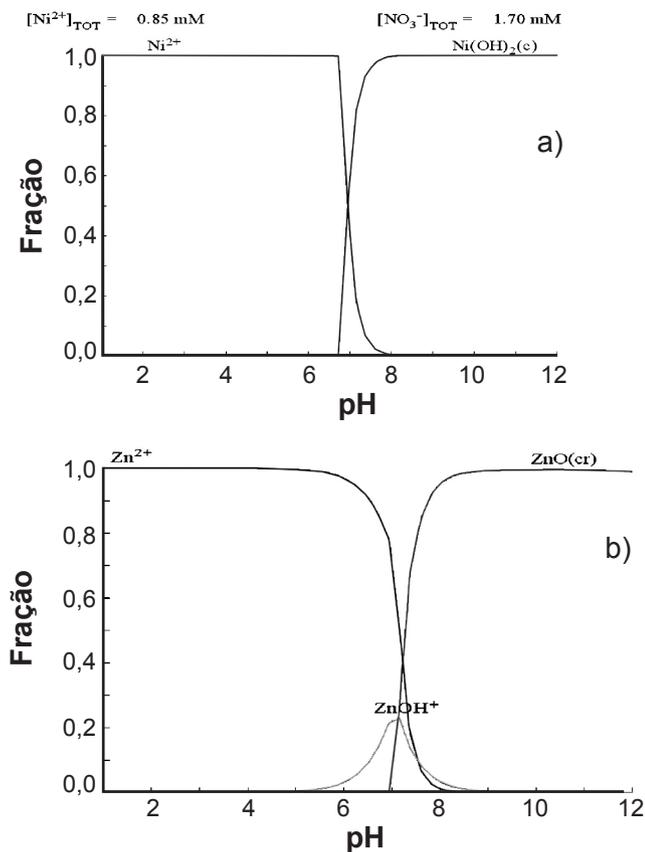


Figura 5: Especificação química: (a)  $Ni^{2+}$  e (b)  $Zn^{2+}$ .  
[Figure 5: Chemical speciation: (a)  $Ni^{2+}$  and (b)  $Zn^{2+}$ .]

obtenção dos dados de equilíbrio foram realizados experimentos de remoção dos íons níquel e zinco, em solução monocomponente em coluna de leito fixo, em diferentes concentrações da solução de alimentação utilizando argila calcinada a 500 °C. A Tabela V apresenta as condições de ensaios e os resultados obtidos da capacidade de adsorção.

Tabela V - Capacidade de adsorção de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ .  
[Table V - Adsorption capacity of  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ .]

Ensaio	$C_T$ (meq/L)	Fração de $Zn^{2+} X_{Zn}$	Fração de $Ni^{2+} X_{Ni}$	$q_i$ (meq/g)
1	4,15	1	0	0,465
2	4,08	0	1	0,409
3	3,05	1	0	0,473
4	3,09	0	1	0,407
5	2,06	1	0	0,473
6	2,03	0	1	0,391
7	1,52	1	0	0,466
8	1,49	0	1	0,378
9	1,02	1	0	0,431
10	1,04	0	1	0,302
11	0,53	1	0	0,337
12	0,51	0	1	0,219

Tabela VI - Capacidade de adsorção de  $Zn^{2+}$ .  
[Table VI - Adsorption capacity of  $Zn^{2+}$ .]

Modelo	Parâmetros	$R^2$
Langmuir	$q_{max}$ (meq/g) = 0,506 $b$ (L/meq) = 5,543	0,99993
Freundlich	$k$ (meq/g) = 0,417 $n$ = 0,121	0,95275
Langmuir-Freundlich	$q_{max}$ (meq/g) = 0,475 $k$ (meq/g) = 15,375 $n$ = 2,064	0,99576
Redlich-Peterson	$q_{max}$ (meq/g) = 0,613 $b$ (L/meq) = 2,616 $n$ = 1,143	0,99979
Toth	$q_{max}$ (meq/g) = 0,474 $b$ (L/meq) = 6,577 $n$ = 2,338	0,99633
Radke-Prausnitz	$q_{max}$ (meq/g) = 0,795 $b$ (L/meq) = 2,262 $n$ = 1,186	0,99954
Sips	$q_{max}$ (meq/g) = 0,475 $b$ (L/meq) = 15,375 $n$ = 2,064	0,99576

Tabela VII - Capacidade de adsorção de  $Ni^{2+}$ .  
[Table VII - Adsorption capacity of  $Ni^{2+}$ .]

Modelo	Parâmetros	$R^2$
Langmuir	$q_{max}$ (meq/g) = 0,475 $b$ (L/meq) = 2,055	0,99808
Freundlich	$k$ (meq/g) = 0,308 $n$ = 0,258	0,98570
Langmuir-Freundlich	$q_{max}$ (meq/g) = 0,455 $k$ (meq/g) = 2,417 $n$ = 1,142	0,98114
Redlich-Peterson	$q_{max}$ (meq/g) = 0,551 $b$ (L/meq) = 1,418 $n$ = 1,099	0,98310
Toth	$q_{max}$ (meq/g) = 0,449 $b$ (L/meq) = 1,946 $n$ = 1,252	0,98155
Radke-Prausnitz	$q_{max}$ (meq/g) = 0,685 $b$ (L/meq) = 1,178 $n$ = 1,179	0,98378
Sips	$q_{max}$ (meq/g) = 0,455 $b$ (L/meq) = 2,417 $n$ = 1,142	0,98114

Os parâmetros obtidos para os modelos de isotermas para os íons  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  estão apresentados na Tabela VI e VII, respectivamente. Pode se observar que todos os modelos resultaram em valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) satisfatórios, o que indica que os modelos adequaram-se aos dados experimentais, e que dos modelos utilizados, verifica-se que o de Langmuir apresentou melhor ajuste às concentrações de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  adsorvido.

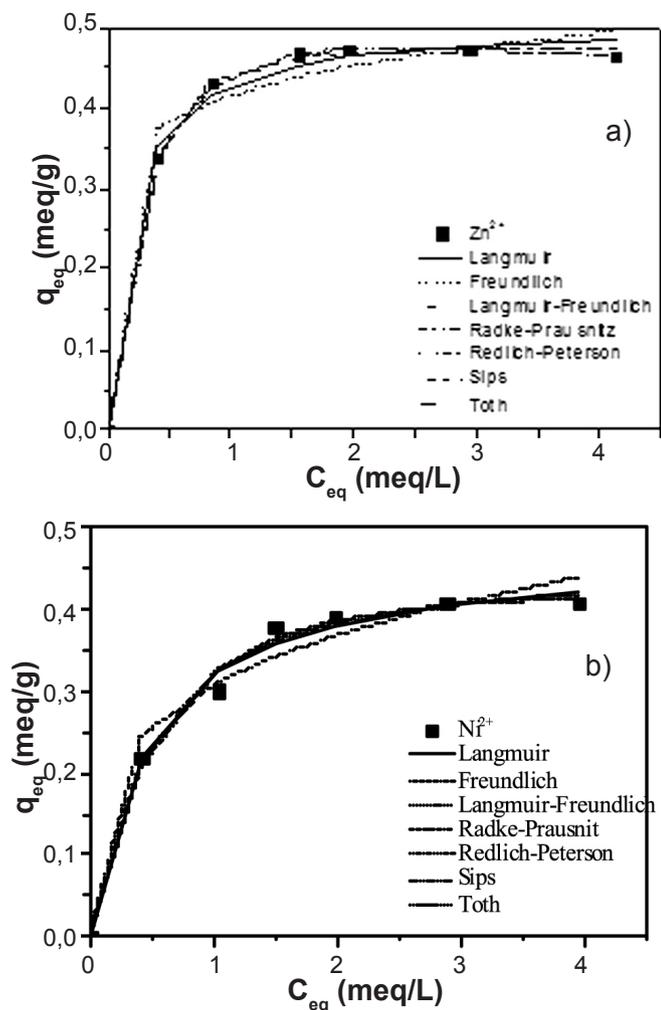


Figura 6: Isotermas de adsorção de: (a)  $Zn^{2+}$  e (b)  $Ni^{2+}$ .

[Figure 6: Adsorption isotherms of: (a)  $Zn^{2+}$  and (b)  $Ni^{2+}$ .]

A constante de equilíbrio  $b$  (Tabela VI e VII) representa a afinidade entre o soluto e o adsorvente, deste modo, um baixo valor de  $b$  indica uma menor força de interação do adsorvente. Os valores encontrados foram de 2,055 e 5,543 L/meq para  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , respectivamente, indicando uma maior afinidade de interação do íon zinco com a argila calcinada.

Os modelos de isotermas de adsorção estão apresentados na Fig. 6, pode se observar que estes representaram adequadamente os dados de equilíbrio. O comportamento das isotermas é do tipo favorável, conforme McCabe *et al.* (2001) [15], em que grandes quantidades de espécies metálicas podem ser adsorvidas em baixas concentrações de soluto, caso específico desse estudo, isto foi verificado para os dois íons metálicos.

## CONCLUSÕES

A argila Bofe calcinada apresentou capacidade adequada de adsorção de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em solução aquosa em leito fixo, nas condições estudadas. Os dados experimentais de equilíbrio ajustaram satisfatoriamente o modelo de Langmuir. Estes resultados mostram que a argila Bofe calcinada apresenta potencial para uso na remoção de íons de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em sistema de leito fixo tendo como vantagem a sua alta disponibilidade, baixo custo e boas propriedades de adsorção.

## AGRADECIMENTOS

Ao PNPd/CAPES e a FAPESP.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. J. Chen, L. C. Hsiao, K. K. Y. Chen, *Process Biochem.* **43**, 5 (2008) 488.
  - [2] M. Q. Jiang, X. Q. Jin, Z. L. Chen, *Desalination.* **252** (2010) 33.
  - [3] Abid-Ghorbel, K. Galai, M. Trabelsi-Ayadi, *Desalination.* **256** (2010) 190.
  - [4] E. Eren, *J. Hazard Mater.* (2008) 2.
  - [5] O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti, *Appl. Clay Sci.* **38** (2008) 227.
  - [6] P. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª ed., Edgard Blücher Ltda, S. Paulo (1992) 3.
  - [7] I. Rozenson, L. Heller-Kallai, *Clay Clay Miner.* **28** (1980) 391.
  - [8] E. Bojemueller, A. Nennemann, G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* **18** (2001) 277.
  - [9] W. Stumm, "Chemistry of the Solid-Water Interface", John Wiley & Sons, N. York, EUA (1992) 351.
  - [10] Z. Li, W. T. Jiang, H. Hong, *Spectrochim Acta A.* **71** (2008) 1525.
  - [11] W. Zhang, D. Z. Cheng, H. Y. Xu, X. F. Shen, Y. Fang, *Eur. Polym. J.* **39** (2003) 2323.
  - [12] W. Xu, C. T. Johnston, P. Parker, S. F. Agnew, *Clay Clay Miner.* **48** (2000) 120.
  - [13] P. Bala, B. K. Samantaray, S. K. Srivastava, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 1717.
  - [14] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, *J. Colloid Interf. Sci.* **310**, 2 (2007) 411.
  - [15] W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott, "Unit Operations of Chemical Engineering", 6ª Ed., McGraw-Hill, New York, EUA (2001) 1114.
- (Rec. 04/06/2012, Ac. 28/12/2012)