



ARTUR ROCHA COELHO

**APLICAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA A
ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTES EM
RESÍDUOS DE CURTUME**

São Luís
2021

ARTUR ROCHA COELHO

**APLICAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA A
ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTES EM
RESÍDUOS DE CURTUME**

Trabalho apresentado como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Química pelo
programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão. Área de
Concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sirlane Aparecida
Abreu Santana

São Luís
2021

ARTUR ROCHA COELHO

**APLICAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA A ADSORÇÃO DE METAIS
PESADOS PRESENTES EM RESÍDUOS DE CURTUME**

Trabalho apresentado como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química pelo programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão. Área de Concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sirlane Aparecida Abreu Santana

Aprovada em: 18/02/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Sirlane Aparecida Abreu Santana (Orientadora-UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof. Dr. Paulo Cesar Mendes Villis (UNICEUMA)
Centro Universitário do Maranhão - UNICEUMA

Dedicado a Raimundo Oliveira Rocha (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sua infinita bondade e por todas as graças derramadas em minha vida por meio da incessante intercessão de Maria Santíssima.

Aos meu pais, Sebastião e Sheila, à minha irmã Aline, aos meus avós Raimundo Oliveira Rocha (*in memoriam*) e Elizabeth Cordeiro Rocha, e aos meus tios e tias, Pedro, Jesuslene, Wagner e Chirlene.

À minha noiva Dhara Galdino por todo o carinho e por todo o apoio dado durante a execução desse trabalho.

À minha orientadora, a Professora Sirlane, por toda a ajuda e atenção.

Aos meus colegas do Laboratório de Química de Interfaces e Materiais da UFMA, Liane Miranda, Rayan Cutrim, Letícia Nascimento, Tyron Martins, Lucas Reis, José Lucas, Mateus Veras, Bruna Duailibe e Suringo Falcão.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o uso da argila organofílica na remoção dos metais pesados Cr (VI) e Fe (II) de soluções aquosas, os quais estão presentes em resíduos de curtume. Parte da amostra de argila *in natura* foi quimicamente tratada com CTAB, dando origem à argila organofílica. Por espectrofotometria de infravermelho das argilas *in natura* e organofílica, foi possível identificar os grupos funcionais CH₂ e CH₃, que evidenciam a substituição dos cátions inorgânicos presentes nos espaços interlamelares das argilas por cátions orgânicos provenientes do CTAB. O estudo do efeito de pH na adsorção dos metais indicou que o pH=2 é o mais eficiente para a adsorção de Cr (VI) já que neste pH a superfície do adsorvente encontra-se altamente protonada, aumentando a interação eletrostática com esse ânion. O pH=5 se mostrou o mais eficiente para o Fe (II), já que este cátion sofre repulsão da superfície em pH's baixos, sendo que tal repulsão diminui com o aumento do pH. O modelo cinético que mais se ajustou a ambos os íons metálicos testados foi o de pseudosegunda ordem. Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich foram aplicados na avaliação dos resultados experimentais, sendo que o de Freundlich apresentou o melhor ajuste para ambos os metais. No estudo de adsorção competitiva em pH 2 e 4, o Fe (II) obteve 100 % de adsorção em ambos os pH's enquanto que o Cr (VI) obteve índices de remoção iguais a 62,6 e 64,7 % em pH 2 e 4 respectivamente.

Palavras-chave: Adsorção. Metais Pesados. Argilas. Curtume.

ABSTRACT

The present work claimed to evaluate the use of organophilic clay in the removal of heavy metals Cr (VI) and Fe (II) present in aqueous solutions. Part of the clay in nature sample was chemically treated with CTAB, giving rise to the organophilic clay. Through the analysis of the infrared spectrum of clay in nature and organophilic clay, it was possible to identify the groups of functions CH_2 and CH_3 , which show the replacement of inorganic cations present in interlamellar clay spaces with CTAB cations. Through the pH effect test, it was found that pH 2 is the most efficient for the adsorption of Cr (VI) since at this pH the surface of the adsorbent is highly protonated, affecting the electrostatic interaction with this anion. The pH 5 showed the most efficient for Fe (II), since this cause undergoes repulsion of the surface at low pH, and this repulsion decreases with the increase in pH. The kinetic model that best fitted both tested metal ions was the pseudo-second order. The Langmuir and Freundlich isothermal models were submitted to the evaluation of experimental results, and Freundlich presented the best fit for both metals. In the competitive adsorption study at pH 2 and 4, Fe (II) obtained 100% adsorption at both pH's while Cr (VI) obtained removal rates of 62.6 and 64,7% at pH 2 and 4 respectively.

Keywords: Adsorption. Heavy Metals. Clays. Tannery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma folha tetraédrica (A) e de uma folha octaédrica (B).....	17
Figura 2 – Representação esquemática de uma argila do tipo esmectita.....	18
Figura 3 – Processo de organofilização de uma argila bentonita sódica com sal quaternário de amônio	19
Figura 4 – Fluxograma do processo de curtimento do couro	22
Figura 5 – Etapas da cinética de adsorção	26
Figura 6 – Classificação de isothermas quanto ao formato	28
Figura 7 – Espectro Infravermelho para a AN e AO.....	40
Figura 8 – Difractogramas de Raios X das amostras de AN e AO	42
Figura 9 – Ponto Zero de Carga para AN e AO	43
Figura 10 – Remoção de Cr (VI) 10 ppm em função do pH	44
Figura 11 – Remoção de Fe (II) 50 ppm em função do pH.....	45
Figura 12 – Cinética de adsorção para Cr (VI) 10 ppm (pH 2).....	47
Figura 13 – Cinética de adsorção de Fe (II) 50 ppm (pH 4).....	47
Figura 14 – Isotherma de adsorção do Cr (VI) (pH 2) com 1 minuto de agitação	50
Figura 15 – Isotherma de adsorção do Fe (II) (pH 4) com 40 minutos de agitação	50
Figura 16 – Isotherma do Fe (II) (pH 4) com 40 minutos de agitação sob temperaturas de 30, 40 e 50 °C	51
Figura 17 – Isotherma de adsorção do Fe (II) (pH 4) com 40 minutos de agitação sob temperatura de 30, 40 e 50 °C ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich.....	51
Figura 18 – Regressão polinomial da Equação de Van't Hoff para adsorção de Cr (VI) nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C em pH 2	53
Figura 19 – Regressão polinomial da Equação de Van't Hoff para adsorção de Fe (II) nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C em pH 4.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Grupos funcionais presentes em AN e AO.....	41
Tabela 2 – Constantes cinéticas e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira Ordem e pseudosegunda Ordem referentes à remoção de Cr (VI) 10 ppm (pH 2).....	48
Tabela 3 – Constantes cinéticas e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira Ordem e pseudosegunda Ordem referentes à remoção de Fe (II) 50 ppm (pH 4)	48
Tabela 4 – Parâmetros obtidos para a isoterma de adsorção de Cr (VI) (pH 2) com 1 minuto de agitação.....	52
Tabela 5 – Parâmetros obtidos para a isoterma de adsorção de Fe (II) (pH 4) com 40 minutos de agitação.....	52
Tabela 6 – Parâmetros Termodinâmicos (ΔH , ΔS e ΔG) para adsorção de Cr (VI) e Fe (II) a 30, 40 e 50 °C.....	54
Tabela 7 – Quantidade removida de íons Cr (VI) e Fe (II) simultaneamente com 40 minutos de agitação a 30 °C.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AN	Argila <i>in natura</i>
AO	Argila Organofílica
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difração de Raios X
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPM	Parte por Milhão
RPM	Rotações por Minuto
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

C	concentração
C_0	concentração inicial
C_e	concentração no equilíbrio
f	fator de correção da solução
k_1	constante cinética de pseudoprimeira ordem
k_2	constante cinética de pseudo segunda ordem
K_L	constante de capacidade de adsorção de Langmuir
K_F	constante de capacidade de adsorção de Freundlich
q	quantidade de adsorvato removido
q_e	quantidade de adsorvato removido no equilíbrio
q_{max}	quantidade de adsorvato máxima removida
R	constante universal dos gases
t	tempo
V	volume
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.2	Argilas.....	14
2.3	Argilas Organofílicas.....	16
2.4	Metais Pesados.....	18
2.5	Indústria do Couro.....	20
2.6	Adsorção.....	22
2.7	Cinética de Adsorção.....	24
2.8.1	Modelo de pseudoprimeira ordem.....	25
2.8.2	Modelo de pseudosegunda ordem.....	26
2.9	Isotermas de Adsorção.....	26
2.9.1	Modelo de Langmuir.....	28
2.9.2	Modelo de Freundlich.....	29
2.10	Termodinâmica de Adsorção.....	31
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	31
4	OBJETIVOS.....	33
4.1	Objetivos gerais.....	33
4.2	Objetivos específicos.....	33
5	MATERIAL E MÉTODOS.....	34
5.1	Materiais e Reagentes	34
5.2	Preparação do adsorvente.....	34
5.3	Métodos.....	36
5.3.1	Caracterização dos adsorventes.....	36
5.3.1.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	36
5.3.1.2	Difração de Raios X (DRX)	36
5.3.1.3	Ponto de Carga Zero (PCZ)	37
5.3.2	Ensaio de Adsorção.....	37
5.3.2.1	Efeito de pH.....	38
5.3.2.2	Cinética de Adsorção.....	38
5.3.2.3	Isotermas de Adsorção.....	39
5.3.2.3	Adsorção Competitiva.....	40

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	40
6.2	Difração de Raios X (DRX).....	42
6.3	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	43
6.4	Efeito de pH.....	44
6.5	Cinética de Adsorção.....	46
6.6	Isotermas de Adsorção	49
6.7	Termodinâmica de Adsorção.....	53
6.8	Adsorção Competitiva.....	55
7	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos são de primordial importância para a sobrevivência dos organismos vivos e para a manutenção do clima na Terra (TUNDISI, 2003 apud SIQUEIRA *et al.*, 2012). Cerca de 73 % da superfície terrestre é ocupada pela hidrosfera, sendo que 97 % desta corresponde às águas dos oceanos. A água doce representa somente 3 % da massa total de água na Terra, embora sua importância, tanto para a manutenção da vida quanto para o desenvolvimento das atividades produtivas do homem, seja de longe a maior (GEO BRASIL, 2007 apud PARRON *et al.*, 2011).

A contaminação da água é um problema frequente no mundo inteiro com consequências diretas na saúde humana. Pode ter causas naturais, por meio do contato de águas subterrâneas com materiais geológicos, o que resulta no arraste de vários compostos como os de magnésio, cálcio, ferro, cloretos, fluoretos e nitratos. Também pode ser decorrente da atividade industrial, a exemplo da contaminação da água com metais pesados, especialmente o mercúrio, cobre, cromo, chumbo, entre outros. (SHARMA e BHATTACHARYA, 2016).

O tratamento de efluentes aquosos contendo íons metálicos se tornou uma questão de grande importância para as indústrias, por conta da conscientização acerca dos impactos ambientais e sociais causados pelo descarte desses efluentes sem um prévio tratamento, e a consequente implantação de leis ambientais mais severas. Tais íons, quando descartados pelas indústrias, podem resultar na alteração das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos, devido à toxicidade e à não biodegradabilidade desses contaminantes (ALMEIDA NETO, 2011). Devido à sua não biodegradabilidade, esses íons podem se encontrar em organismos vivos, como peixes, e se perpetuarem na cadeia alimentar, impactando lugares distantes da fonte de poluição (AHMAD *et al.*, 2010).

Desta forma, na busca por uma maior adaptação das atividades industriais a essa cada vez mais rigorosa política ambiental, as indústrias se vêem na obrigação de aprimorar seus processos de purificação de efluentes, buscando cada vez mais procedimentos economicamente viáveis sem que deixem a desejar na eficiência de remoção dos contaminantes industriais (ALMEIDA NETO, 2011).

Dentre os efluentes que merecem atenção devido à presença de íons de metais pesados estão os provenientes do curtume, nome dado à indústria responsável pela

transformação de peles de animais em couros, através de um processo conhecido como curtimento, que consiste, segundo Oliveira (2017), na conversão de peles de animais em um material estável, resistente à decomposição, que recebe o nome de couro.

Tendo em vista que o cromo e o ferro destacam-se como os principais metais pesados encontrados nos efluentes aquosos do processo de curtimento (SAUER, 2006; JAHAN *et al.*, 2014; BENHADJI *et al.*, 2011), novas rotas de remoção desses contaminantes são de interesse para a sociedade. A adsorção mostra-se um fenômeno bastante útil em processos de purificação de efluentes industriais contendo metais pesados devido ao baixo custo e menor complexidade de operação. Dentre os materiais adsorventes, as argilas se destacam por serem materiais de baixo custo e grande disponibilidade. Sua capacidade adsortiva pode ainda ser aprimorada por meio de modificações químicas (ALMEIDA NETO, 2011). Desse modo, o presente trabalho busca fazer uma avaliação do desempenho de uma argila organofílica na remoção de tais metais em soluções aquosas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Argilas

Argilas são silicatos hidratados de alumínio, definidos de forma geral como os minerais que compõem a fração coloidal (partículas com diâmetro menor que 2 μm) que adquirem certa plasticidade quando misturadas com uma pequena quantidade de água, enquanto que endurece quando seca ou aquecidas no fogo. São compostas principalmente por dois grupamentos: tetraedros de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ e octaedros de alumínio (folha de gibbsita). (ZHOU *et al.*, 2016; ADEYEMO *et al.*, 2017).

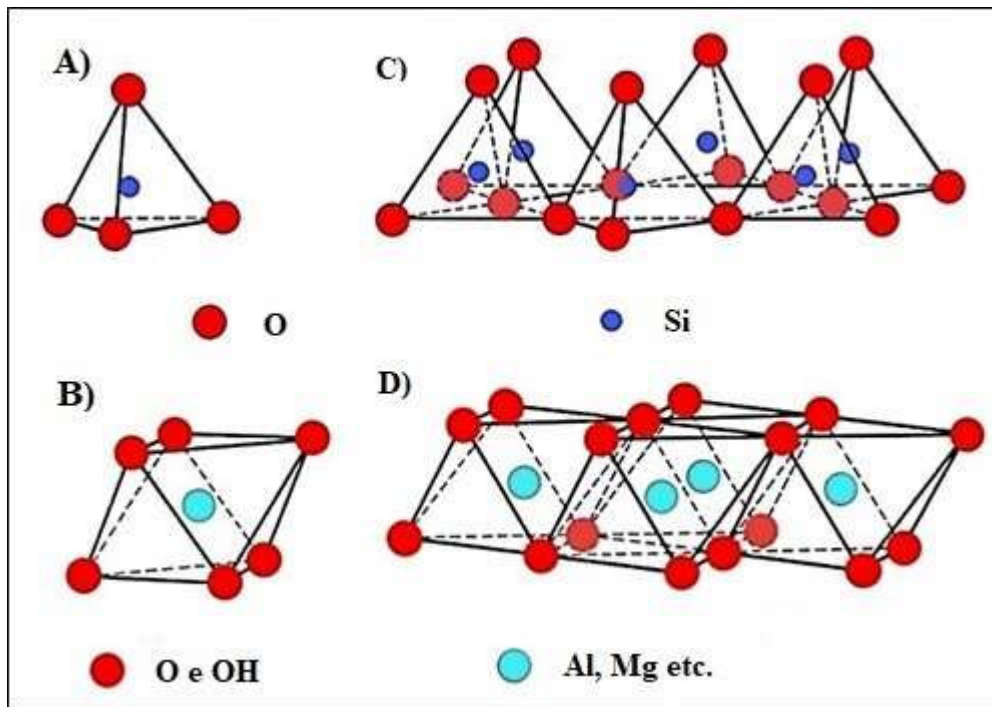
As argilas têm grande importância nas prospecções geológicas, na agricultura, na mecânica dos solos e em grande número de indústrias, como, por exemplo, metalúrgica, de petróleo, de borracha, de papel e de cerâmica. Esse material tem sido objeto de estudo aprofundado desde o último século, sendo considerados parâmetros como sua composição, estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos (SOUZA SANTOS, 1989).

Possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas *quasi* bidimensionais empilhadas, como um baralho de cartas, o que torna as argilas materiais com elevada área superficial. As lamelas têm pouco menos de 1 nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio. Cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica. Os diversos grupos de argilas são definidos de acordo com a forma com que as folhas tetraédricas e octaédricas se ligam. Caso uma folha tetraédrica esteja ligada a uma octaédrica, a lamela é classificada como 1:1 e caso apenas uma folha octaédrica esteja entre duas folhas tetraédricas, a lamela é classificada como 2:1 (VELDE, 1992 apud GAROFALO, 2011).

As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de óxido de silício com cantos compartilhados (Figura 1a), cada um compartilhando três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, resultando em uma folha com fórmula estrutural de (Si_2O_5) . Na folha de tetraedro, o cátion dominante é o Si^{4+} , mas o Al^{3+} o substitui frequentemente e os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , ocasionalmente. Já as folhas octaédricas são compostas principalmente por Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} e ocasionalmente por Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^+ , ligados a ânions O^{2-} e OH^- , em um arranjo octaédrico (SOUZA SANTOS, 1989).

Tanto os grupos tetraédricos como os grupos octaédricos ligam-se entre si para formar folhas hexagonais contínuas, sendo estas chamadas folhas tetraédricas (Figura 1c) e octaédricas (Figura 1d), respectivamente (SOUZA SANTOS, 1989).

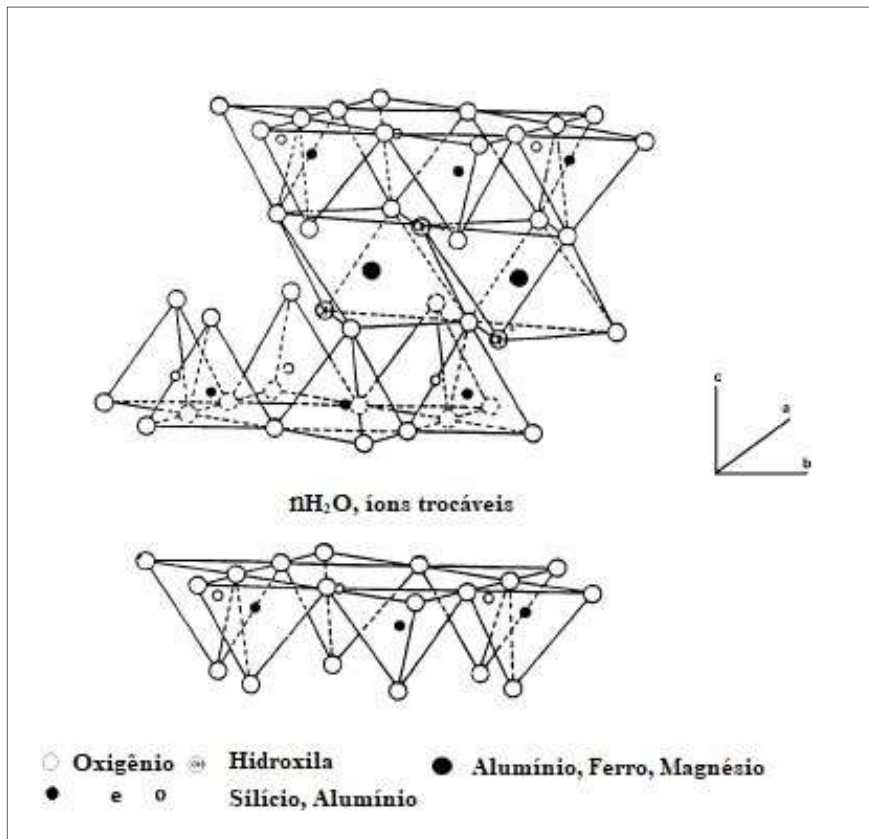
Figura 1 - Representação esquemática de uma folha tetraédrica (A) e de uma folha octaédrica (B).



Fonte: Mangoni *et al.* (2015)

A ligação entre as folhas cristalinas octaédricas e tetraédricas se dá por meio do compartilhamento dos átomos de oxigênio desta última com um octaedro Al-O/OH, conforme representado na Figura 2 (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2009).

Figura 2 - Representação esquemática de uma argila do tipo esmectita.



Fonte: Valenzuela-Díaz e Souza Santos (2001)

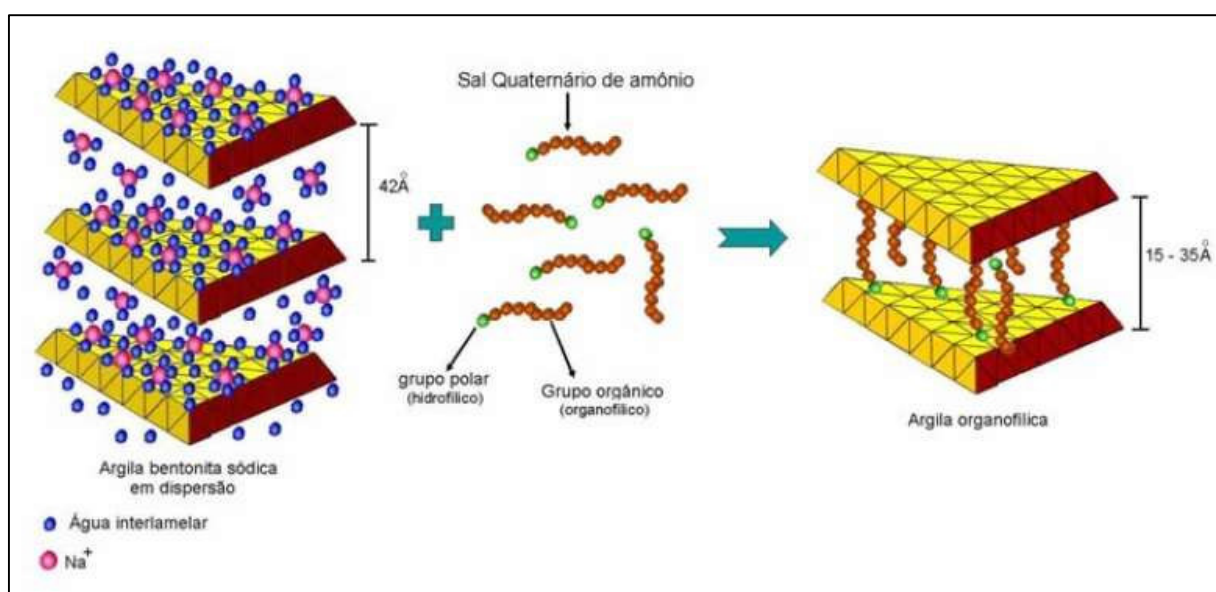
As argilas do grupo esmectita são compostas de lamelas 2:1, onde há substituições isomórficas variando em função do tipo de argila esmectita, a exemplo da substituição de Al^{3+} por Si^{4+} em folhas tetraédricas e de Mg^{2+} por Al^{3+} em folhas octaédricas. Devido a essas substituições as lamelas 2:1 possuem carga elétrica negativa, que é contrabalanceada pela presença de cátions na região interlamelar dessas argilas (VALENZUELA-DÍAZ e SOUZA SANTOS, 2001).

As argilas do grupo esmectita possuem uma alta capacidade de troca de cátions, especialmente os cátions localizados nas regiões interlamelares, tendo em vista que estes estão mais fracamente ligados às lamelas que os átomos das folhas estão ligados entre si. A capacidade de troca catiônica (CTC), que quantifica o número de cátions interlamelares trocáveis em um processo de modificação química sem que haja modificação na estrutura cristalina, se mostra uma propriedade importante no estudo de argilas, uma vez que esta troca é capaz de modificar suas propriedades físico-químicas, visando sua aplicação tecnológica (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2009).

2.2 Argilas Organofílicas

Tendo em vista a natureza hidrofílica das argilas, pode-se realizar o tratamento dessas com compostos orgânicos, de modo que uma extremidade da cadeia orgânica tenha afinidade com a superfície da argila e a outra seja compatível ou tenha afinidade com o meio apolar, conforme esquematizado na Figura 3 (SILVA e FERREIRA, 2008 apud STOFELA, 2014).

Figura 3 - Processo de organofilização de uma argila bentonita sódica com sal quaternário de amônio



Fonte: Stofela (2014)

Dessa forma, argilas organofílicas são híbridos que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas da argila ou adsorvida em sua superfície (PAIVA e MORALES, 2012). Tais argilas são obtidas através da troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente tensoativos quaternários de amônio, para assim adquirir um caráter hidrofóbico, sendo que usualmente substituem-se cátions Na⁺ presentes na argila pelos cátions orgânicos. Isso se deve ao fato do Na⁺ ser monovalente e a troca ser mais fácil que em cátions divalentes ou trivalentes (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2009; PAIVA e MORALES, 2012).

Esse tipo de material tem sido usado em várias aplicações, como adsorção, controle de agentes reológicos, tintas, graxas, cosméticos, fluidos de perfuração de poços de petróleo, nanocompósitos de polímeros etc (SOUZA SANTOS, 1989; BEALL

e GOSS, 2004; RAMOS VIANNA *et al.*, 2004; XI *et al.*, 2005; ARAÚJO *et al.*, 2005; PAIVA *et al.*, 2008 apud PAIVA e MORALES, 2012).

2.3 Metais Pesados

Ao abordar os nomes que são comumente usados para dividir os metais em grupos específicos, Duffus (2002) chama a atenção para a imprecisão e a arbitrariedade com as quais tais termos são usados. Segundo o autor, o termo “metal pesado” é frequentemente associado a metais de alta toxicidade e massa específica. Esses parâmetros se mostram insuficientes para distinguir uma classe metálica uma vez que a densidade pouco contribui para a predição de seus efeitos biológicos, especialmente porque na maioria dos casos a forma elementar dos metais não é a espécie reativa responsável pelos efeitos negativos em organismos vivos. De acordo com os valores de referência apresentados por Duffus (2002), um metal pesado possui massa específica maior ou igual a valores que variam de 3,5 a 7 g/cm³, a depender do autor que os define.

Duffus (2002) cita ainda outros parâmetros propostos que podem ser utilizados, visando superar a inconsistência da classificação por meio da massa específica. Um dos parâmetros baseia-se na massa atômica. Entre valores de referência citados pelo autor, estão os elementos que possuem massa atômica superior à do sódio (massa atômica superior a 23), o que também se mostra inconsistente já que resultaria na afirmação absurda de que o magnésio é um metal pesado. Pode-se ainda usar valores acima de 40, começando pelo escândio. Outro parâmetro utilizado leva em consideração o número atômico, definindo como metal pesado os elementos com número atômico acima de 20.

Quanto à sua toxicidade, diferentes autores têm apontados diversos males causados por metais pesados em seres humanos, tais como malformações fetais, câncer, danos nos rins e aborto (ZHANG *et al.*, 2016). Kozlowski *et al.* (2009) afirmaram ainda que uma desregulação na concentração de íons metálicos como cobre, ferro e zinco no organismo, contribui para a evolução de doenças neurodegenerativas tais como as doenças de Alzheimer e de Parkinson, por conta de sua alta capacidade oxirredutora.

2.4 Indústria do couro

A indústria processadora de couro configura-se como segmento empresarial com importante função no desenvolvimento econômico do país, movimentando anualmente cerca de US\$ 4 bilhões. Esse número pode ser atribuído ao fato de que o Brasil possui o maior rebanho bovino comercial do mundo e figura entre os cinco grandes produtores globais de couro. Tal setor possui cerca de 310 plantas curtidoras, 2.800 indústrias de componentes para couro e calçados e 120 fábricas de máquinas e equipamentos. (PACHECO e FERRARI, 2015).

O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratada na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros (PACHECO e FERRARI, 2015). O processo de curtimento do couro requer vários processos mecânicos e químicos de tratamento que, em condições de baixa eficiência, resultam em grande quantidade de efluentes (30 a 35 litros por quilograma de material cru processado). Tais efluentes podem conter contaminantes orgânicos, como os taninos, e inorgânicos, como metais pesados (GODECKE *et al.*, 2012).

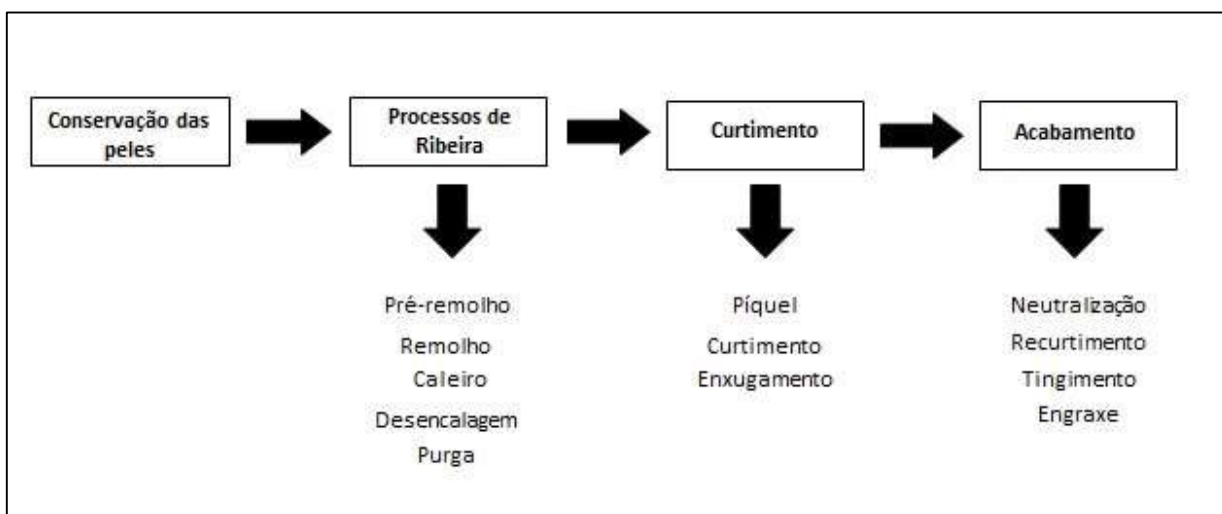
Pode-se dividir as operações de processamento industrial do couro, a partir do couro cru, em quatro estágios: conservação, ribeira, curtimento e acabamento. Inicialmente as peles são empilhadas intercalando-se camadas de sal entre elas, podendo-se antes fazer a imersão das peles em salmoura antes do empilhamento das mesmas. Tal operação visa evitar a decomposição das peles, promovendo a sua desidratação, impossibilitando o desenvolvimento de bactérias e a ação enzimática (GODECKE *et al.*, 2012; PACHECO, 2005; SAUER, 2006).

Os processos de ribeira são divididos em pré-remolho, que consiste na imersão da pele em água visando a retirada do excesso de sal que recobre a pele, além da reposição de parte da água perdida durante sua conservação; remolho que objetiva a reposição da água das peles, eliminando impurezas aderidas aos pelos, bem como extrair proteínas e materiais interfibrilares; calcieiro, onde há a remoção química dos pelos por meio da adição de cal e sulfetos; desencalagem onde ocorre a remoção de substâncias alcalinas e purga que é um processo de limpeza da estrutura fibrosa por ação enzimática. As enzimas, geralmente proteolíticas, destroem materiais queratinosos degradados, gorduras, bulbos pilosos e outros (SAUER, 2006; DOMINGUES NETO, 2019).

Os processos de curtimento consistem em píquel, que tem como objetivo preparar as fibras colágenas para penetração dos agentes curtentes, por meio do uso de cloreto de

sódio, ácido sulfúrico e 60 a 100% de águas, em relação à massa de peles do processo; curtimento, onde as peles são convertidas em couro pela adição de curtentes orgânicos, como os taninos vegetais, aldeídos e parafinas sulfocloradas, ou curtentes inorgânicos, como sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro, e enxugamento que visa remover o excesso de água dos couros. Por fim, a etapa do acabamento consiste em neutralização, onde se elimina ácidos livres utilizando sais de ácidos fracos (bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e bórax), agentes complexantes (polifosfatos, acetatos, formiatos) ou sais de tanino sintético (na forma de sais de amônio ou de sódio); recurtimento, que visa completar a etapa do curtimento; tingimento, que visa dar coloração ao couro por meio do uso de corantes, e engraxe, que tem como objetivo a aglutinação das fibras do couro durante a secagem, por meio da adição de óleos de origem animal, vegetal ou mineração (SAUER, 2006). As etapas do processo de curtimento do couro encontram-se representadas na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma do processo de curtimento do couro



Fonte: Adaptado de Suresh *et al.* (2001)

2.5 Geração de efluente

No efluente gerado no processo de produção do couro é possível encontrar uma grande variedade de compostos, tais como sais, bases e ácidos inorgânicos, tensoativos, aminas, proteínas, aminoácidos, álcoois, ácidos carboxílicos, ácidos graxos, lipídios, enzimas, polímeros, solventes orgânicos, compostos aromáticos, metais como Cr^{3+} , Mn^{2+} ,

Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} , pigmentos e uma série de outros compostos, em menor concentração (SAUER, 2006).

Dentre os metais pesados provenientes do curtimento inorgânico, os encontrados em maior concentração são, segundo Sauer (2006), Jahan *et al.* (2014); Benhadji *et al.* (2011), o cromo e o ferro. Destaque especial deve ser dado ao cromo, devido ao seu maior potencial poluidor. Tal metal ocorre em dois estados de oxidação na natureza, Cr (III) e Cr (VI). No caso do resíduo de curtume, há presença apenas do Cr (III), porém há a possibilidade de ocorrência da oxidação deste a Cr (VI) (DOMINGUES NETO, 2019). O Cr (VI) apresenta uma alta solubilidade em água, sendo considerado 500-1000 vezes mais tóxico que o Cr (III). É largamente presente em efluentes da mineração, metalurgia, indústrias químicas e outras indústrias. Em caso de um descarte sem um adequado tratamento, pode representar um sério risco para a saúde pública por ser um agente carcinogênico (KARNJANAKOM e MANEECHAKR, 2019).

Apesar de ser essencial para a vida humana, altas concentrações de ferro no organismo podem causar problemas à saúde. O descarte indevido deste metal no meio ambiente pode trazer um gosto e um odor desagradável à água, além de bloquear o encanamento de indústrias devido à precipitação do hidróxido de ferro, o que alerta para a importância da diminuição da concentração dos íons de ferro no resíduo de curtume (RADNIA *et al.*, 2012).

2.6 Adsorção

Adsorção é o nome dado a uma operação de transferência de massa que consiste na habilidade apresentada por certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos. Uma vez que a adsorção é classificada como um fenômeno de superfície, quanto maior for a superfície externa desse sólido mais favorável será a adsorção. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato, enquanto que a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é chamada de adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimissorção). A adsorção física ocorre devido a forças de van der Waals, sendo, portanto, fracas interações eletrostáticas entre moléculas. Diferentemente, a adsorção química consiste em uma troca

ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em suma, as principais diferenças entre fisissorção e quimissorção são (ROUQUEROL *et al.*, 1999):

- A fisissorção é geralmente um fenômeno com grau de especificidade relativamente baixo, já que a quimissorção é dependente da reatividade do adsorvente com o adsorvato.
- Moléculas adsorvidas quimicamente estão aderidas aos sítios ativos da superfície, estando necessariamente confinada em uma única camada. Em altas pressões relativas, a fisissorção geralmente resulta na formação de várias camadas.
- Uma molécula adsorvida fisicamente mantém sua identidade, retornando à fase fluida em sua forma original na dessorção. Na adsorção química a molécula passa por uma reação química, perdendo sua identidade e não pode ser recuperada por dessorção.
- A energia da adsorção química é da mesma ordem de magnitude que a energia do calor de reação correspondente. A adsorção física é sempre exotérmica, mas a energia correspondente geralmente não é muito maior que a energia de condensação do adsorvato. Porém, essa energia é aumentada quando a fisissorção ocorre em um adsorvente com poros estreitos.
- A adsorção química está geralmente associada a uma energia de ativação, e em baixas temperaturas o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Por ser uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, vários fatores influenciam o processo de adsorção, tais como (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- Propriedades do adsorvente: A intensidade da adsorção é dependente de fatores como a área superficial específica, porosidade, volume específico de poros,

distribuição do tamanho de poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente.

- Propriedades do adsorvato: Características do adsorvato influenciam a adsorção, são o tamanho da espécie, quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular, e a polaridade, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade.
- Temperatura: Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato.
- pH e potencial de carga zero (PCZ): O efeito do pH sobre a adsorção se dá pelo fato deste ser capaz de determinar o grau de distribuição das espécies químicas. Pode-se ainda realizar o controle da carga elétrica por meio do valor de pH no qual a carga líquida do adsorvente é nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{zpc}).

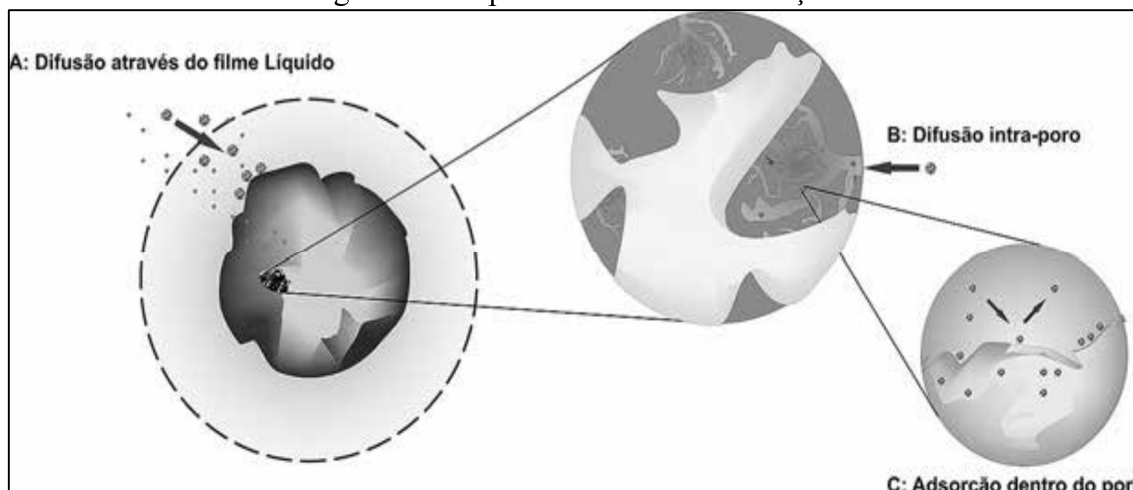
2.7 Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é a taxa de remoção do adsorvato com relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes da fase fluida para o interior da partícula do adsorvente. A cinética de adsorção pode ser conduzida por três etapas (Figura 5), entre elas (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- A. Difusão externa: transferência de massa da fase fluida para a região da interface.
- B. Difusão no poro: ocorre por meio da difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- C. Difusão na superfície: difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Portanto, o processo de adsorção não ocorre em uma etapa elementar, mas sim em uma série de etapas, sendo desta forma, um processo complexo (CARONI, 2009).

Figura 5 – Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento *et al.* (2014)

Dependendo do mecanismo de adsorção, diferentes modelos matemáticos podem ser usados para descrever a cinética de adsorção. Entre eles, os principais são os modelos de pseudoprimeira ordem (modelo de Lagergren) e o de pseudosegunda ordem (modelo de Ho).

2.7.1 MODELO DE PSEUDOPRIMEIRA ORDEM

Esse modelo foi proposto por Lagergren em 1898, sendo um dos primeiros modelos matemáticos a descrever a adsorção líquido-sólido. É capaz de descrever a cinética de adsorção de um processo satisfatoriamente, na maioria dos casos, quando a etapa da taxa de adsorção precede a difusão superficial. Sendo assim, esse modelo é ineficaz em representar os dados em períodos extensos de adsorção, sendo geralmente aplicado na fase inicial desse processo (CARONI, 2009). É representado matematicamente pela equação (1):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1)$$

onde: q e q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t e no tempo de equilíbrio, respectivamente (mg/g) e k_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Integrando a equação (1) com os limites de $t=0$ a $t=t$ e $q=0$ a $q=q$, obtém-se a equação (5), que é a forma linearizada do modelo de pseudoprimeira ordem:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

2.7.2 MODELO DE PSEUDOSEGUNDA ORDEM

O modelo de pseudosegunda ordem foi desenvolvido por Ho *et al.* (1996) e esse modelo, diferentemente do desenvolvido por Lagergren, prenuncia o comportamento cinético em toda extensão do processo de adsorção e considera a reação da quimissorção como sendo a etapa determinante da taxa de adsorção (CARONI, 2009). É representado matematicamente pela equação (3):

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (3)$$

onde: k_2 é a constante cinética de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a equação (3) com os limites de $t=0$ a $t=t$ e $q=0$ a $q=q$, obtém-se a equação (4):

$$\frac{t}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

Linearizando a equação (4), obtemos a equação (5):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

2.8 Isotermas de adsorção

Para um entendimento do processo de adsorção é necessário conhecer os dados de equilíbrio. Tais dados são obtidos na forma de isotermas de adsorção e informam acerca do equilíbrio de adsorção e de seus fundamentos. A forma das isotermas é uma importante

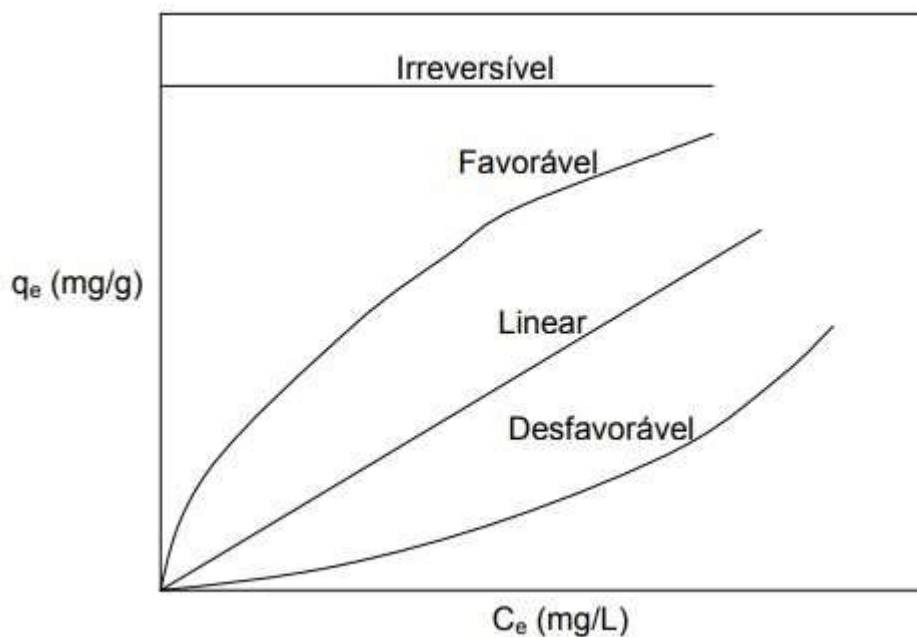
ferramenta experimental para a classificação do tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente (SOUZA, 2013).

Segundo Ungwu e Igbokwe (2019), uma equação de isoterma de adsorção é uma relação entre a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato em temperatura constante.

A Figura 6 mostra algumas classificações decorrentes do formato das isotermas. São estas (ALVES, 2007):

- a) Isoterma linear: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- b) Isoterma favorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- c) Isoterma irreversível: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- d) Isoterma desfavorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

Figura 6 – Classificação de isotermas quanto ao formato



Fonte: Alves (2007)

Diversos modelos matemáticos de isothermas são propostos objetivando o entendimento dos mecanismos envolvidos na adsorção. Entre eles, os mais recorrentes são o modelo de Langmuir e o de Freundlich.

2.8.1 MODELO DE LANGMUIR

É um dos modelos matemáticos mais utilizados na representação de processos adsorptivos. Tal equação assume como pressupostos (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- A existência de um número definido de sítios;
- A equivalência de energia dos sítios do adsorvente;
- A não interação entre as moléculas adsorvidas;
- A ocorrência da adsorção em uma monocamada;
- Considera-se uma superfície homogênea e composta por apenas um tipo de sítio.

A equação 6 representa a isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Em que:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹);

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

A Equação 6 é frequentemente rearranjada para a forma linear, de modo que seus parâmetros q_{max} e K_L sejam determinado. Tal forma está representada na Equação 7:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (7)$$

Um parâmetro que pode ser útil na análise da adsorção pelo modelo de Langmuir é o chamado fator de separação (R_L). O valor de R_L é representado por (SILVA, 2018):

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (7)$$

A adsorção é dita não favorável quando $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$ e irreversível quando $R_L = 0$ (SILVA, 2018).

2.8.2 MODELO DE FREUNDLICH

A expressão do modelo de Freundlich é uma equação exponencial empírica que considera energias superficiais heterogêneas. Tal modelo descreve um processo reversível de adsorção, não ficando restrita à formação de uma monocamada (SILVA, 2018). Levando em consideração o pressuposto da formação de multicamadas, pode-se constatar que o modelo de Freundlich não prevê a saturação da superfície do adsorvente, sugerindo que o valor de q aumenta à medida que C_e aumenta. Analisando o processo de adsorção notamos que isto é fisicamente impossível, o que nos leva a concluir que este modelo não se adequa bem a dados experimentais que possuem elevados valores de C_e (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Uma adsorção é dita favorável quando apresenta um valor de N entre 1 e 10. Quanto maior o valor de N , e conseqüentemente quanto menor o valor de $1/N$, mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Quando $N=1$, a adsorção é tida como linear, o que indica que as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Por fim, quando N for menor que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade com o solvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Pode ser representado matematicamente por:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{N}} \quad (8)$$

A Equação 8 pode ser linearizada tomando a forma da Equação 9:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{N} \log C_e \quad (9)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg/g);

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg/L);

1/N: constante relacionada à intensidade de adsorção;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L.mg/g).

2.10 Termodinâmica de adsorção

O estudo da Termodinâmica de adsorção permite o cálculo das grandezas termodinâmicas ΔH , ΔS e ΔG . Tais grandezas podem indicar a natureza endotérmica ou exotérmica do processo de adsorção, além de permitir identificar a espontaneidade desse processo. Os parâmetros termodinâmicos mais amplamente explorados são: constante de equilíbrio (K_e), variação da energia de Gibbs (ΔG), variação da entalpia (ΔH) e variação da entropia (ΔS). Tais parâmetros encontram-se relacionados através da equação linearizada de Van't Hoff (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$\ln K_e = \frac{-\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

Por meio de um gráfico $\ln K_e$ versus T^{-1} , que possui comportamento linear, pode-se estimar os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS , que são os respectivos coeficientes angular e linear da equação de van't Hoff (10). Porém, é possível que o gráfico $\ln K_e$ versus T^{-1} , não assuma um comportamento linear, mas de uma equação polinomial de segunda ordem. Nesse caso, pode-se escrever a equação de Van't Hoff da seguinte forma (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$\ln K_e = A + BT^{-1} + C(T^{-1})^2 \quad (11)$$

$$\frac{\partial(\ln K_e)}{\partial(T^{-1})} = B + 2CT^{-1} \quad (12)$$

$$\frac{\partial(\ln K_e)}{\partial(T^{-1})} = \frac{-\Delta H}{R} \quad (13)$$

Onde A, B e C são os coeficientes de regressão polinomial. Quando obtidos os valores de ΔH e ΔS , é possível o cálculo de ΔG por meio das Equação (14):

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (14)$$

Onde R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol).

E finalmente, é possível calcular ΔS por meio da Equação (15):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

Valores negativos de ΔH indicam um processo exotérmico (libera energia), enquanto que valores positivos de ΔH correspondem a processos endotérmicos (absorve energia). Quanto ao ΔG , valores negativos indicam que o processo é espontâneo e que o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente. Já valores negativos de ΔS sugerem a diminuição da “desordem” sólido-líquido durante a adsorção devido às interações entre o adsorvente e o adsorvato (LUCENA, 2014).

3. REVISÃO DA LITERATURA

A industrialização, apesar de trazer vários produtos que auxiliam na promoção do bem-estar das pessoas, também traz consigo impactos ambientais decorrentes da má administração dos resíduos produzidos pelas indústrias. Dentre os tipos de contaminação causados pela atividade industrial e com capacidade de comprometer a saúde humana, destaca-se a contaminação da água por metais pesados, devido à toxicidade atribuída a estes. Tais fatos aliados ao desenvolvimento de uma política ambiental cada vez mais rígida, fomenta a busca por métodos de purificação de resíduos aquosos contendo metais pesados, sendo este um assunto recorrente em pesquisas científicas. Vários autores investigaram o uso do fenômeno da adsorção na remoção desses contaminantes, avaliando a eficiência de diferentes tipos de materiais.

Carvalho (2012) avaliou a remoção de Fe (II) presente em solução por adsorção na macrófita aquática *Eichhornia crassipes* (conhecida como baronesa). Para isso, foram estudados como adsorvente o caule e a folha do aguapé. Avaliações cinéticas e de equilíbrio foram realizadas. Notou-se, no estudo cinético, que a adsorção do Fe (II) alcança o equilíbrio de forma bem rápida, logo nos primeiros minutos, o que foi atribuído pela autora, ao grande volume de macroporos nesses adsorventes. No tocante aos modelos cinéticos, foram testados os de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o de difusão intraparticular, tendo este último o melhor ajuste. Os modelos de Henry,

Langmuir e Freundlich foram utilizados para os ajustes dos dados de equilíbrio, tendo o modelo de Langmuir os melhores ajustes para ambos os adsorventes. De acordo com este modelo, a capacidade máxima de adsorção da folha apresentou um valor mais elevado ($q_{\max}=8,16$ mg/g) que a capacidade máxima de adsorção do caule ($q_{\max}=3,14$ mg/g).

Attia *et al.* (2009) utilizaram como adsorvente carvão ativado produzido a partir de sementes de oliva e tratado quimicamente com ácido sulfúrico, para a remoção de Cr (VI) de soluções aquosas nas concentrações de 4 a 50 mg/L. Foi feito um estudo do efeito do pH na capacidade de adsorção, numa faixa de pH de 1,5 a 10, constatando-se que a adsorção é máxima em 1,5 e decai à medida que o pH cresce. Os autores atribuem tal comportamento à alta concentração de íons H^+ , presentes em baixos pH's, e que ficam adsorvidos na superfície do carvão, resultando numa forte atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e os íons cromatos. O menor grau de adsorção de Cr (VI) em valores de pH maiores que 6 se dá pela competição entre os ânions CrO_4^{2-} e OH^- para ocupar os sítios ativos do adsorvente, onde OH^- predomina. Além disso, constatou-se que a isoterma de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de Langmuir (tendo a capacidade máxima de adsorção igual a 71 mg/g) e que a cinética de adsorção obteve melhor ajuste ao modelo de pseudoprimeira ordem.

Radnia *et al.* (2012) investigaram o desempenho da quitosana na remoção de Fe (II) em solução aquosa. O efeito da dosagem do adsorvente, do pH na capacidade de adsorção, da concentração inicial e da temperatura foram medidos, além de serem feitos estudos de isotermas e cinética de adsorção. No teste de efeito de pH usou-se uma faixa de pH de 3 a 5, de modo a evitar a precipitação de hidróxido. O autor atribui tal comportamento ao fato de que, em baixos valores de pH, os grupos amino nas moléculas de quitosana estarem protonadas. Desta forma, um aumento no pH leva a menos competição entre os prótons e os íons metálicos pelos sítios ativos do adsorvente, e consequentemente em um aumento na capacidade de adsorção. Os dados experimentais obtidos foram analisados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, se ajustando melhor a esse último. Os dados cinéticos foram analisados em modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. Obteve-se um melhor ajuste na forma não linear do modelo de pseudoprimeira ordem.

Aydin e Aksoy (2009) avaliaram a adsorção de Cr (VI) em quitosana, investigando parâmetros como efeito do pH, efeito da concentração inicial, efeito da dose de adsorvente, estudo termodinâmico, isotermas e cinética de adsorção. Os dados obtidos

foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir e o modelo cinético de pseudossegunda ordem exibiu a maior correlação com os dados. O estudo termodinâmico revelou a viabilidade, espontaneidade e o caráter exotérmico da adsorção.

Domingues Neto (2019) testou a viabilidade do uso de argila organofílica na remoção de Cr (VI) do meio aquoso. Os testes de adsorção mostraram que a remoção foi máxima em pH 2. Tal remoção diminui à medida que o pH aumenta. Esse fenômeno foi atribuído pelo autor ao fato da superfície do adsorvente estar positivamente carregada atraindo os ânions de cromo. Além disso, o autor também levanta a hipótese de que, em pH alcalino, a adsorção não foi eficiente devido à presença de SiO₂ na estrutura da argila. Em pH alcalino a estrutura do Si fica amorfa, o que interfere no processo de adsorção.

Neste trabalho, será investigado o desempenho da argila organofílica na remoção de Cr (VI) e Fe (II), principais íons metálicos encontrados no resíduo de curtume, de modo a verificar a aplicabilidade da argila para a adsorção dos íons em uma amostra real ou hipotética.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho da argila organofílica na remoção dos metais pesados Cr (VI) e Fe (II) presentes em soluções aquosas.

4.2 Objetivos específicos

- Preparar o adsorvente por meio da modificação química da argila *in natura* com CTAB;
- Caracterizar físico-quimicamente os adsorventes utilizados (argila *in natura* e argila organofílica);
- Investigar o efeito da variação de pH na adsorção de Cr (VI) e Fe (II);
- Avaliar os ajustes de modelos cinéticos em relação aos dados experimentais;
- Avaliar os ajustes das isotermas, determinando-se os parâmetros presentes nos modelos testados (Langmuir e Freundlich);

5 PARTE EXPERIMENTAL

Esse trabalho foi realizado, em grande parte, no Laboratório de Química de Interfaces e Materiais (LIM), localizado na Universidade Federal do Maranhão (UFMA). As análises de Infravermelho e de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas na Central Analítica e na Central Analítica de Materiais, respectivamente, localizados na mesma instituição.

5.1. Materiais e Métodos

A amostra de argila utilizada neste trabalho foi coletada no município de Governador Edson Lobão pertencente ao Estado do Maranhão (Latitude = 05° 46' 42'' e Longitude = 47° 21' 30'') (FIGUEREDO, 2010). Para a preparação das soluções de metais utilizadas nesse estudo, foram preparadas soluções padrão de $K_2Cr_2O_7$ (ISO FAR) e de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (ISO FAR) a 1000 ppm, por meio da diluição das mesmas em água destilada. Para o tratamento sódico da argila *in natura* foi usado Carbonato de Sódio (ISO FAR). Para a obtenção de argila organofílica foi usado o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) (ISO FAR). Para a determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foram usados os seguintes reagentes da marca ISO FAR: Trietanolamina, Cloreto de Bário, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, NH_4OH , NH_4Cl e Na_2EDTA . Para a complexação do Cr (VI) e do Fe (II) foram usados 1,5-Difenilcarbazida e 1,10-Fenantrolina, respectivamente, ambos da marca ALPHATEC. Todos os reagentes utilizados foram de qualidade PA.

5.2 Preparação do adsorvente

Inicialmente o material passou por um processo de lavagem com água destilada, visando a retirada de impurezas solúveis, secagem em estufa por 24 horas a 110°C e maceração com as ferramentas adequadas. Em seguida o material foi peneirado, visando obter a faixa granulométrica desejada ($x < 75 \mu m$).

No tratamento sódico foi utilizada uma solução de Na_2CO_3 25% m/v em 200 mL de água deionizada para 50 g de argila *in natura* (AN). A reação se processou sob agitação constante durante 3 horas a uma temperatura de 45°C. Decorrido o tempo de contato, a mistura foi filtrada a vácuo e a argila homoiônica seca em estufa por 24 horas a uma

temperatura de 100°C, sendo macerada e peneirada ($x < 75 \mu\text{m}$) após o processo de secagem.

A capacidade de troca de cátions (CTC) de argilas representa a quantidade de cátions permutáveis presentes na superfície do material. Foi empregada a técnica do cloreto de bário tamponado pela trietanolamina-BaCl₂-TEA. 1 g de argila foi pesada e transferida para um erlenmeyer, em seguida foi adicionado 40 mL de solução tampão 1:1 (BaCl₂: TEA). A mistura permaneceu sob agitação constante durante 16 horas. A seguir a amostra foi lavada e centrifugada, descartando-se o sobrenadante. Em seguida adicionou-se 20 mL de solução MgSO₄ · 7 H₂O 0,025 mol/L. A mistura foi agitada por 2 horas e a 5 mL do extrato final foi adicionada 0,5 mL da solução tampão NH₄OH/NH₄Cl, pH 10, com 2 gotas do indicador negro de eriocromo T. Então a solução final foi titulada com Na₂EDTA 0,01 mol/L até o ponto de viragem de violeta para azul. O mesmo procedimento foi feito para o branco. Para o cálculo da CTC, foi utilizada a Equação (1):

$$CTC = 8. (Vb - Va) \frac{meq}{100g} \quad (16)$$

Onde Vb representa o volume gasto de Na₂EDTA gasto para titulação do branco, Va representa o volume de Na₂EDTA gasto para titulação da amostra.

O tratamento com o sal quaternário Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) foi realizado com a argila homoiônica sódica e a concentração de sal utilizada foi equivalente à CTC do material. A mistura permaneceu sob agitação constante, com temperatura ambiente durante 3 horas. Decorrido o tempo de contato, a mistura foi filtrada a vácuo e a argila organofílica seca em estufa a 105 °C durante 24 horas. O cálculo da massa de CTAB a ser utilizada será feito segundo a Equação (2):

$$msal = ma.CTC.f.Msal \quad (17)$$

Onde $msal$ representa a massa em gramas de CTAB a ser utilizada na modificação da argila, ma representa a massa em gramas da argila a ser modificada, CTC representa a Capacidade de Troca de Cátions da argila, f é o fator correspondente à CTC e $Msal$ representa a massa molecular do sal.

5.3 Métodos

5.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.3.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho tem como objetivo a análise da absorção de radiação na região do infravermelho, que inclui radiação com comprimentos de ondas entre 2,5 μm e 25 μm . Tendo cada tipo de ligação química a sua própria frequência natural de vibração, cada grupo funcional absorverá as frequências de radiação no infravermelho correspondentes às frequências vibracionais naturais do grupo em questão (PAVIA *et.al.*, 2010). Desta forma, a partir dos valores do espectrograma de radiação infravermelha é possível identificar os grupos funcionais presentes no adsorvente (RYCZKOWSKI, 2001 apud SANTOS, 2010).

As amostras foram analisadas utilizando-se a técnica de pastilha de KBr em comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , usando um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, com transformada de Fourier para identificação e caracterização de grupos funcionais presentes na amostra.

5.3.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios X é uma técnica utilizada na determinação mineralógica dos materiais e se baseia nos fenômenos físicos da difração e da interferência de raios X incidindo sobre uma rede cristalina, o que faz com que haja uma interação entre esses raios e os elétrons dos elementos químicos presentes na amostra. A partir desses fenômenos, é possível identificar as fases presentes no material investigado (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para essa análise, foi utilizado um equipamento da marca Bruker, modelo D8 ADVANCE, com radiação $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), produzida por tubo de cobre, monitorando os ângulos de difração 2θ , tamanho do passo 0,02 graus de 1,5 a 30°, tempo de acumulação do sinal de 1 segundo, voltagem 40 kV e corrente de 30 mA sobre uma amostra na forma de pó.

5.3.1.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é um parâmetro que indica o valor do pH no qual o material apresenta carga elétrica nula em sua superfície, sendo esse valor de pH denominado pH_{zpc} . Sendo assim, um pH superior ao pH_{zpc} fará a superfície desse material ficar carregada negativamente, enquanto que um pH inferior ao pH_{zpc} resultará numa carga superficial positivamente carregada. Esse parâmetro é importante pelo fato de permitir prever a carga da superfície do adsorvente de acordo com seu pH e assim avaliar se, dependendo da carga elétrica do adsorvato, a adsorção será eficiente ou não (DEOLIN *et al.*, 2013).

Para obtenção do pH_{zpc} dos adsorventes, foi adotada a metodologia descrita por Deolin *et al.* (2013), em que 20 mg do adsorvente é adicionado em 20 mL de solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, variando o pH da solução de 2 a 12, ajustados com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As amostras são submetidas a uma agitação de 120 rpm por 24 horas a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo em seguida centrifugadas, para separar a fase líquida da sólida. Por fim, o pH final dessas soluções é medido em um pHmetro da marca QUIMIS. A diferença entre o pH inicial e o final foi calculada ($\Delta pH = pH_i - pH_f$), para a construção de um gráfico ΔpH em função de pH_i . O pH_{zpc} é o ponto correspondente a $\Delta pH = 0$ neste gráfico.

5.3.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada e em duplicata, por meio da adição de 20 mL de solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ ou $FeSO_4$ em argila *in natura* (AN) ou organofílica (AO). Tais soluções foram colocadas em uma mesa agitadora Shaker Luca-222 e agitadas a 120 rpm. Depois de retiradas da mesa agitadora, as soluções foram centrifugadas, tendo os valores das concentrações finais dos metais determinados por meio de uma análise em um espectrofotômetro KASUAKI, complexando-se o Cr (VI) com 1,5-Difenilcarbazida e o Fe (II) com 1,10-Fenantrolina, de acordo com o Standard Methods (AWWA, 1995). As quantidades adsorvidas por grama de adsorvente foram obtidas pela equação:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (18)$$

Sendo que: q é a quantidade de adsorvato removida (mg/g); C_0 e C são as concentrações iniciais e finais de adsorvato na fase fluida (ppm); V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

5.3.2.1 Efeito do pH

Foram realizados ensaios de adsorção variando o pH inicial das soluções de metais para verificar o efeito deste parâmetro na adsorção e determinar o pH ótimo de adsorção para cada metal, a fim de ser utilizado nos demais testes. Amostras de 0,1 g de AN e AO foram misturadas com soluções contendo Cr (VI) a 10 ppm e Fe (II) a 50 ppm, variando-se o pH de 2 a 6 preparando-se soluções tampão contendo H_3PO_4 com KH_2PO_4 e NH_4OH com NH_4Cl . Após 24 horas de agitação, as soluções foram centrifugadas para determinação da concentração final dos metais presentes no sobrenadante por espectrofotometria na região do visível.

5.3.2.2 Cinética de adsorção

Por meio desses ensaios, determinou-se o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção seja atingido, sendo este tempo usado nos testes isotérmicos. Para isso misturou-se 0,1 g de AN com 20 mL de Cr (VI) 10 ppm e Fe (II) 50 ppm nos intervalos de 1 a 90 minutos, sob agitação de 120 rpm e 25 °C. Esses estudos foram realizados em pH ótimo, obtido no teste de Efeito de pH. Após a construção dos gráficos relacionando a quantidade de íons metálicos adsorvidos (q) em função do tempo (t), as curvas de adsorção foram adequadas aos modelos de Pseudoprimeira ordem e Pseudo segunda ordem.

5.3.2.3 Isotermas de adsorção

Nos estudos isotérmicos, adicionou-se 0,1 g de AO em 20 mL de Cr (VI) e Fe (II), sob concentrações variadas de 1 a 500 ppm e sob temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Foram utilizados como pH das soluções, os pH's ótimos encontrados nos testes de efeito do pH,

e como tempos de contato, aqueles em que o equilíbrio foi atingido nos testes cinéticos. Após a determinação das quantidades adsorvidas as isotermas foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich.

5.3.2.4 Adsorção Competitiva

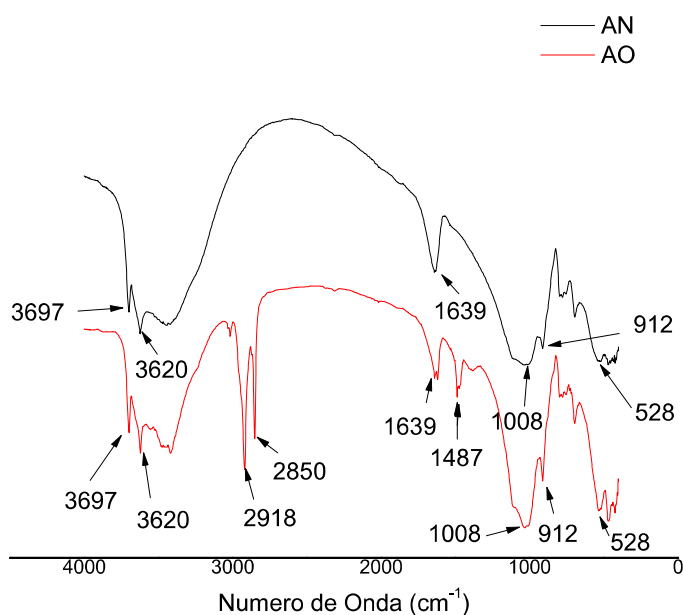
Mistura-se 0,1 g de AO com 20 mL de uma solução mista de Cr (VI) e Fe (II) (10 mL de cada solução, 50 ppm ambas) sob os valores de pH's ótimos para Cr (VI) e Fe (II). Após 40 minutos de contato a 30 °C e 120 rpm, os adsorventes são centrifugados e a concentração final dos íons determinada por espectrofotometria.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A Figura 1 mostra o espectro na região do infravermelho para a AN e a AO, destacando as principais frequências vibracionais desse espectro.

Figura 7 – Espectro Infravermelho para a argila *in natura* (AN) e argila organofílica (AO)



Fonte: Próprio Autor (2021)

Em ambos os espectros foi possível observar as bandas de absorção referentes ao estiramento assimétrico Si-O em 1008 cm⁻¹, ao estiramento simétrico Si-O em 528 cm⁻¹ e à vibração de deformação angular de Al-OH em 912 cm⁻¹ (DOS SANTOS *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2003). À região de 3700-3400 cm⁻¹ é atribuída a deformação axial simétrica e assimétrica de OH, enquanto que o pico 1639 cm⁻¹ é referente à deformação angular de H₂O adsorvida nas lamelas do material (ZHANG *et al.*, 2003).

É possível identificar algumas vibrações no espectro da AO que estão ausentes na AN, podendo-se atribuir o aparecimento de tais picos ao processo de organofilização. Essas diferenças ocorrem nos picos 2918 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ e 1487 cm⁻¹ que correspondem respectivamente às vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH₂, às vibrações de estiramento simétrico do grupo CH₂ e às vibrações de flexão do grupo CH₃ (MOTA, 2010). Nóbrega *et al.* (2011) também identificaram a presença de cátions orgânicos em argila por meio da detecção de picos correspondentes aos grupos citados.

A Tabela 1 apresenta a relação dos comprimentos de onda identificados no espectro infravermelho para AN e AO com seus respectivos grupos funcionais e vibrações.

Tabela 1 – Grupos funcionais presentes em argila *in natura* (AN) e argila organofílica (AO)

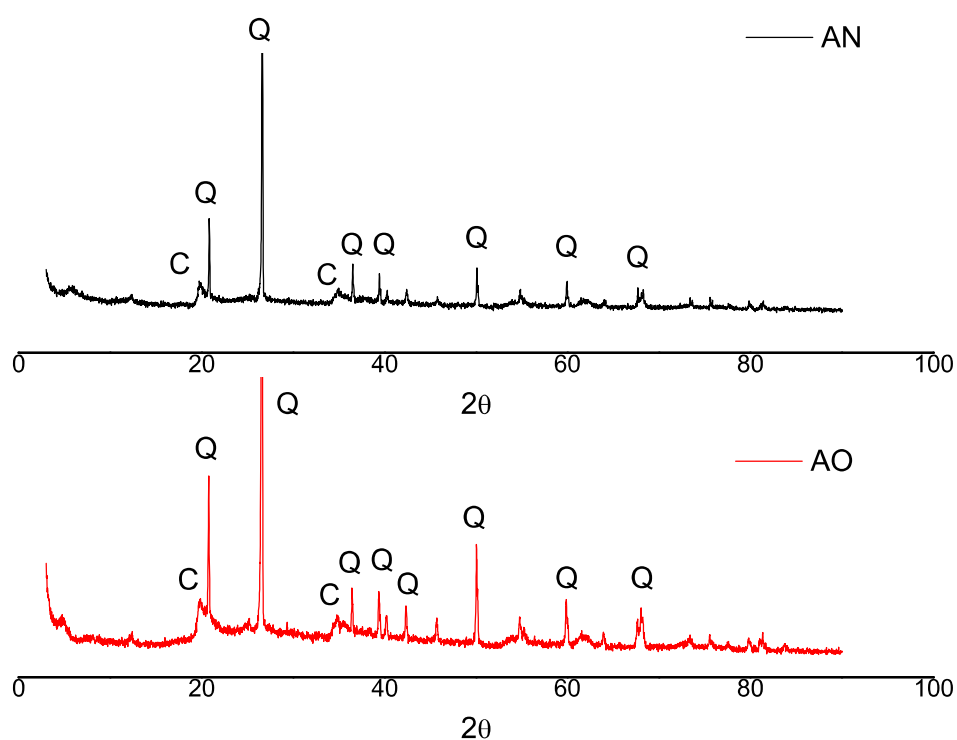
COMPRIMENTO DE ONDA (cm⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	VIBRAÇÕES
2918	CH ₂	Estiramento assimétrico
2850	CH ₂	Estiramento simétrico
1487	CH ₃	Flexão
1008	Si-O	Estiramento assimétrico
528	Si-O	Estiramento simétrico
912	Al-OH	Deformação angular
3700 – 3400	OH	Deformação axial simétrica e assimétrica
1639	H ₂ O	Deformação angular

Fonte: Próprio Autor (2021)

6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de Raios X da AN e da AO se encontram representados na Figura 2, onde Q representa o Quartzo (SiO_2) e C, a Caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Figura 8 - Difratogramas de Raios X das amostras de argila *in natura* (AN) e argila organofílica (AO)



Fonte: Próprio Autor (2021)

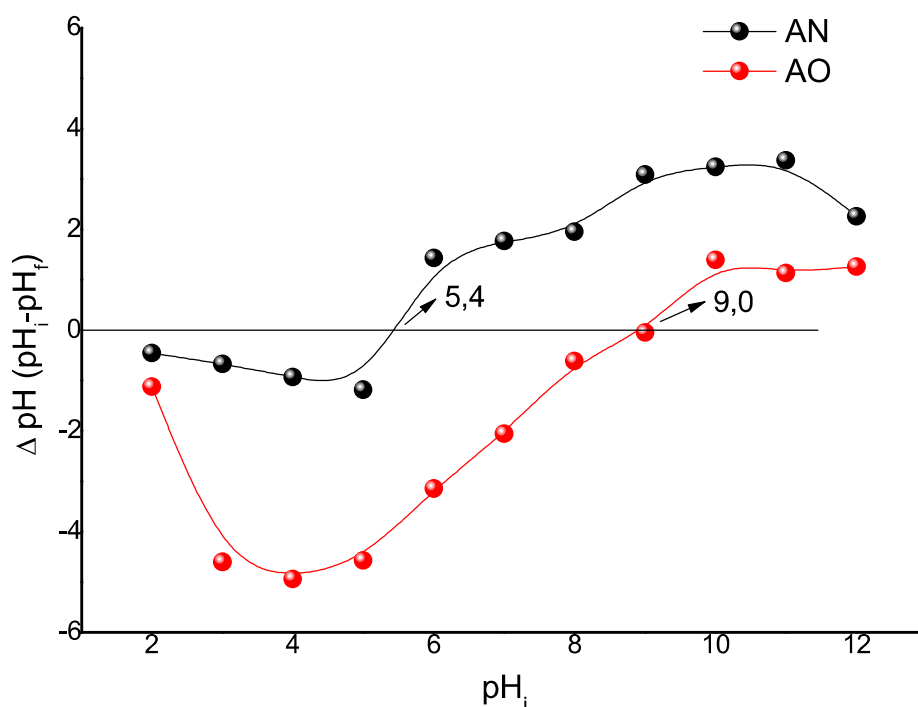
A argila utilizada foi classificada por Figueredo (2010) como uma argila com alto teor de areia, fato que pode ser atestado pela presença de vários picos indicando a presença de quartzo nos difratogramas das argilas estudadas. Além dos picos de quartzo pode-se também notar, em ambos os difratogramas, picos que indicam a presença de caulinita. O fato dos picos citados estarem presentes em ambas as argilas indica que o

tratamento organofílico sofrido pela AN não resulta em uma mudança da composição cristalina da mesma.

6.3 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

A Figura 2 mostra o gráfico referente à determinação do pH_{zpc} da AN e da AO. Os valores encontrados foram de 5,4 e 9,0 respectivamente.

Figura 9 – Ponto Zero de Carga para argila *in natura* (AN) e argila organofílica (AO)



Fonte: Próprio Autor (2021)

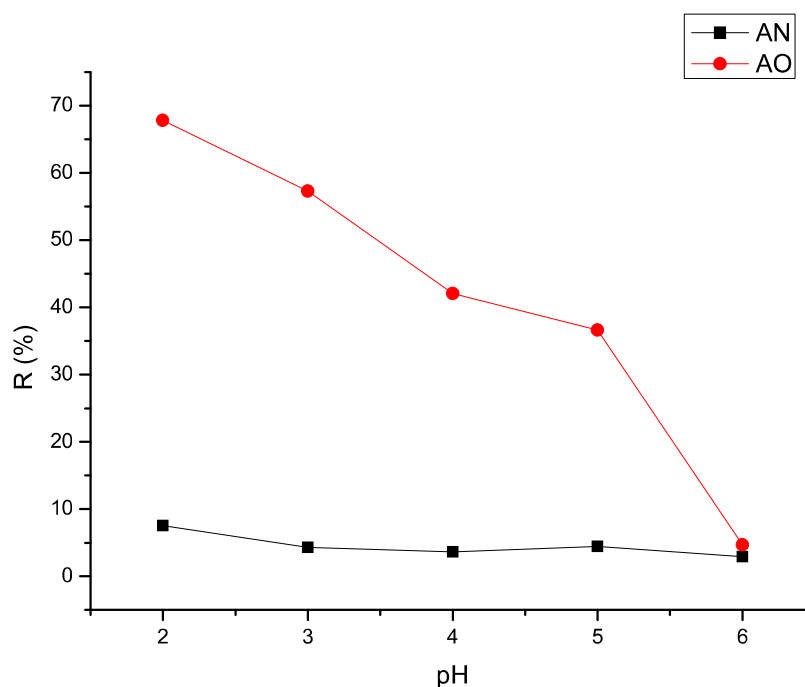
Tais pontos mostram os valores de pH nos quais cada argila adquire carga elétrica nula em sua superfície. Acima de tais valores, a superfície da argila se encontra negativamente carregada, enquanto que abaixo desses valores a superfície da argila se encontra positivamente carregada. Tal estudo mostra-se relevante por ser capaz de explicar o processo de adsorção dos metais em questão em função de interações eletrostáticas, visto que nas soluções investigadas o Cr (VI) encontra-se na forma de

cromato, portanto na forma aniônica, enquanto que o Fe (II) se encontra na forma catiônica. Desta forma, valores de pH inferiores a 9,0 favorecem a adsorção de Cr (VI) e desfavorecem a adsorção de Fe (II) em AO, enquanto que valores de pH inferiores a 5,4 favorecem a adsorção de Cr (VI), enquanto que desfavorecem a remoção de Fe (II) em AN. Tal aumento no pH_{zpc} do adsorvente atrelado ao tratamento com surfactante também foi observado por Lin *et al.* (2013). Os autores observaram que a adição de surfactantes em carvão ativado resultou em um aumento do pH_{zpc} de 7,2 para 9,8, evidenciando que a carga da superfície se torna mais positiva com este tratamento.

6.4 EFEITO DO PH

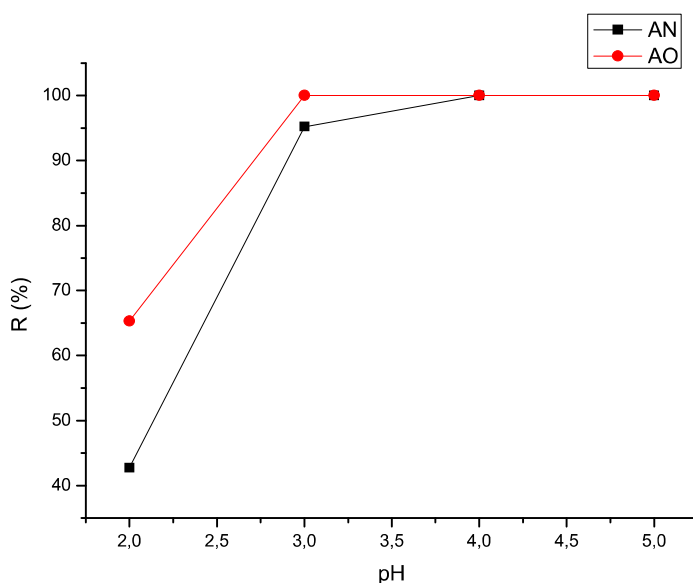
As Figuras 3 e 4 mostram a variação da remoção de Cr (VI) e Fe (II), respectivamente, com o pH do meio.

Figura 10 – Remoção de Cr (VI) 10 ppm em função do pH



Fonte: Próprio Autor (2021)

Figura 11 - Remoção de Fe (II) 50 ppm em função do pH



Fonte: Próprio Autor (2021)

É notável o fato de que o pH é um dos mais importantes parâmetros para a remoção do Cr (VI), visto que a porcentagem de remoção é capaz de diminuir de 68 % em pH 2, para 5% em pH 6 no caso da AO e diminuir de 7,5 em pH 2 para 2,9% em pH 5 no caso da AN. Como demonstrado no gráfico, o pH ótimo para remoção de Cr (VI) em AO é pH 2. O grau de remoção sofre progressiva redução à medida que o pH aumenta. Segundo Anah e Astrini (2016), tal comportamento é devido ao fato da superfície do adsorvente apresentar uma superfície positivamente carregada numa faixa ácida de pH, favorecendo a adsorção do ânion Cr (VI) via interação eletrostática (adsorção física). Domingues Neto (2019) ao estudar a adsorção de Cr (VI) em argila organofílica em função do pH, identifica o pH 2 como aquele em que há maior remoção do adsorvato em questão, o que corrobora com o resultado encontrado no presente trabalho.

Segundo Binabaj *et al.* (2017), em baixos valores de pH o cromo hexavalente encontra-se em várias formas, como cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e predominantemente como hidrogeno cromato (HCrO_4^-). Com o aumento do pH, a forma prevalente muda para CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, enquanto que em pH's básicos, o Cr (VI) existe somente como CrO_4^{2-} . Por promover a formação de uma vasta quantidade de ânions, observamos os melhores índices de remoção para as argilas na faixa de pH's ácidos. A gradual diminuição na adsorção desse metal com o aumento do pH, ocorre devido à

presença de íons OH^- que passam a competir com os ânions de cromo pelos sítios ativos da argila, competição onde o OH^- prevalece por possuir menor raio iônico.

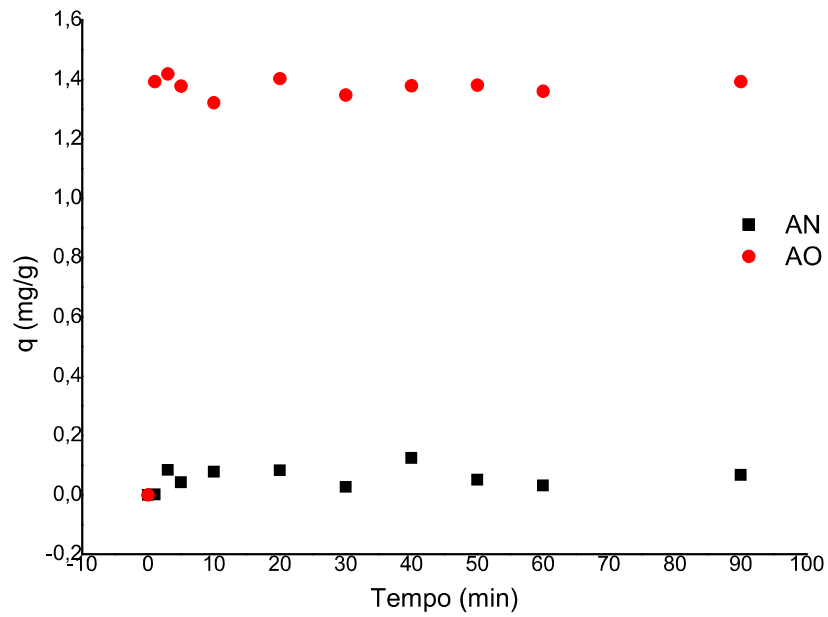
Nota-se que no caso do Fe (II), ambas as argilas apresentam um aumento na capacidade de adsorção em função do pH até atingir o ponto máximo nos pH's 4 e 5. Isso se deve ao fato da superfície da argila estar altamente protonada em baixos valores de pH, o que provoca uma repulsão eletrostática dos cátions de Fe (II). Tal repulsão é menor em pH's mais elevados como 4 e 5, onde tem-se uma menor concentração de H_3O^+ , o que propicia uma maior remoção desses cátions. Tal comportamento encontra-se também presente no estudo realizado por Nguyen *et al.* (2019), onde foi investigada a capacidade de remoção de Fe (II) utilizando nanopartículas de SiO_2 extraídas da cinza de casca de arroz, encontrando máxima adsorção na faixa de pH entre 4 e 5.

6.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A Figura 5 mostra a variação da capacidade de adsorção (q) em função do tempo de contato entre o adsorvente e o Cr (VI), enquanto que a Figura 6 apresenta esta variação relativa ao Fe (II).

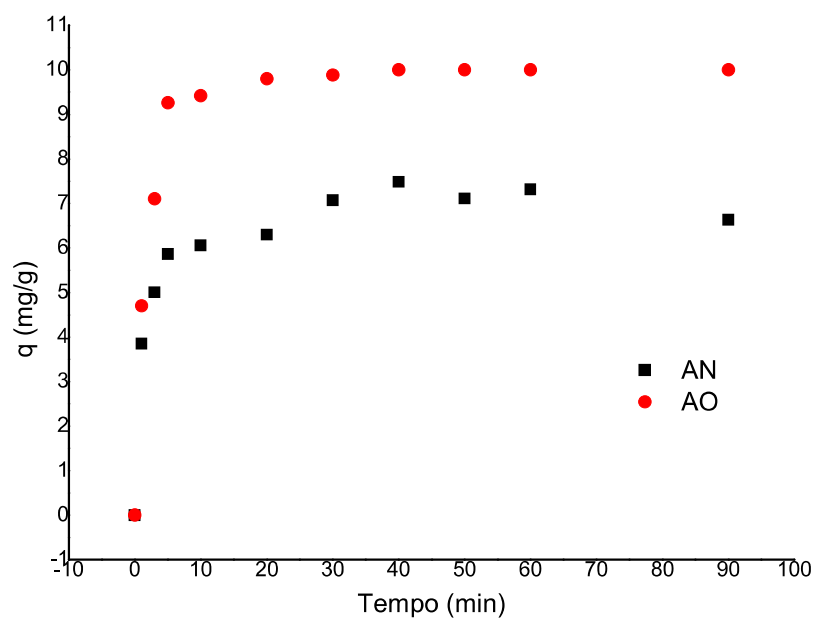
Nas Tabelas 1 e 2 encontram-se os valores das constantes cinéticas e dos coeficientes de determinação (R^2) referentes aos modelos de Pseudoprimeira Ordem e Pseudosegunda Ordem usados no estudo cinético de adsorção do Cr (VI) e Fe (II), respectivamente.

Figura 12 – Cinética de adsorção para Cr (VI) 10 ppm (pH 2)



Fonte: Próprio Autor (2021)

Figura 13 – Cinética de adsorção de Fe (II) 50 ppm (pH 5)



Fonte: Próprio Autor (2021)

Tabela 2 – Constantes cinéticas e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira Ordem e pseudosegunda Ordem referentes à remoção de Cr (VI) 10 ppm (pH 2)

Argila	Pseudoprimeira Ordem				Pseudosegunda Ordem			
	q_e (mg/g)	k_1 (g/mg)	R^2	ERRO	q_e (mg/g)	k_2 (min^{-1})	R^2	ERRO
AN	0,036	0,010	0,200	0,961	0,062	1,407	0,574	0,976
AO	0,022	0,013	0,063	61,673	1,384	3,789	0,999	0,006

Fonte: Próprio Autor (2021)

Tabela 3 – Constantes cinéticas e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira Ordem e pseudosegunda Ordem referentes à remoção de Fe (II) 50 ppm (pH 4)

Argila	Pseudoprimeira Ordem				Pseudosegunda Ordem			
	q_e (mg/g)	k_1 (g/mg)	R^2	ERRO	q_e (mg/g)	k_2 (min^{-1})	R^2	ERRO
AN	1,581	0,019	0,673	3,736	6,964	0,381	0,994	0,075
AO	1,403	0,039	0,666	6,128	10,121	0,122	0,999	0,012

Fonte: Próprio Autor (2021)

O perfil do gráfico da cinética de adsorção do Cr (VI) chama a atenção para a grande velocidade com a qual o equilíbrio é atingido, ainda no primeiro minuto, o que indica um grande número de sítios ativos na superfície do adsorvente, além de uma forte afinidade com o adsorvato. Silva *et al.* (2014) relatam um comportamento semelhante ao estudar a remoção de Cr (VI) usando biomassa mista de *Aspergillus Niger* e Capim Elefante (*Pennisetum Purpureum Shum*).

Pode-se ainda observar que ambas as argilas são capazes de remover uma quantidade considerável de Fe (II) das soluções e que essa adsorção atinge rapidamente o equilíbrio devido à grande quantidade de sítios ativos disponíveis. Tais sítios vão sendo gradualmente ocupados até que a superfície dos adsorventes se torne saturada, sinalizando assim o alcance do equilíbrio, o que ocorreu após 40 minutos de agitação para AN e AO.

Analisando os valores obtidos para os coeficientes de determinação em cada modelo matemático testado, pode-se afirmar que o único capaz de descrever satisfatoriamente os dados experimentais, para ambos os íons metálicos, é o modelo de

pseudosegunda ordem, fato reforçado pela alta aproximação da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), calculada através deste modelo, com aquele observado no gráfico. O modelo de pseudosegunda ordem sugere que a velocidade da reação depende da capacidade de adsorção no equilíbrio, mas não da concentração de adsorvato, característica que, baseando-se nos melhores ajustes para este modelo, poderia ser atribuída para a adsorção de ambos os metais estudados.

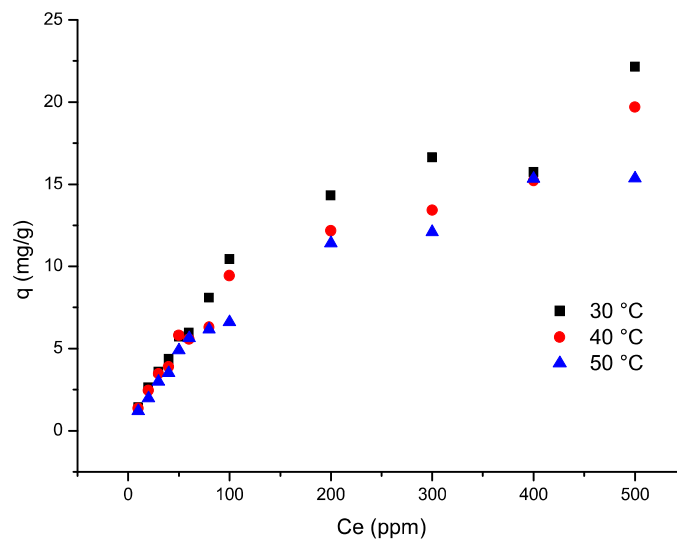
Karnjanakom e Maneechakr (2019) realizaram um estudo da remoção de Cr (VI) em carvão ativado e mostraram que a cinética dessa adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudosegunda ordem. Por sua vez, Shrestha (2018) realizou testes cinéticos de Fe (II) em casca de banana, e também constatou que o modelo de pseudosegunda ordem foi o que obteve melhor ajuste.

Por meio da análise da função erro é possível determinar a confiabilidade da linearização do modelo cinético utilizado por meio da diferença entre a capacidade de adsorção no equilíbrio calculada ($q_{e, calc}$) e a capacidade de adsorção no equilíbrio obtida experimentalmente ($q_{e, exp}$). Por obterem os menores valores calculados, pode-se reforçar o fato de que o modelo de pseudosegunda ordem é o que melhor se ajusta para ambos os metais investigados.

6.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

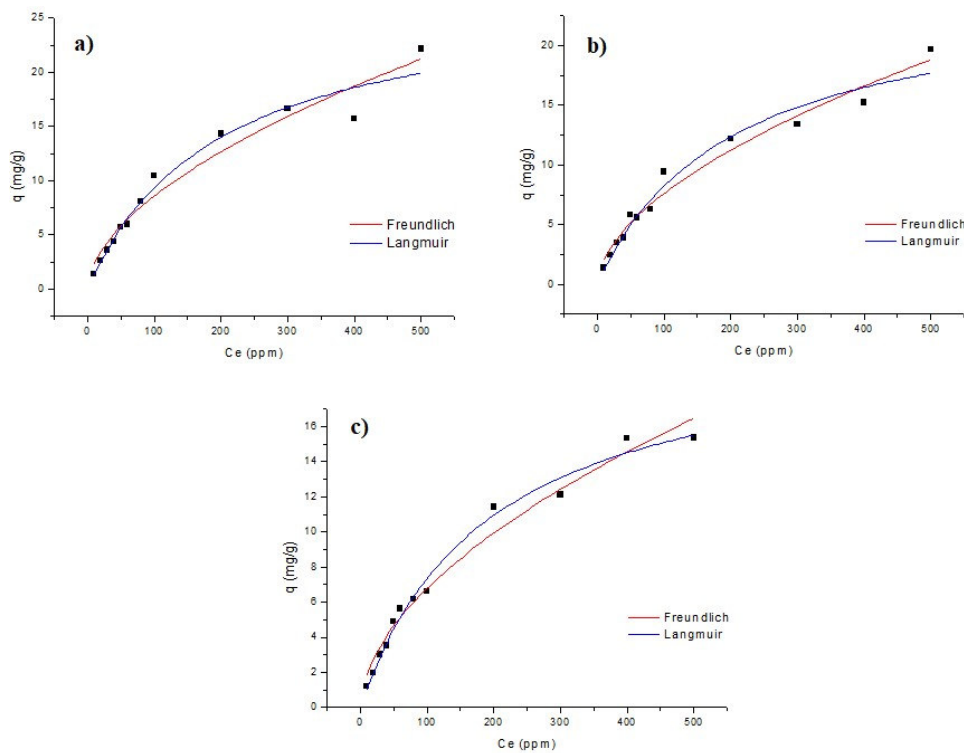
As Figuras 14 e 16 mostram a variação da capacidade de adsorção em função da concentração de Cr (VI) e Fe (II), respectivamente, de modo a ser realizado um estudo de isotermas de adsorção, adequando-se os resultados aos modelos de Langmuir e Freundlich, conforme mostrado nas figuras 15 e 17. Os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma testado encontra-se representado nas Tabelas 4 e 5.

Figura 14 – Isotermas de adsorção do Cr (VI) (pH 2) com 1 minuto de agitação sob temperaturas de 30, 40 e 50 °C



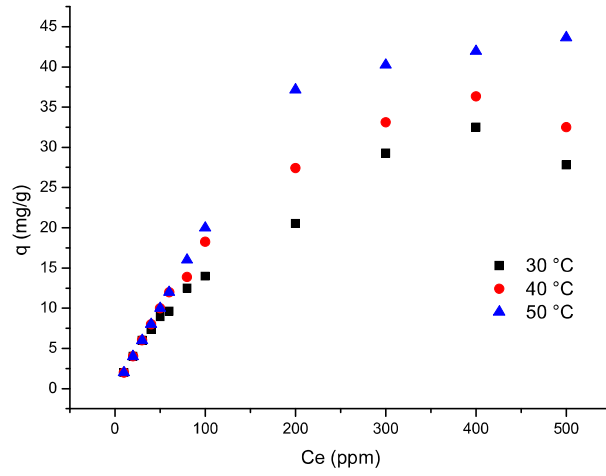
Fonte: Próprio Autor (2021)

Figura 15 – Isotermas de adsorção do Cr (VI) (pH 2) com 1 minuto de agitação sob temperaturas de 30 (a), 40 (b) e 50 °C (c), ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich



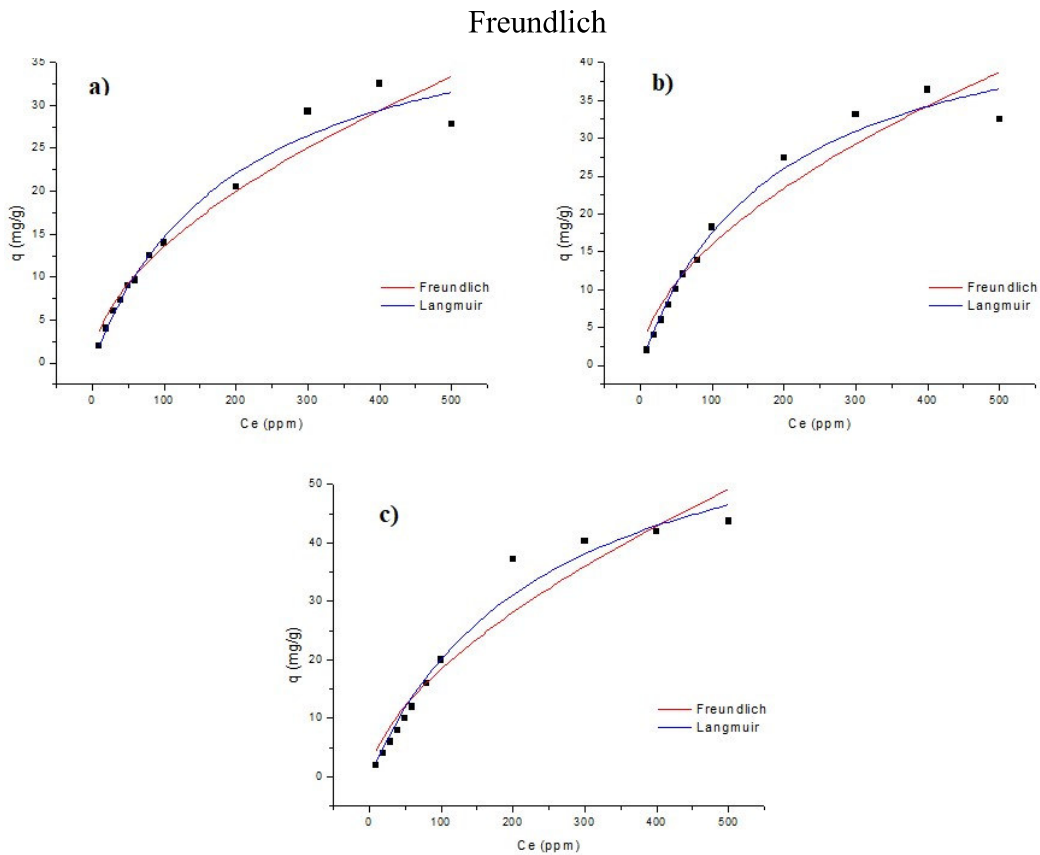
Fonte: Próprio Autor (2021)

Figura 16 – Isoterma de adsorção do Fe (II) (pH 4) com 40 minutos de agitação sob temperaturas de 30, 40 e 50 °C



Fonte: Próprio Autor (2020)

Figura 17 – Isoterma de adsorção do Fe (II) (pH 4) com 40 minutos de agitação sob temperaturas de 30 (a), 40 (b) e 50 °C (c), ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich



Fonte: Próprio Autor (2021)

Tabela 4 – Parâmetros obtidos para a isoterma de adsorção de Cr (VI) (pH 2) com 1 minuto de agitação em AO

Temperatura	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_l	R^2	K_f	N	R^2
30 °C	27,70083	0,005131	0,9421	0,369723	1,486547	0,9703
40 °C	23,09469	0,005655	0,9509	0,386934	1,570352	0,9714
50 °C	21,78649	0,005299	0,9742	0,316447	1,517911	0,9814

Fonte: Próprio Autor (2021)

Tabela 5 – Parâmetros obtidos para a isoterma de adsorção de Fe (II) (pH 4) com 40 minutos de agitação em AO

Temperatura	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_l	R^2	K_f	N	R^2
30 °C	42,73504	0,005186	0,9545	0,547606	1,464343	0,9693
40 °C	51,54639	0,004731	0,9514	0,503889	1,370051	0,9578
50 °C	78,74016	0,002983	0,9178	0,391214	1,23472	0,9685

Fonte: Próprio Autor (2021)

Analisando os valores obtidos dos parâmetros para cada modelo, constata-se que as adsorções de ambos os metais estudados são melhores descritos a partir do modelo de Freundlich, indicando que há a formação de múltiplas camadas de adsorvato na superfície da argila e que essa argila pode ser caracterizada como um sólido de superfície heterogênea, contendo vários sítios ativos com diferentes energias adsortivas.

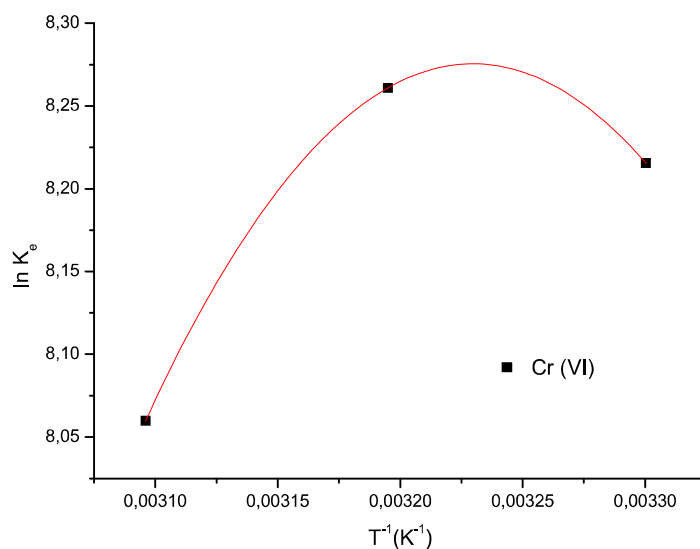
Os valores calculados de R_L se encontram no intervalo de 0,995 a 0,261 para o Cr (VI) e de 0,971 a 0,278 para o Fe (II), o que classifica a adsorção de ambos os metais como favorável ($0 < R_L < 1$), sugerindo que há uma boa afinidade entre os adsorvatos e o adsorvente.

Trabalhos envolvendo a remoção de Cr (VI) em serragem de madeira (YU *et al.*, 2003) e de Fe (II) em casca de banana (SHRESTHA, 2018) mostraram que o modelo de Freundlich também é eficiente na descrição desses processos adsortivos.

6.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

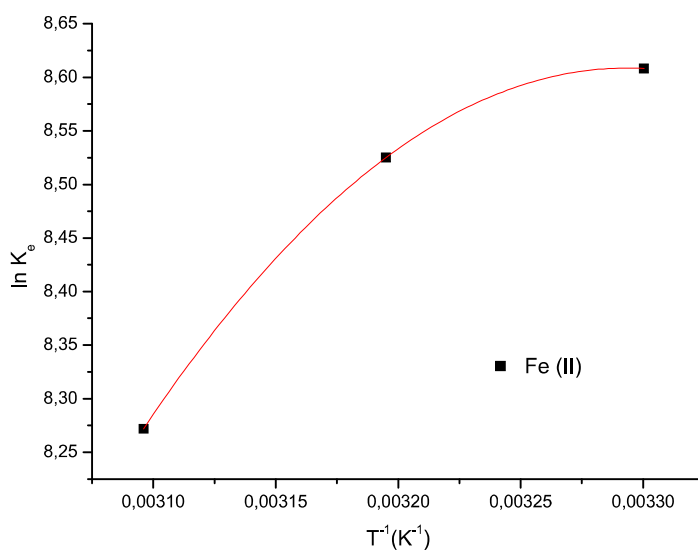
Ao construir o gráfico $\ln K_e$ versus T^{-1} , nota-se a formação de uma curva parabólica para Cr (VI) e Fe (II) em AO. Sendo assim, os valores de ΔH para tais processos de adsorção foram calculados igualando-se as Equações 12 e 13, enquanto que as variações da energia livre de Gibbs (ΔG) foram calculadas a partir da Equação 14. Por fim, levando-se em consideração os valores de ΔH e ΔG encontrados, calcula-se ΔS por meio da Equação 15.

Figura 18 – Regressão polinomial da Equação de Van't Hoff para adsorção de Cr (VI) nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C em pH 2



Fonte: Próprio Autor (2021)

Figura 19 – Regressão polinomial da Equação de Van't Hoff para adsorção de Fe (II) nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C em pH 4



Fonte: Próprio Autor (2021)

Os valores dos parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr (VI) e Fe (II) estão listados na Tabela 6:

Tabela 6 – Parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔS e ΔG) para a adsorção de Cr (VI) e Fe (II) a 30, 40 e 50 °C

Íon Metálico	Temperatura (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)
Cr (VI)	303	-98,91	-258,15	-20,69
	313	-116,45	-303,36	-21,49
	323	-132,89	-344,43	-21,64
Fe (II)	303	19,68	136,51	-21,68
	313	3,90	83,33	-22,18
	323	-10,90	35,01	-22,21

Fonte: Próprio Autor (2021)

Os valores negativos obtidos para entalpia de adsorção para Cr (VI) apontam sua natureza exotérmica, enquanto que os valores positivos para adsorção de Fe (II), com

exceção do ponto em 323 K, indicam uma natureza endotérmica. Segundo Santos et al. (2019) um aumento na temperatura de processos exotérmicos diminui a capacidade de adsorção, enquanto que aumenta a eficiência de adsorção de processos endotérmicos, fato que pode ser constatado pelo comportamento da adsorção dos íons metálicos estudados neste trabalho. Os valores negativos de ΔG para Cr (VI) e Fe (II) indicam que o processo é termodinamicamente espontâneo. A entropia de adsorção evidencia as mudanças na organização estrutural e energética do sistema. O aumento dessa grandeza é geralmente atribuído ao fato das moléculas do solvente, as quais envolviam sítios ativos e adsorvato, ficarem mais livres no meio (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Tal comportamento de aumento da aleatoriedade do sistema foi observado no Fe (II) e não no Cr (VI).

6.8 ADSORÇÃO COMPETITIVA

A Tabela 6 mostra o percentual de remoção de Cr (VI) e Fe (II) quando ambos os íons competem pelos sítios ativos do adsorvente.

Tabela 7 – Quantidade removida de íons Cr (VI) e Fe (II) simultaneamente com 40 minutos de agitação a 30 °C

Íon Metálico	R(%)	
	pH 2	pH 4
Cr (VI)	62,60526 ± 0,5765	64,71045 ± 0,24614
Fe (II)	100 ± 0	100 ± 0

Fonte: Próprio Autor (2021)

A partir dos dados obtidos é possível notar mudanças na taxa de remoção de Cr (VI) e Fe (II), quando comparados com os resultados de remoção de cada íon isolado nos valores de pH apresentados. Como observado no teste de Efeito de pH, o Fe (II) apresenta remoção total sob pH 4, mas, diferentemente do citado teste, tal taxa também é observada em pH 2, quando a superfície do adsorvente se encontra altamente protonada. Tal resultado pode ser atribuído à formação de multicamadas de adsorvato na superfície da argila, onde os ânions de Cr (VI) atraem os cátions de Fe (II) via interação eletrostática. O mesmo efeito também pode ser usado para explicar o aumento na taxa de remoção do Cr (VI) em pH 4, podendo-se afirmar que a camada de Fe (II) atrai os íons de Cr (VI).

7 CONCLUSÃO

A modificação química da argila com CTAB se mostrou uma forma eficiente de aprimorar a capacidade desta argila em remover os íons Cr (VI) e Fe (II), evidenciado nos maiores índices de remoção apresentados nos ensaios de adsorção realizados. A presença dos grupos funcionais CH₂ e CH₃ identificados nos espectros na região do infravermelho para AN e AO, evidenciam a reação de troca iônica na qual os cátions inorgânicos presentes no espaço interlamelar das AN, são substituídos por cátions orgânicos provenientes do CTAB.

O teste de efeito de pH mostrou que este parâmetro é de fundamental importância para a determinação da eficiência de adsorção das argilas utilizadas. Por meio deste teste, notou-se que a remoção, em AO, foi máxima em pH 2 para o Cr (VI), por este estar presente em solução na forma aniônica e assim sofrer maior atração eletrostática da superfície do adsorvente, que está altamente protonada neste pH. Já o Fe (II), por ser um cátion, apresenta baixos índices de remoção em valores mais altos de pH's, apresentando remoção máxima a partir do pH 4.

Os testes cinéticos mostraram rápidas taxas de adsorção para ambos os metais, mas especialmente para o Cr (VI) que satura a superfície do adsorvente ainda no primeiro minuto de agitação. O Fe (II) entra em equilíbrio de adsorção após 40 minutos de agitação. O modelo cinético que melhor descreve o comportamento de adsorção dos íons metálicos investigados é o de pseudosegunda ordem o que sugere que a velocidade da reação depende da capacidade de adsorção no equilíbrio, mas não da concentração de adsorvato.

As adsorções de ambos os íons metálicos investigados se adequam melhor ao modelo de Freundlich, indicando que há a formação de múltiplas camadas de adsorvato na superfície da argila e que essa argila pode ser caracterizada como um sólido de superfície heterogênea, contendo vários sítios ativos com diferentes energias adsorptivas.

O estudo de adsorção competitiva mostrou que, em uma solução contendo ambos os íons metálicos estudados, a argila organofílica remove a totalidade dos íons de Fe (II) em pH's 2 e 4. Nesses mesmos valores de pH, obteve-se também remoção de 62,6 e 64,7 % respectivamente, para íons de Cr (VI).

Demonstrada a eficiência da argila organofílica na remoção de metais pesados presentes no resíduo de curtume, torna-se relevante testar seu desempenho diante de uma amostra real de resíduo, investigando a eficiência deste adsorvente na remoção dos demais contaminantes presentes neste efluente aquoso.

REFERÊNCIAS

ADEYEMO, A. A., ADEOYE, I. O., BELLO, O. S. **Adsorption of dyes using different types of clays: a review.** Applied Water Science, vol. 7, p. 543-568, 2017.

AHMAD, M. K., ISLAM, S., RAHMAN, S., HAQUE, M.R., ISLAM, M.M. **Heavy metals in water, sediment and some fishes of Buriganga river, Bangladesh.** International Journal of Environmental Research, vol. 4, p. 321 -332, 2010.

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) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

ALVES, A.C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Alagoas. 2007.

ANAH, L. ASTRINI, N. **Influence of pH on Cr (VI) ions removal from aqueous solutions using carboxymethyl cellulose-based hydrogel as adsorbent.** IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, vol. 60, 2017.

BENHADJI, A., TALEB AHMED, M., MAACHI, R. **Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba.** Desalination 277 (1e3), 128e134, 2011.

BINABAJ, M. A., NOWEE, S. M., RAMEZANIAN, N. **Comparative study on adsorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto nature-derived adsorbents (brown coal and zeolite).** Int. J. Environ. Sci. Technol. 2017.

CARONI, A.L.P.F. **Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana.** 145f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CHROMIUM. In **Encyclopædia Britannica.** 2020. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/chromium>. Acesso em: 03 Fev, 2020.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes.** VIII EPCC- Encontro Internacional de Produção Científica, Maringá – PR, 2013;

DOMINGUES NETO, E. G. **Síntese e caracterização de argila organofílica: Estudo da Influência do pH na Adsorção de Cromo Visando o Tratamento de Rejeitos de Curtumes**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

DOS SANTOS, C.P.F., D.M.A. MELO, M.A.F. MELO, E.V. SOBRINHO. **Caracterização e Usos de Argilas Bentonitas e Vermiculitas para Adsorção de Cobre (II) em Solução**. Cerâmica: 48, 308-314, 2002.

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

FIGUEREDO, G. P. **Propriedades físico-químicas de argilas e zeólitas do Estado do Maranhão**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão, 2010.

GAROFALO, M. N. **Regeneração de Argilas Clarificantes da Indústria de Refino de Óleos Vegetais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

GODECKE, M. V.; RODRIGUES, M. A. S.; NAIME, R. H. **Resíduos de curtumes: estudo das tendências de pesquisa**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, n.7, p.1357-1378, 2012.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. **Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat**. Environmental Technology, v. 17, n. 1, p. 71-77, 1996.

IRON. In **Encyclopædia Britannica**. 2020. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/iron-chemical-element>. Acesso em: 03 Fev, 2020.

JAHAN, M.A.A., AKHTAR, N., KHAN, N.M.S., ROY, C.K., ISLAM, R., NURUNNABI, M. **Characterization of tannery wastewater and its treatment by aquatic macrophytes and algae**. Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 49 (4), 233–242, 2014.

KARNJANAKOM, S.; MANEECHAKR, P. **Adsorption behaviors and capacities of Cr(VI) onto environmentally activated carbon by cationic (HDTMA and DDAB) surfactants**. J. Mol. Struct., 1186, 80–90, 2019.

KOZLOWSKI H., A. JANICKA-KLOS, J. BRASUN, E. GAGGELLI, D. VALENSIN, G. VALENSIN. **Copper, iron, and zinc ions homeostasis and their role in neurodegenerative disorders (metal uptake, transport, distribution and regulation)**. *Coord. Chem. Rev.* 253, 2665, 2009.

LIN, S. Y.; CHEN, W. F.; CHENG, M. T.; LI, Q. **Investigation of factors that affect cationic surfactant loading on activated carbon and perchlorate adsorption**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.* V. 434, p. 236-242, 2013.

MANGONI, A. P.; DIAS, P. M.; CONSTANTINO, V. R. L. **A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação**. *Eclética Química*, v. 40, p. 192–203, 2015.

MOTA, M. F., **Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 76f, 2010.

NASCIMENTO, R.F. *et al.*, **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NGUYEN, T. T.; MA, H. T.; AVTI, P.; BASHIR, J. K.; NG, C. A.; WONG, L. Y.; JUN, H. K.; NGO, Q. M.; TRAN, N. Q.; **Adsorptive Removal of Iron Using SiO₂ Nanoparticles Extracted from Rice Husk Ash**. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, v. 2019, p. 1-8, 2019.

NÓBREGA, K. C. ; WANDERLEY, A. S. D. ; LEITE, A. M. D. ; ARAUJO, E. M. ; MELO, T. J. A. . **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFMG)*, v. 6.2, p. 84-90, 2011.

PACHECO, J. W. F.; FERRARI, W. A. **Guia Técnico ambiental de curtumes 2**. Ed. ver. atual. A partir da 1ª ed. publ. Em 2005. – São Paulo: CETESB, 2015.

PAIVA L.B., MORALES A.R., **Organophilic bentonites based on Argentinean and Brazilian bentonites**. Part 2: potential evaluation to obtain nanocomposites, *Braz. J. Chem. Eng.* 29, 525–536, 2012.

PARRON, L. M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água** [recurso eletrônico] / Lucila Maria Parron; Daphne Heloisa de Freitas Muniz; Claudia Mara Pereira. – Dados eletrônicos. – Colombo: Embrapa Florestas, 2011.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R., **Introdução à Espectroscopia**, Cengage Learning, 2010.

RADNIA, H., GHOREYSHI, A. A., YOUNESI, H., NAJAFPOUR, G. D. **Adsorption of Fe(II) ions from aqueous phase by chitosan adsorbent: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies**. *Desalination and Water Treatment* 50: 348–359, 2012.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and application**. London: Published Academic, 1999.

SANTOS, S. F. F. **Otimização do processo de purificação de biodiesel por lavagem a seco “dry washing”**. 2010. 82f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SHARMA, S., BHATTACHARYA, A. **Drinking water contamination and treatment techniques**. *Appl Water Sci* 7, 1043–1067, 2017.

SHRESTHA, S. L. **Study of Adsorption Kinetics of Iron Ion from Wastewater using Banana Peel**. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, v. 5, p. 1-8, 2018.

SILVA, C. A. S. **Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Pb²⁺ em matrizes aquosas utilizando nanopartículas magnéticas**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, 2018.

SILVA, G. A. ; MARQUES, O. M. ; CRUZ FILHO, I. J. ; OLIVEIRA, L. P. S. . **Remoção de Cromo (VI) por Uso da Biomassa Mista de Aspergillus Niger e Capim Elefante (Pennisetum Purpureum Schum)**. In: 54° Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal/RN. 54° Congresso Brasileiro de Química, 2014.

SIQUEIRA, G. W.; APRILE, F.; MIGUEIS, A. M. **Diagnóstico da qualidade da água do rio Parauapebas (Pará - Brasil)**. *Acta Amaz.*, Manaus, v. 42, n. 3, p. 413-422, 2012.

SOUZA, R. S. **Avaliação da lama vermelha na remoção de derivados de petróleo – benzeno, tolueno e xileno (BTX)**. 2013. 148f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 1, 2a Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1989.

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

SURESH V, KANTHIMATHI M, THANIKAIVELAN P, RAGHAVA RAO J, UNNI NAIR B. **An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing**. J Clean Prod; 9:483–91, 2001.

TEIXEIRA NETO, E. TEIXEIRA NETO, A. A. **Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos com Maior Valor Agregado**. Química Nova, v. 32, n. 03, p. 809-817. 2008.

UNGWU, I.; IGBOKWE, O. A. **Sorption of Heavy Metals on Clay Minerals and Oxides: a review**. In: Advanced Sorption Process Application, ed. By Edebalì S. IntechOpen, London, p. 1-23, 2019.

VALENZUELA DIAZ, F. R.; SANTOS, P. S. **Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays** Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. Quím. Nova, v. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.

YU, L.J., SHUKLA, S.S., DORRIS, K.L., SHUKLA, A., MARGRAVE, J.L. **Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust**. J. Hazard Mater. 100 (1–3), 53–63, 2003.

ZHANG, W.A., CHENG, D.Z., XU, H.Y., SHEN, X.F., FANG, Y.E. **Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared using the -ray irradiation technique**, Eur. Polym. J. 39, 2323–2328, 2003.

ZHANG Z., WANG J. J., ALI A., DELAUNE R. D. **Heavy metals and metalloid contamination in Louisiana Lake Pontchartrain Estuary along I-10 Bridge**. Transp Res D Transp Environ 44:66–77, 2016.

ZHOU, C. H.; ZHAO, L. Z.; WHANG, A. Q.; CHEN, T. H.; HE, H. P. **Current fundamental and applied research into clay minerals in China**. Applied Clay Science, vol. 119, p. 3-7, 2016.