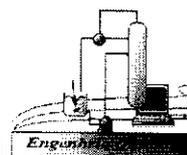




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**REMOÇÃO DE  $Pb^{2+}$  DE EFLUENTE SINTÉTICO  
UTILIZANDO A ZEÓLITA ESTILBITA NATURAL E ARGILA  
BENTONÍTICA NATURAL**

**Rita Andréa da Silva Costa**

Campina Grande - PB  
Setembro, 2002

# Remoção de $Pb^{2+}$ de Efluente Sintético Utilizando a Zeólita Estilbita Natural e Argila Bentonítica Natural

Rita Andréa da Silva Costa

5006 - 2002  
UFMG 228

Dissertação apresentada ao curso de mestrado ao curso em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Operações e Processos

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Celmy M.<sup>a</sup> Bezerra de Menezes Barbosa

Campina Grande – PB  
Setembro - 2002



C837r Costa, Rita Andréa da Silva.  
Remoção de Pb2 de efluente sintético utilizando a zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural / Rita Andréa da Silva Costa. - Campina Grande, 2002. 104 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2002.

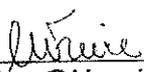
Referências.  
"Orientação : Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa".

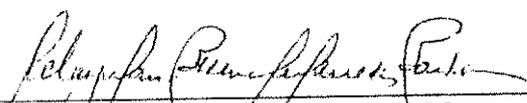
1. Remoção de Chumbo. 2. Zeólita - Remoção de Chumbo. 3. Argila - Remoção de Chumbo. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). IV. Título  
CDU 546.817:544.726(043)

# Remoção de $Pb^{+2}$ de Efluente Sintético Utilizando a Zeólita Estilbíta Natural e Argila Bentonítica Natural

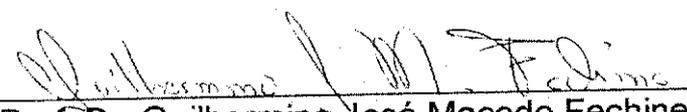
**Rita Andréa da Silva Costa**

Dissertação defendida e aprovada, em 06 / 09 / 2002, pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Celmy M.<sup>a</sup> Bezerra de Menezes Barbosa

  
Prof. Dr. Hervé Michel Laborde

  
Prof. Dr. Guilhermino José Macedo Fechine

Campina Grande – PB  
Setembro – 2002

## DEDICATÓRIA

*Este trabalho é dedicado ao meu pai Francisco Pereira da Costa e ao meu irmão Igino da Silva Costa, que infelizmente não estão aqui para que eu possa compartilhar minha felicidade e a minha mãe Antonia Galdino da Silva Costa que sempre me deu apoio e amor.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus.

As minhas orientadoras Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues e Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, por toda compreensão, dedicação e ensinamentos transmitidos, que contribuíram valiosamente para realização deste trabalho e para o meu amadurecimento profissional.

Aos meus irmãos que sempre me deram apoio e carinho.

Ao meu grande amigo Kleber Ricardo, por ter me dado incentivo para que eu fizesse o mestrado e por está sempre ao meu lado em qualquer momento da minha vida.

À Capes pela bolsa concedida, possibilitando assim a realização deste trabalho.

À Robério Siqueira pela ajuda durante todo o trabalho.

Ao CETEN, pelo fornecimento das amostras de zeólita beneficiada, na pessoa da pesquisadora Cristina Hamelman.

À Bentonita União Nordeste, pelo fornecimento das amostras de argilas.

À Coordenação de Pós-Graduação em Eng Química, na pessoa do Coordenador Luiz G. S. de Vasconcelos e das secretárias Maria José B. Cavalcante e Maricé Ferreira da Silva, pelo apoio e atenção no atendimento sempre que solicitados.

Ao Professor José Avelino que disponibilizou as instalações do laboratório de análises mineral, para que fosse feito o beneficiamento das amostras de argilas.

Ao professor Flávio e a Shefora pela contribuição no planejamento experimental.

Ao professor Romildo e Marta Lígia pela contribuição nos cálculos dos ensaios cinéticos.

Aos professores do mestrado de engenharia química que passaram seus conhecimentos durante as disciplinas.

À Alfredina que considero como irmã, pelo apoio amizade e paciência que sempre teve comigo.

Aos amigos inesquecíveis, Neusete, Renato, Lucimar, Hélvia, Eliane Rolin, Romualdo, Juci, Elis, Henrique, Aécio, Milene e Suelândia.

Aos colegas de mestrado, Marina, Rucilana, Renata, Edílson, Sebastião, Bianca, Ester, Arleide, pelo apoio e incentivo.

Aos amigos do laboratório de catálise, Rodrigo, Jaqueline, Adriana, Socorro, Alessandra e Flávia pela amizade e o trabalho em equipe.

*"Muitas pessoas devem a grandeza de suas vidas aos problemas e obstáculos que tiveram de vencer"*

(Spurgeon)

## RESUMO

Neste estudo foi estabelecido um procedimento para remoção do metal pesado,  $Pb^{+2}$ , de um efluente inorgânico sintético através da utilização da zeólita mineral estilbita e argila bentonítica natural. Foram realizadas caracterizações das zeólitas e argilas estudadas com a finalidade de se levantarem os parâmetros necessários para sua utilização no tratamento de efluentes de natureza inorgânica.

Os experimentos foram conduzidos através de técnicas de planejamento fatorial completo de dois níveis, através do qual pode-se avaliar a influência de parâmetros relevantes, tais como: pH, tratamento e granulometria, sobre a resposta (remoção de chumbo II), partindo-se de uma concentração inicial de nitrato de chumbo de 100 mg/L. As condições de operação mais adequadas para a zeólita estilbita empregadas foram: pH 4,5, granulometria na faixa de 65-100 mesh e tratamento com NaCl (2M); para a argila bentonítica as melhores condições foram: pH 4,5, granulometria na faixa de 35-48 mesh e sem tratamento.

Estudos cinéticos foram realizados utilizando sistemas de banho finito com as variáveis levantadas a partir do planejamento para a zeólita estilbita e argila bentonítica. A partir dos resultados foram levantadas curvas de concentração em função do tempo de retenção, onde foi possível determinar a capacidade máxima de retenção para a zeólita estilbita (99,9%) e argila bentonítica (99,6%). Foi possível verificar também que, tanto a zeólita quanto à argila, removeram  $Pb^{+2}$  nos tempos iniciais. Após a determinação da isoterma de equilíbrio foram calculadas as constantes de equilíbrio, onde  $K_{eq} = 0,16$  e  $K_{eq} = 0,82$  para a zeólita estilbita e argila bentonítica respectivamente.

Palavras-chaves: Zeólita Estilbita Natural, Argila Bentonítica Natural, Chumbo(II), Troca Iônica, Efluente sintético.

## ABSTRACT

This work stabilized a procedure to remove  $Pb^{2+}$  from an inorganic synthetic effluent, making use of estilbite mineral zeolite and natural bentonite. Were did the characterization of the studied zeolites and bentonites aiming the estimation of the necessary parameters to its utilization on the treatment of inorganic effluents.

Experiments were conducted through the use of complete factorial planning of two levels. Based in this planning were possibly analyze the influence of important parameters as pH, treatment and particle size distribution in the retention of lead, having as reference a solution with lead nitrate in a concentration of 100mg/l. The operation conditions most adequate to the zeolite were: pH 4,5, size distribution in the range of 65-100 mesh and treatment with NaCl (2M), and for the bentonite the best conditions were pH 4,5, size distribution in the range of 35-48 mesh and no treatment.

Kinetic studies were conducted in a system of finite bath with the best conditions obtained with the factorial planning. Based in the results were constructed charts of concentration as a function of retention time, being possible the determination of the maximum capacity of retention to the zeolite (99,9%) and to the bentonite (99,6%). Even the zeolite as the bentonite removed the lead in the initial time. After the determination of the equilibrium isotherms were determined the constants of equilibrium:  $K_{eq} = 0,16$  to the zeolite and  $K_{eq} = 0,82$  to the bentonite.

Key words: Natural Estilbite Zeolite, Natural Bentonite, Lead (II), Ionic Exchange, Synthetic Effluent.

## Lista de Tabelas

Tabela I - Principais poluentes industriais .....	10
Tabela II - Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros .....	14
Tabela III - Características gerais das zeólitas .....	15
Tabela IV - Relatos da capacidade de adsorção para zeólitas .....	18
Tabela V - Propriedades das zeólitas empregadas como trocadores iônicos.....	20
Tabela VI - Estudos publicados sobre a remoção de metais e compostos orgânicos em argilominerais.....	28
Tabela VII - Propriedade dos cátions mais encontrados em efluentes industriais .....	31
Tabela VIII - Valores para os Níveis escolhidos para zeólita estilbita e argila bentonítica .....	44
Tabela IX - Matriz de planejamento $2^3$ para zeólita estilbita e argila bentonítica .....	45
Tabela X - Distribuição granulométrica das amostras de zeólita.....	49
Tabela XI - Composição química da zeólita estilbita 35 48# antes e após o tratamento com NaCl (2M) .....	50
Tabela XII - Resultados das análises químicas das zeólitas estilbita 65-100# sem e com tratamento.....	51
Tabela XIII - Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial $2^3$ para zeólita estilbita .....	56
Tabela XIV - Estimativa dos efeitos para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela zeólita estilbita .....	57
Tabela XV - Parâmetros das isotermas de troca iônica, utilizando a zeólita estilbita e solução de chumbo(II).....	62
Tabela XVI - Valores encontrados para $k_1^{-1}$ , $n$ e $k_1$ a partir dos resultados experimentais para a cinética de remoção de chumbo (II) pela zeólita estilbita.....	63
Tabela XVII - Distribuição granulométrica das amostras de argila .....	65
Tabela XVI - Resultados das análises químicas das argila bentonítica 35-48# sem e com tratamento.....	66

Tabela XIX - Resultados das análises químicas das argila bentonítica 65-100# sem e com tratamento.....	67
Tabela XX - Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial $2^3$ para argila bentonítica .....	73
Tabela XXI - Estimativa dos efeitos para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela argila bentonítica.....	74
Tabela XXII - Paramêtros das isotermas de troca iônica, utilizando a argila bentonítica e solução de chumbo(II).....	79
Tabela XXIII - Valores encontrados para $k_1'$ , $n$ e $k_1$ a partir dos resultados experimentais para a cinética de remoção de chumbo (II) pela argila bentonítica .....	81
Tabela A 1 - Resultados experimentais da zeólita estilbita para as isotermas de equilíbrio .....	94
Tabela A 2 - Resultados experimentais da zeólita estilbita obtidos a partir dos testes de finito .....	95
Tabela A 3 - Resultados experimentais da argila bentonítica para as isotermas de equilíbrio .....	96
Tabela A 4 - Resultados experimentais da argila bentonítica obtidos a partir dos testes de finito .....	97
Tabela A 5 - Relação das principais técnicas de planejamento experimental e respectiva aplicações (1995).....	100
Tabela A 6 - Fatores e os valores respectivos a cada um dos níveis.....	101
Tabela A 7 -Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste.....	101

## Lista de Figuras

Figura 1 - Tetraedro $TO_4$ .....	11
Figura 2 - Estrutura da zeólita estilbita .....	17
Figura 3 - Processo esquemático de troca iônica nas zeólitas .....	21
Figura 4 - Estrutura da argila esmectítica .....	26
Figura 5 - Processo esquemático da troca iônica nas argilas .....	29
Figura 6 - Difratoograma de raios - X da zeólita estilbita 35-48# natural .....	52
Figura 7 - Difratoograma de raios - X da zeólita estilbita 35-48# tratada com NaCl (2M) .....	52
Figura 8 - Difratoograma de raios - X da zeólita estilbita 65-100# natural .....	53
Figura 9 - Difratoograma de raios - X da zeólita estilbita 65-100# tratada com NaCl (2M) .....	53
Figura 10 - MEV da zeólita estilbita 35-48# natural .....	54
Figura 11 - MEV da zeólita estilbita 35-48# tratada .....	54
Figura 12 - MEV da zeólita estilbita 65-100# natural .....	54
Figura 13 - MEV da zeólita estilbita 65-100# tratada .....	54
Figura 14 - EDS da zeólita estilbita 35-48# natural .....	55
Figura 15 - EDS da zeólita estilbita 35-48# tratada .....	55
Figura 16 - EDS da zeólita estilbita 65-100# natural .....	55
Figura 17 - EDS da zeólita estilbita 65-100# tratada .....	55
Figura 18 - Gráfico de Pareto para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela zeólita estilbita .....	58
Figura 19 - Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de remoção pela zeólita estilbita .....	59
Figura 20 - Superfície de resposta para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela zeólita estilbita, considerando tratamento e pH .....	60

Figura 21 - Superfície de resposta para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela zeólita estilbita, considerando pH e granulometria.....	60
Figura 22 - Superfície de resposta para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela zeólita estilbita, considerando tratamento e granulometria.....	61
Figura 23 - Isoterma de equilíbrio de troca iônica para o sistema zeólita/chumbo.....	62
Figura 24 - Evolução cinética do processo de remoção de chumbo(II) pela zeólita estilbita.....	64
Figura 25 - Difratoograma de raios - X da argila bentonítica 35-48# natural.....	68
Figura 26 - Difratoograma de raios - X da argila bentonítica 35-48# tratada com NaCl (2M).....	68
Figura 27 - Difratoograma de raios - X da argila bentonítica 65-100# natural.....	69
Figura 28 - Difratoograma de raios - X da argila bentonítica 65-100# tratada com NaCl (2M).....	70
Figura 29 - MEV da argila bentonítica 35-48# natural.....	71
Figura 30 - MEV da argila bentonítica 35-48# tratada.....	71
Figura 31 - MEV da argila bentonítica 65-100# natural.....	71
Figura 32 - MEV da argila bentonítica 65-100# tratada.....	71
Figura 33 - EDS da argila bentonítica 35-48# natural.....	72
Figura 34 - EDS da argila bentonítica 35-48# tratada.....	72
Figura 35 - EDS da argila bentonítica 65-100# natural.....	72
Figura 36 - EDS da argila bentonítica 65-100# tratada.....	72
Figura 37 - Gráfico de Pareto para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela argila bentonítica.....	75
Figura 38 - Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de remoção pela argila bentonítica.....	76
Figura 39 - Superfície de resposta para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela argila bentonítica, considerando tratamento e pH.....	77
Figura 40 - Superfície de resposta para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela argila bentonítica, considerando pH e granulometria.....	77

Figura 41 - Superfície de resposta para o processo de remoção de $Pb^{2+}$ pela argila bentonítica, considerando tratamento e granulometria.....	78
Figura 42 - Isoterma de equilíbrio de troca iônica para o sistema argila /chumbo .....	80
Figura 43 - Evolução cinética do processo de remoção de chumbo(II) pela argila bentonítica .....	81
Figura A 1 - Ajuste linear para a isoterma de troca iônica da zeólita estilbita .....	94
Figura A 2 - Ajuste linear obtido da modelagem cinética para determinação da constante de velocidade para zeólita estilbita .....	95
Figura A 3 - Ajuste linear para a isoterma de troca iônica da argila bentonítica .....	96
Figura A 4 - Ajuste linear obtido da modelagem cinética para determinação da constante de velocidade para argila bentonítica .....	97
Figura A 5 - Sistema acondicionado às variáveis de entrada (fatores) e variáveis de saída (respostas) - Barros neto, Scarminio e Bruns (1995).....	99

## S u m á r i o

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1 - Poluição.....	4
2.2 - Metais Pesados.....	5
2.2.1 - Chumbo .....	6
2.2.2 - Comportamento e Contaminação Ambiental.....	7
2.2.3 - Toxicidade .....	7
2.2.4 - Descargas Domésticas.....	8
2.2.5 - Descargas Industriais .....	9
2.3 - Zeólitas.....	11
2.3.1 - Mineralogia da Zeólitas .....	12
2.3.2 - Estrutura das Zeólitas .....	13
2.3.3 - A zeólita estilbita .....	15
2.3.4 - Remoção de metais pesados das zeólitas.....	17
2.3.5 - Capacidade de troca iônica em zeólita .....	19
2.4 - Argila.....	22
2.4.1 - Estrutura das argilas .....	22
2.4.2 - Aplicações industriais das argilas .....	22
2.4.3 - Bentonitas.....	24
2.4.4 - Remoção de metais pesados das argilas.....	26
2.4.5 - Capacidade de troca de cátions em argilas .....	28
2.5 - Processo de troca iônica .....	29
2.5.1 - Modelo com base na troca iônica .....	32
2.5.2 - Cinética de remoção .....	35
2.6 - Planejamento experimental (Quimiometria).....	37
<b>CAPÍTULO III - METODOLOGIA</b> .....	<b>38</b>
3.1 - Materiais e equipamentos .....	38
3.1.1 - Amostras.....	38
3.1.2 - Reagentes .....	38
3.1.3 - Materiais .....	38
3.1.4 - Equipamentos .....	39
3.2 - Procedimento experimental .....	39

3.2.1 - Separação da zeólita estilbita natural e da argila bentonítica natural.....	39
3.2.2 - Caracterização das amostras de zeólita estilbita e argila bentonítica .....	41
3.2.3 - Tratamento da zeólita estilbita .....	42
3.2.4 - Tratamento da argila bentonítica .....	43
3.2.5 - Planejamento experimental.....	43
3.2.6 - Preparação da solução de nitrato de chumbo.....	45
3.2.7 - Isotermas de equilíbrio para zeólita estilbita .....	47
3.2.8 - Isotermas de equilíbrio para argila bentonítica.....	47
3.2.9 - Teste cinético para zeólita estilbita .....	48
3.2.10 - Teste cinético para argila bentonítica .....	48
<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>49</b>
4.1 - Separação da amostra da zeólita estilbita.....	49
4.1.1 - Análise química da zeólita estilbita .....	50
4.1.2 - Difração de raios - X da zeólita estilbita .....	51
4.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita estilbita .....	54
4.1.4 - Energia dispersiva (EDS) da zeólita estilbita.....	55
4.1.5 - Planejamento fatorial da zeólita estilbita .....	56
4.1.6 - Modelo do processo de remoção de chumbo (II) pela zeólita estilbita .....	61
4.1.7 - Isotermas de equilíbrio .....	62
4.1.8 - Cinética de remoção .....	63
4.2 - Separação da amostra de argila bentonítica.....	65
4.2.1 - Análise química da argila bentonítica .....	65
4.2.2 - Difração de raios - X da argila bentonítica .....	68
4.2.3 - Microscopia eletrônica de varredura.....	71
4.2.4 - Energia dispersiva (EDS) da argila bentonítica.....	72
4.2.5 - Planejamento fatorial da argila bentonítica .....	73
4.2.6 - Modelo do processo de remoção de chumbo (II) pela argila bentonítica .....	78
4.2.7 - Isotermas de equilíbrio .....	79
4.2.8 - Cinética de remoção .....	80
<b>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>83</b>
5.1 - Conclusões .....	83
5.2 - Sugestões.....	85
<b>CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>86</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>98</b>

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

O aumento populacional e o desenvolvimento industrial ocorrido nos últimos anos têm gerado grandes problemas ambientais, necessitando assim, de alguma resolução. Com a atual preocupação com o bem estar funcional do meio ambiente, de forma que o crescimento e o desenvolvimento industrial possa ser compatíveis com a preparação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento dos efluentes se fazem necessária, a fim de que seja possível aliar baixos custos a eficiência e qualidade ambiental.

A poluição química de natureza inorgânica, originada principalmente pela presença de efluentes contendo metais pesados, é atualmente um dos mais sérios problemas na área ambiental. Os metais pesados são tóxicos, até mesmo em baixíssimas concentrações, e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos, destacando-se, então, a possibilidade da descarga deste efluente na rede pública para tratamento conjunto com o esgoto doméstico.

A remoção dos metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através da utilização de diversos processos, tais como: precipitação por via química, adsorção em carvão ativo, ultrafiltração, osmose reversa e troca iônica, dentre outros.

Dentre todos os métodos acima mencionados, a troca iônica se constitui um dos mais promissores em função da relativa simplicidade de aplicação, da possibilidade de recuperação das espécies removidas e, principalmente, em função dos elevados índices de remoção alcançados.

A seleção de um material de troca para um dado processo é um problema ainda complexo, e sua escolha está associada a sua seletividade, capacidade e ao seu tempo de vida, que dependem, em princípio, da cinética de troca iônica e do equilíbrio de troca iônica.

Diversos materiais não convencionais têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Esses

materiais alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial, tais como: altas capacidades de troca, abundância e baixo custo (Costa, 1999; Al-Haj Ali e El-Bishtawl, 1997).

A pesquisa do material de troca, em geral, é o primeiro passo no desenvolvimento do processo de troca iônica. As zeólitas e as argilas são em geral, materiais microporosos que permitem a troca de cátions em meio líquido.

A partir dos últimos anos, no entanto, estudos mais aprofundados das propriedades das zeólitas e argilas vêm despertando interesse crescente para suas utilizações como materiais alternativos em troca iônica.

Atualmente, tem-se estudado a utilização das zeólitas e das argilas para o controle da poluição ambiental. Dentre as aplicações das zeólitas e argilas podemos destacar os processos relativos à catálise química, adsorção e troca iônica, sendo apenas estes dois últimos aplicados ao tratamento de efluentes. Todavia, a maior parcela de aplicações destes materiais na área ambiental tem-se voltado aos processos de troca iônica, devido a imensa capacidade de alguns tipos de zeólitas e argilas permutarem, com expressiva seletividade, grande número de íons.

Considerando que a realização de pesquisas experimentais exige planejamento adequado para otimizar seu desenvolvimento é que se sugere a utilização da Quimiometria, que consiste essencialmente na aplicação de técnicas estatísticas a fim de se planejar previamente um sistema a ser estudado. O planejamento detalhado de um experimento tem por objetivo extrair do sistema em estudo o máximo de informações relevante para a solução do problema de partida, além de minimizar os custos operacionais.

Neste trabalho serão estudadas a zeólita estilbita natural, proveniente da cidade de Imperatriz-MA, e a argila bentonítica natural primavera da cidade de Boa Vista – PB, a fim de se obter parâmetros necessários para a utilização das mesmas no tratamento de efluentes sintéticos na remoção do chumbo.

Justifica-se a realização deste trabalho em função do grande aumento observado de concentrações de metais pesados em efluentes industriais e devido ao maior rigor da legislação do controle de poluição ambiental. A poluição ambiental resultante do lançamento de águas residuárias contendo material inorgânico em solução, já se tornou um problema de graves proporções,

particularmente no que se refere a integridade do meio ambiente e as condições de saúde pública. Logo, é muito importante desenvolver tratamentos adequados a este tipo de efluente de forma a otimizar e reduzir os custos dos processos atualmente empregados.

## CAPÍTULO II

### 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – Poluição:

O nosso planeta é cheio de substâncias tóxicas. Muitas delas ocorrem de maneira natural, completamente independente de qualquer atividade humana. Mas, quando falamos em poluição, geralmente nos referimos à presença de substâncias tóxicas introduzidas pelo homem no meio ambiente. Isto não quer dizer que apenas a poluição causada pelo homem seja nociva, embora as súbitas mudanças introduzidas por ele sejam freqüentemente mais dramáticas que lentos efeitos do envenenamento de origem natural.

A poluição tornou-se um problema mais sério com o crescimento populacional, bem como a intensidade da industrialização. Foi com o crescimento populacional e com a urbanização (ou seja quando o homem passou a viver em cidades) que seus resíduos começaram a causar efeitos negativos, poluindo o ar e as águas. Ocorreu então o desenvolvimento industrial, causando sérios danos, uma vez que as substâncias tóxicas eram conduzidas pelo homem a situação errada. Deve ser lembrado que em vários casos o homem não criou as substâncias químicas venenosas. Há grandes áreas onde a terra esterilizou-se pela presença de altos níveis de chumbo, zinco, cobre ou arsênio, antes mesmo que tais substâncias fossem mineradas e transportadas às instalações industriais (Mellanby, 1982)

Segundo Mellanby (1982), Poluição pode ser designada como toda matéria ou energia que, introduzida no meio ambiente, torna-se prejudicial ou perigosa para a saúde humana e para a própria natureza, criando condições adversas as atividades sociais e econômicas e afetando as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente.

A disposição do lixo de processos industriais é um problema que vem preocupando as autoridades responsáveis pela preservação do meio ambiente. Sem uma tecnologia adequada para dispor de forma segura estes resíduos,

muitas empresas acondicionam o lixo tóxico dentro de tambores, que por sua vez são jogados em aterros sanitários, sem qualquer sistema de prevenção contra possíveis vazamentos. Nos Estados Unidos já foram verificados casos de fontes de água serem contaminadas por vazamentos dos chamados lixões químicos que chegam aos mananciais de água subterrânea, e assim comprometeram o abastecimento de toda a região envolvida, o mesmo processo já ocorreu no Brasil (Pavan, 1988).

A comunidade científica tenta esclarecer que as conseqüências do lançamento ao meio ambiente de substâncias como agrotóxicos, resíduos industriais, domésticos e compostos notadamente tóxicos, carcinogênicos ou geradores de doenças são tão problemáticas para a sobrevivência da vida do planeta quanto qualquer guerra ou catástrofe. É preciso desfazer a crença generalizada de que, se o homem cria determinado problema, a ciência não é e nunca será onipotente. Muitos problemas provocados pelo homem são irreversíveis, outros de difícil solução.

## 2.2- Metais pesados

A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano. A toxicidade do metal ou do composto metálico tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos, incluindo seu potencial cancerígeno, mutagênico e efeitos teratogênicos. Ela pode ser manifestada de forma aguda ou crônica.

Os metais pesados exercem sua toxicidade reagindo com átomos doadores de enxofre e proteínas, resultando comumente em enzimas desativadas. Substituindo elementos essenciais como cálcio e magnésio, os metais pesados podem desestabilizar a estrutura das biomoléculas. No caso dos ácidos nucleicos, a combinação certa de reação pode induzir a uma replicação defeituosa, resultando em efeitos mutagênicos que produzem desordem genérica hereditária e câncer. A natureza química de muitos metais e espécie metálica adicionais permitem movimentos de transferência levando a embriotoxicidade e a teratogenicidade.

### 2.2.1 - Chumbo

Segundo Rocha (1973) o chumbo é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, riscável com unha, deixa traços cinzentos no papel, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade. Possui condutividade térmica de  $0,83 \text{ cal/cm}^2/\text{cm}/^\circ\text{C}/\text{s}$  a  $0^\circ\text{C}$  e  $0,81 \text{ cal/cm}^2/\text{cm}/^\circ\text{C}/\text{s}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ , coeficiente de expansão térmica linear de  $29 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e aumento em volume (de  $20^\circ\text{C}$  ao ponto de fusão) de 6,1%. Baixo ponto de fusão ( $327^\circ\text{C}$ ), peso atômico 207,2 e ponto de ebulição a  $1.717^\circ\text{C}$ , emitindo, antes desta temperatura, vapores tóxicos. Apresenta retração linear na solidificação de 1 a 2,5% e alongamento de 31%.

A produção mundial de chumbo foi de 5,7 milhões de toneladas em 1988. 3,4 milhões foram obtidos a partir de  $\text{PbS}$  como matéria-prima. Os principais produtores de minério de chumbo são a ex.-URSS 15%, Austrália 14%, os Estados Unidos 12%; Canadá 11% e China 9%. As reciclagens de raspas de chumbo produzidas são utilizadas na fabricação de baterias e acumuladores de chumbo/ácido (Rocha, 1973). Em 1985 foram fabricados mais de 158 milhões de baterias de carro. Nas baterias as placas de suporte para os eletrodos são fabricadas com uma liga de 91% de  $\text{Pb}$  e 9% de  $\text{Sb}$ . O material do ânodo é o  $\text{PbO}_2$ , e o material do cátodo é o  $\text{Pb}$  esponjoso. Cerca de 80% do chumbo das baterias é recuperado e reciclado. Cerca de 15% da produção de chumbo são empregados em blindagens protetoras, tubulações e soldas. Cerca de 10 % são consumidos na fabricação de tintas e pigmentos. O  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  é usado em pigmentos vermelhos e o "branco de chumbo"  $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  era antigamente muito usado para tornar as tintas "opacas". Seu uso vem caindo por causa da toxicidade do chumbo, sendo o  $\text{TiO}_2$  uma boa alternativa.  $\text{PbCr}_4$ , é usado como forte pigmento amarelo em sinais de trânsito e sinalização de estradas. Os compostos de chumbo também são empregados em "vidro cristal" e vidros lapidados, bem como em vitrificações de cerâmica.

## 2.2.2- Comportamento e Contaminação Ambiental

Quando o chumbo é lançado no meio ambiente, ele tem um longo tempo de residência comparado à maioria dos outros poluentes. Como resultado, ele tende a se acumular em solos e sedimentos, onde, devido à baixa solubilidade, pode permanecer acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo.

No entanto, assim como com todos os metais, a espécie química é crítica quando se avalia a biodisponibilidade e a potencial ameaça ao meio ambiente.

Dois estados de oxidação do chumbo, o (+ 2) e o (+ 4), são estáveis, mas a química ambiental é dominada pelo íon Pb II, seus compostos e complexos. Em geral, o íon (+ 2) livre é mais tóxico do que complexos inorgânicos, e portanto qualquer fator que aumente a complexação e diminua a concentração do íon livre pode afetar a toxicidade do chumbo negativamente. Formas orgânicas tóxicas estão também presentes no meio ambiente, a partir de fontes diretas (fabricação, transporte e armazenamento de gasolina com chumbo e as conseqüentes emissões de exaustão de carro) além da possível mutilação química/biológica de chumbo inorgânico em sedimentos anaeróbicos (Sadiq, 1992; Forsyth et al., 1991).

## 2.2.3- Toxicidade

O chumbo é um dos metais tóxicos mais presentes entre os existentes. Ele não tem função nutricional, bioquímica ou fisiológica conhecida, e visto que não há necessidade biológica demonstrada, e que ele é tóxico para a maioria dos organismos vivos, a principal preocupação no momento é em que dose o chumbo pode se tornar tóxico (Goyer, 1996).

Em 1975, o Centro de Controle de Doenças (CDC) em Atlanta recomendou que o nível permissível de chumbo no sangue fosse de 30 ug/dl (tanto para adultos quanto para crianças). Esses níveis foram reduzidos em 1985 para 25 ug/dl, e novamente em 1991, definindo um nível de chumbo no sangue de 10 ug/dl como um nível para ação ou intervenção (USPHS, 1997). Ainda mais

importante é a recomendação atual de que talvez não haja níveis aceitáveis de chumbo no sangue que não produzam efeitos tóxicos, especialmente no sistema nervoso central em desenvolvimento (Goyer, 1993).

O ser humano quando exposto a vapor, fumaças, pó e efluente com chumbo, pode inalar e absorver este metal, levando a intoxicação, que afeta o sistema neurológico, causando a doença conhecida como plumbismo ou saturnismo.

#### **2.2.4- Descargas Domésticas**

Os metais pesados presentes nos rejeitos domésticos podem ser derivados de descargas de áreas residenciais e de indústrias de serviço, tais como: oficinas mecânicas e restaurantes. Entretanto, os resíduos domiciliares contêm uma quantidade significativa de metais. O zinco é um dos metais mais abundantes presente nos excrementos humanos e ocorre em concentrações de aproximadamente 250 ppm de sólido seco. A concentração do cobre nos excrementos humanos é de aproximadamente 68 mg/kg seguido pelo chumbo, níquel, e cádmio em 11; 4,7 e 2 mg/kg, respectivamente. Estas concentrações foram comparadas com os metais pesados em um levantamento feito em lodos de esgoto de 17 pequenas fábricas domésticas no leste da Inglaterra. As concentrações médias do zinco e do cádmio encontradas foram duas vezes maiores do que nos excrementos, entretanto para o cobre, níquel, e chumbo foram bem maiores. Estas diferenças ilustram que existem fontes mais relevantes de metais pesados no esgoto doméstico do que os excretados pelos seres humanos.

Produtos usados no dia a dia tais como: pasta de creme dental, cosméticos, medicamentos, desinfetantes, e cêras para polimento podem conter metais pesados. Desinfetantes que contêm compostos de alumínio e cosméticos que apresentam uma variedade de metais em suas formulações são lançados nos esgotos domésticos durante o banho. Fluoreto de estanho (II) é um dos ingredientes comuns de pastas de dentes, calcula-se que aproximadamente 1.000.000 kg de estanho originados destes ingredientes são jogados nos Estados

Unidos a cada ano. Atkins e Hawley (1978), classificaram os produtos domésticos em 29 categorias e concluíram que em 22 delas apresentam pequenas concentrações de metais pesados em sua composição. Foi verificado ainda que os resíduos gerados por hotéis e restaurantes, laboratórios, lava-jatos, mercearias, e shopping centers não são normalmente considerados como resíduos industriais. Metais pesados como alumínio, chumbo e zinco aparecem em grande variedade de produtos e que conseqüentemente devem aparecer em quantidades relativamente altas nos esgotos domésticos.

### **2.2.5- Descargas Industriais:**

Metais pesados são amplamente usados em aplicações industriais tendo assim, influência marcante na composição dos resíduos. São encontrados como contaminantes de diversas plantas industriais, visto que os mesmos fazem parte dos processos; verifica-se que as incidências em quantidades acima dos limites permissíveis pela lei geram problemas sérios ao equilíbrio do meio ambiente e ao bem estar dos seres vivos. O setor industrial tem sido a principal fonte de geração e emissão destes poluentes na natureza, em níveis cada vez mais crescentes. A Tabela I apresenta os principais metais pesados e sua ocorrência nos processos industriais de acordo com Braile e Cavalcanti, 1993.

Tabela I - Principais poluentes industriais

POLUENTES	ORIGEM DOS DESPEJOS
Bário (acetato)	Mordente em tinturarias.
Bário (fluoreto)	Tratamento de metais.
Cromo (hexavalente)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica.
Cobalto	Tecnologia nuclear, pigmentos.
Cobre (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels.
Cobre (nitrato)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas.
Cobre (sulfatos)	Curtimento, tintura, galvanoplastia.
Chumbo (acetato)	Impressoras, tinturarias e fabricação de outros sais de chumbo.
Chumbo (cloreto)	Fósforos, explosivos, mordentes.
Chumbo (sulfato)	Pigmentos, baterias, litografia.
Mercúrio (cloreto)	Fabricação de monômeros.
Níquel (sulfato amoniacal)	Banhos de galvanoplastia.
Níquel (nitrato)	Galvanização.
Zinco	Galvanização.
Zinco (cloreto)	Fábrica de papel, tintas.

**Fonte:** Braile e Cavalcanti, 1993.

Existem poucas informações disponíveis na literatura sobre tecnologias de tratamento de efluentes contendo metais pesados com uso de zeólitas naturais, que em relação aos métodos comumente utilizados nesta prática pode ser uma alternativa, devida principalmente ao baixo custo das zeólitas, e mais ainda por termos uma reserva com 100 km<sup>2</sup> da zeólita estilbita em nosso território ainda sem grandes aplicações industriais. Este fato é que motivou o desenvolvimento deste trabalho.

### 2.3 – Zeólitas

As zeólitas são aluminosilicatos cuja estrutura compõe-se de uma rede tridimensional de tetraedros  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_2$  ligada entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. Elas foram inicialmente identificadas por Crönsted em 1756, com a descoberta da Zeólita Estilbíta (Mumpton, 1973). O vocábulo zeólita provém do grego “zeo” ferver e “lithos” pedra e juntas significam “pedras que ferverem”, em alusão à propriedade observada por Crönsted de que as zeólitas, quando submetidas ao aquecimento, se assemelham a uma substância em processo de ebulição”.

Segundo Giannetto (1990), termo zeólita foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca e a dessorção reversível de água. Atualmente, este termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns, constam de um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros  $\text{TO}_4$  (T= Si, Al, B, Ga, P, Fe, Co) unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. A estrutura apresenta canais ou cavidades de dimensões nos quais se encontram eventuais cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos de sais. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa.

Os átomos de Al ou Si (chamados de átomos T) ocupam o centro de tetraedros e os átomos de oxigênio ocupam os vértices, como mostra a Figura 1.

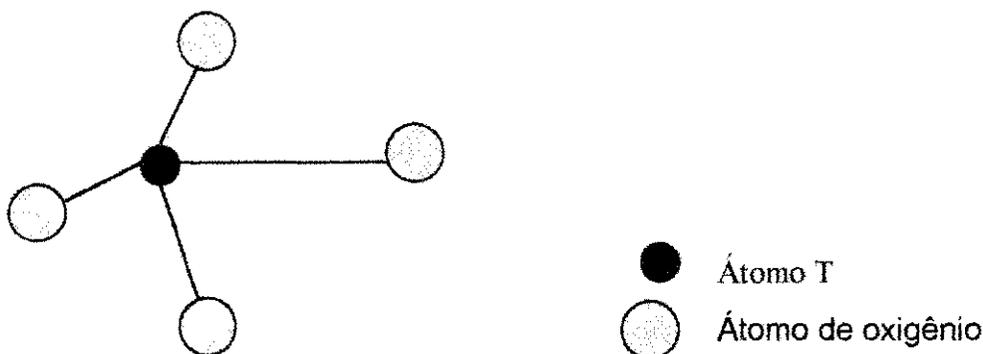


Figura 1 – Tetraedro  $\text{TO}_4$

Fonte: Rupp e Aguiar, 1995.

Após a desidratação completa de uma zeólita, os canais podem ser preenchidos novamente com água, amônia ou uma enorme variedade de outras substâncias. Este processo de adsorção é seletivo e depende da estrutura particular da zeólita e do tamanho das moléculas a serem adsorvidas, por esta razão, as zeólitas são denominadas "peneiras moleculares," pois são capazes de adsorver moléculas suficientemente pequenas para ocuparem os interstícios, não atuando, entretanto, sobre as moléculas grandes demais para esses mesmos interstícios (Davis, 1991).

As zeólitas também possuem uma outra propriedade particularmente útil que é sua capacidade de troca iônica, que é a capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação. A água contendo íons de metais, por exemplo, pode passar facilmente através dos canais e neste processo os íons em solução podem ser trocados por íons na estrutura. Derouane e Gabelica (1980), denominaram este processo como "troca iônica" ou "troca de cátions" . Em função destas características, as zeólitas podem ser amplamente utilizadas no tratamento de efluentes.

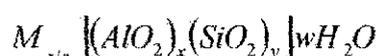
### **2.3.1 - Mineralogia das Zeólitas**

As Zeólitas compreendem um dos maiores grupos de minerais conhecidos, abrangendo aproximadamente 40 espécies diferentes catalogadas. Como decorrência do grande valor que adquiriram nas últimas décadas, foram efetuadas inúmeras pesquisas de laboratório, as quais vieram acrescentar, as espécies naturais, cerca de 150 espécies artificiais (produzidas em laboratórios), isto é, mais de uma centena de espécie sem correspondentes na natureza. São minerais de baixa dureza, de sistemas cúbico, hexagonal, ortorrômbico ou monoclinico, com baixo índice de refração, brilhos vítreos, transparentes a translúcidos (Breck, 1974).

### 2.3.2 - Estrutura das Zeólitas

As zeólitas são silicoaluminatos cristalinos, cuja estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis as das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis a 3 à 13 Å conforme o tipo de estrutura.

A fórmula estrutural das zeólitas expressa pela cela unitária cristalográfica, que é a estrutura capaz de representar a zeólita, ou seja, é a estrutura básica que se repete em um cristal, pode ser representada da seguinte forma:



Onde:

M é cátion que pode ser trocado, geralmente, são íons do grupo IA ou IIA. No entanto, outros cátions metálicos, não metálicos ou orgânicos podem também ser usados para balancear a carga da estrutura.

n é a valência do cátion;

( x+y ) é o número total de tetraedros por célula unitária.

w representa o número de moléculas de água.

A estrutura confere a zeólita uma capacidade reacional particular, em função da uniformidade de distribuição de seus componentes, dos sistemas de canais e dos poros.

Os canais e cavidades dão as zeólitas uma estrutura microporosa, que faz com que estes materiais apresentem uma superfície interna extremamente grande, quando comparada com sua superfície externa. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Porém, esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, já que somente poderão entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico, o qual varia de acordo com o tipo de zeólita.

As principais propriedades que são decorrentes das estruturas da zeólitas são as seguintes (Breck, 1974):

- Alto grau de hidratação.
- Baixa densidade e um grande volume de vazios quando desidratada.
- Alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada.
- Propriedades de troca catiônica.
- Canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados.
- Propriedades catalíticas.
- Adsorção seletiva de gases e vapores.

Várias classificações estruturais das zeólitas já foram propostas, conforme observado por Hay (1966). As classificações mais antigas eram baseadas nas propriedades morfológicas. As classificações mais gerais referem-se ao tamanho dos poros, como apresentado na Tabela II, visto que estes variam com uma série de parâmetros.

Tabela II - Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros.

Zeólita	Átomos de O que formam abertura	Diâmetro de poro (Å)	Exemplos
Poros extra grande	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poros grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, B, $\Omega$
Poros mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequeno	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

**Fonte:** Giannetto, 1990

A densidade das zeólitas varia geralmente entre 1,9 e 2,4 g/cm<sup>3</sup>. A troca iônica com metais pesados acarreta um aumento na densidade, que depende principalmente da estrutura básica das zeólitas e da quantidade de vazios. Por exemplo, zeólitas que são ricas em bário podem ter densidade de até 2,8 g/cm<sup>3</sup> (Breck, 1974).

Na Tabela III estão descritas as principais características das zeólitas, que estão relacionadas com a estrutura e a composição química. Os principais métodos empregados na caracterização e identificação das zeólitas são baseados na composição química, propriedades ópticas, propriedades físico-químicas e na estrutura cristalina básica.

As técnicas usuais utilizadas na caracterização das zeólitas são difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X, adsorção de N<sub>2</sub> (B.E.T) e adsorção atômica, análise térmica e adsorção física dos gases. Por outro lado, Giannetto (1990), afirma que devido às limitações inerentes a cada um dos métodos faz-se necessário o uso das diversas técnicas em conjunto para obter uma boa caracterização tanto qualitativa quanto quantitativa da amostra.

Tabela III - Características gerais das zeólitas

<b>Diâmetro de poro</b>	2 a 12 Å
<b>Diâmetro de cavidades</b>	6 a 12 Å
<b>Capacidade de troca catiônica</b>	0 a 800 mEq/100g
<b>Capacidade de adsorção</b>	0,35 mEq/g
<b>Estabilidade térmica</b>	Desde 200°C até 1000°C

Fonte: Giannetto, 1990.

### 2.3.3- A zeólita estilbita

A estilbita é um mineral da classe dos silicatos, inserindo no subgrupo de tectosilicatos do grupo das zeólitas minerais. Ela é talvez a mais popular das zeólitas naturais. Sua estrutura possui aberturas típicas das zeólitas, o que lhe confere a propriedade de seletividade de forma, a qual permite o acesso aos poros de algumas moléculas e outras não, dessa forma ela pode ser considerada uma peneira molecular.

## Fórmula Química da zeólita estilbita



### Composição:

- Silicato hidratado de alumínio e cálcio.

### Propriedades Físicas:

- Cor rosa ou branca, e também pode ser tingida de amarelo e vermelha.
- Os cristais são transparentes e possuem sistema monoclinico.
- Sua dureza está em 3,5 – 4.
- Minerais associados: quartzo, calcita, heulandita, natrolita e outras zeólitas.
- Ocorrências são citadas na Índia, Escócia, Finlândia, Estados Unidos, Nova Escócia, Canadá e mais recentemente no Brasil.

Ames (1966) utilizou a zeólita estilbita proveniente da Nova Escócia para remoção de Césio e Estrôncio na forma de cloretos em soluções sintéticas inorgânicas, onde a mesma se mostrou seletiva para estes cátions, também foi observado que o aumento da temperatura é um fator que favorece a remoção destes cátions. A Figura 2 apresenta a estrutura da zeólita estilbita.

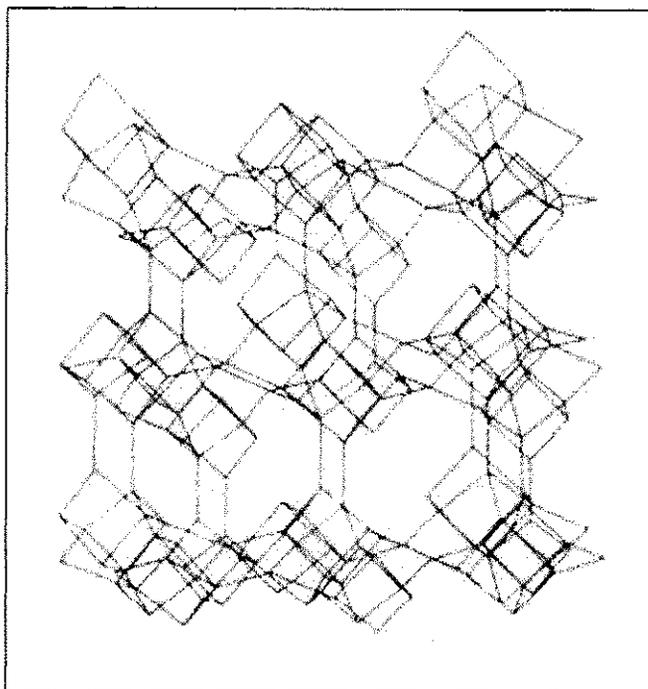


Figura 2 – Estrutura da zeólita estilbita

Fonte: Méier, 1996.

#### 2.3.4 - Remoção de metais pesados das zeólitas:

Diversas zeólitas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de troca para vários metais pesados e, por esta razão, estão sendo estudadas para remoção de metais pesados dos efluentes industriais e para recuperação de metais preciosos ou semipreciosos. Estudos nesta área estão sendo realizados, principalmente, no Japão, Estados Unidos e Cuba.

As zeólitas saturadas com os metais pesados podem ser recuperadas de diferentes formas, como por ebulição ou por técnicas convencionais metalúrgicas. Além disso, podem ser dispostas seguramente em aterros específicos, visto que os metais pesados presentes na zeólita se situam em sítios específicos de troca da estrutura cristalina e desta forma dificilmente podem ser liberados no meio ambiente. A zeólita clinoptilolita, têm-se mostrado eficaz na remoção destes

elementos, mesmo quando presente no solo, evitando que eles sejam ingeridos através dos vegetais comestíveis.

Segundo Blanchard et al. (1984), a zeólita natural clinoptilolita apresenta maior seletividade para o chumbo e menor para o mercúrio.

Pansini (1996) estudou a remoção de metais pesados de efluentes industriais com o uso de zeólitas naturais onde o chumbo se mostrou como cátion que apresentou mais afinidade para o processo de troca iônica.

Siqueira (2001) estudou a remoção do metal chumbo II de efluente sintético com o uso de Zeólita Estilbita e obteve 95% da remoção do metal. A concentração inicial da solução 100 mg/L para um pH = 4,5; granulometria na faixa de 100-150 mesh e zeólita com pré-tratamento com uma relação massa de zeólita/volume de solução de 1/100.

Um estudo realizado por Leppert (1990) relatou que a zeólita, em particular clinoptilolita, demonstra uma forte afinidade para o Pb e outros metais pesados.

O sódio, o cálcio, o potássio e outros íons trocáveis positivamente carregados ocupam os canais dentro da estrutura, e podem ser substituídos com os metais pesados. A Tabela IV apresenta algumas das capacidades relatadas de adsorção para zeólita.

Tabela IV – Relatos da capacidade de adsorção para zeólita.

<b>Materiais</b>	<b>Fonte</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr(III)</b>	<b>Cr(VI)</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>
CETYL- ameded zeólita	Santiago et al.1992	—	—	0,65	—	—
EHDDMA- ameded zeólita	Santiago et al.1992	—	—	0,42	—	—
Zeólita	Leppert, 1990	84,3	26,0	—	150,4	155,4

Pansini (1996), estudou a remoção de metais pesados de efluentes industriais com o uso de chabazita e clinoptilolita, onde ambas as zeólitas apresentaram maior seletividade para  $Pb^{2+}$  e menor para o  $Cr^{3+}$ . A concentração inicial das soluções foi de 100mg/L para pH = 4,5 com relação de zeólita/volume de solução.

As zeólitas naturais além de possuírem alta seletividade para vários íons metálicos e serem consideradas satisfatório para a remoção de metais pesados de efluentes industriais, por causa de sua disponibilidade, particularmente no Japão e Estados Unidos, têm sido estudadas para remoção de Cádmio, Cobre, Chumbo e Zinco de efluentes.

### 2.3.5- Capacidade de troca iônica em zeólitas

A capacidade de troca iônica está diretamente relacionada com a quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica. A base fundamental da capacidade de troca depende, portanto, diretamente da composição química da zeólita. Logo, um parâmetro de suma importância nesta determinação é a "SAR" razão sílica/alumínica ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Alta capacidade de troca é observada para zeólitas com baixa relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Szostak, 1989). Em soluções aquosas a capacidade de troca está associada as propriedades das zeólitas hidratadas.

Como a capacidade de troca iônica de uma zeólita é uma função da relação Si/Al da estrutura cristalina, sua capacidade máxima teórica de intercâmbio iônico pode ser dada pela seguinte relação (Eyde, 1992):

$$\rho \text{ CTC}_T = (N_{\text{Al}} / N_{\text{av}}) / V_C \quad (\text{II.1})$$

Onde:

$\text{CTC}_T$ : Capacidade teórica máxima de troca catiônica (equivalente 1 grama da zeólita).

$N_{\text{Al}}$ : Número de átomos de alumínio por cela unitária da zeólita.

$N_{\text{av}}$ : Número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  / mol).

$\rho$ : Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$V_C$ : Volume da cela unitária ( $\text{cm}^3$ ).

Todavia, a capacidade teórica máxima de troca catiônica, número de equivalentes intercambiáveis por massa da cela unitária, nem sempre é alcançada, devido a existência de sítios catiônicos praticamente inacessíveis. A

Tabela V mostra alguns desses valores para as zeólitas mais utilizadas como trocadores iônicos

Tabela V - Propriedades das zeólitas empregadas como trocadores iônicos.

Zeólita	Razão SiO <sub>2</sub> /AlO <sub>3</sub>	Capacidade Teórica Máxima Típica (Forma sódica - mEq/q)
A	2,0	7,0
X	2,5	6,4
F	2,0	7,0
Y	4,8	4,4
Chabazita	4,0	4,9
Erionita	6,0	3,8
Analcima	4,0	4,9
Clinoptilolita	10,0	2,6
Mordenita	10,0	2,6

**Fonte:** Breck, 1974.

A capacidade de troca catiônica está diretamente relacionada com a quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica. Assim sendo, baixas razões Si/Al, isto é altas concentrações de alumínio, favorecem a troca. Porém, para uma boa eficiência de intercâmbio, outros parâmetros devem ser observados, tais como: a natureza das espécies catiônicas em solução e as espécies aniônicas a estas associadas, o solvente empregado e a temperatura. Cátions de maior carga e menor raio, em princípio, são preferidos pela zeólita. No entanto, cátions de grande raio de hidratação, mesmo que de carga alta, podem ser recusados por efeitos estéricos, já que os canais zeolíticos são de dimensão molecular. Por este motivo, a zeólita pode ser mais seletiva a um cátion do que a outro. Além disso, os efeitos de eletroseletividade, formação de pares e complexos iônicos bem como a "elasticidade" da estrutura podem afetar significativamente o mecanismo de troca. De fato Kesraoui-Ouki et al. (1994), afirmam que a seletividade é uma medida da capacidade da zeólita de orientar a reação de troca para um determinado cátion em detrimento dos demais cátions presentes em solução, estando relacionada com as distâncias entre os sítios

aniônicos da estrutura zeolítica, com o raio catiônico, com a energia de hidratação e a valência dos cátions envolvidos no processo de troca.

A troca iônica nas zeólitas ocorre através da substituição direta dos cátions de compensação, como sódio, que neutralizam a carga negativa que aparece associada aos íons de alumínio tetracoordenados da estrutura zeolítica, por cátions da solução, conforme ilustrado na Figura 3.

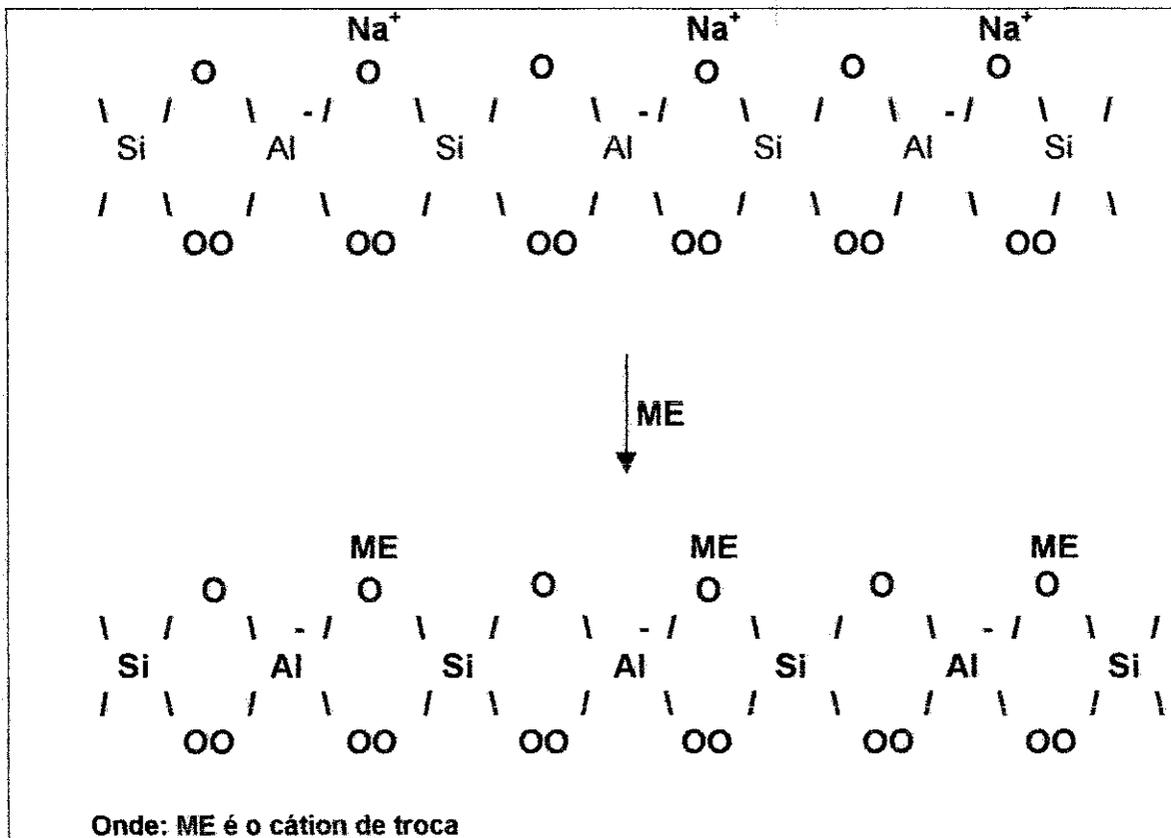


Figura 3 - Processo esquemático de troca iônica nas zeólitas

Fonte: Rupp e Aguiar, 1995.

## 2.4-Argila

Segundo Sousa Santos (1989), uma argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

O nome "argila" é usado como petrográfico para designar uma rocha e também como um termo para designar uma faixa de dimensão de partículas na análise mecânica de rochas sedimentares e solos. Como termo petrográfico, é difícil de ser definido precisamente devido à grande variedade de materiais que têm sido designados por argilas. De maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. O termo "folhelho" é usado para argilas laminadas ou estratificadas naturalmente; pode o folhelho ter a mesma consistência ou textura das argilas usuais ou ser completamente adensado e duro, chamando-se então "argilito".

### 2.4.1 – Estrutura das argilas

A argila é um silicato de alumínio hidratado, composto por alumínio (óxido de alumínio), sílica (óxido de silício) e água.

Os argilominerais do grupo da esmectita (bentonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscoita, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos pela família 2:1, ou seja, por duas folhas de silicato tetraédrico, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas.

### 2.4.2- Aplicações industriais das argilas

Existem produtos industriais em que entram argilas, quer como matéria-prima fundamental, quer específica, ou então como componente acessório ou alternativo. As argilas são materiais interessantes para as indústrias porque são

encontrados em abundância na natureza e, portanto, tem um baixo custo. Dentre suas aplicações podemos citar (Souza Santos, 1975):

- **Indústria Cerâmica** – usa argilas na fabricação de cerâmica vermelha (tijolos, telhas, ladrilhos de piso, lajes e material ornamental), argilas brancas (material sanitário, louça doméstica, azulejos e pastilhas, porcelana doméstica, de laboratório e técnica), material refratário (sílico - aluminosos e aluminosos).
- **Indústria de Borrachas e Plásticos** – que as utilizam como cargas ativas e inertes.
- **Indústria Metalúrgica** – que usa as argilas como aglomerantes de areias de modelagem para fundição de metais e para pelotização de minérios de ferro.
- **Indústria Utiliza Argilas Como Diluentes Primários e Secundários (Pós Inertes)** – para inseticidas e pesticidas.
- **Indústria de Óleos Comestíveis e de Derivados do Petróleo** - utilizam argilas como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais.
- Argilas são usadas como agentes tixotrópicos em lamas para a perfuração de poços de sondagem de petróleo e de água (artesianos).
- Argilas especiais são usadas como catalisadores no craqueamento de petróleo para a produção de gasolina.
- Argilas são utilizadas com finalidades específicas, como por exemplo, na manufatura de minas de lápis, como carga para sabão e tecidos, como pigmentos para tintas, na fabricação de cimentos e de produtos farmacêuticos.

Grande número das argilas industriais utilizadas no mercado interno provém de jazimentos brasileiros, havendo, entretanto, importações de argilas especiais. Apesar de grande parte dessas argilas serem ainda importadas, já existe o emprego parcial de argilas nacionais para alguns desses usos (puras ou misturadas), visando diminuir o preço de custo do processo industrial da argila estrangeira.

### 2.4.3-Bentonitas

O nome "bentonita" foi dado em função do depósito descoberto em folhelhos argilosos do Fort Benton, Wyoming (EUA), onde essa argila foi pela primeira vez caracterizada como um tipo especial de argila. Todos os tipos de bentonita têm algum ou vários argilominerais do grupo da esmectita, com montmorilonita como argilomineral predominante. As argilas que contêm a maior porcentagem de montmorilonita são as bentonitas e as terras fuller.

Bentonitas são argilas vulcânicas muito plásticas, contêm mais sílica do que alumínio, se origina das cinzas vulcânicas. Apresenta uma aparência e tato gorduroso, pode aumentar entre 10 e 15 vezes seu volume ao entrar em contato com a água. Adicionada a argilas para aumentar sua plasticidade. Funde por volta de 1200° C. É uma argila coloidal composta principalmente por montmorilonita que incha em contato com umidade. A bentonita é a base essencial da maioria das lamas de perfuração e transfere para a lama propriedades tais como a tixotropia (fenômeno que diminui a viscosidade quando são agitados), apresentam certos líquidos cuja formadora de gel que não é corrosivo, não abrasivo e lubrificante (Clarck K, 1992).

As argilas esmectíticas antigamente conhecidas como montmorilonitas e bentonitas, caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca catiônica e também por apresentarem um intenso inchamento quando estão em suspensão. São materiais interessantes para as indústrias, porque são encontrados em abundância na natureza e, portanto, têm um baixo custo (Souza Santos 1975).

Estas argilas esmectíticas são policatiônicas no seu estado natural. Os argilominerais desse grupo são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura cristalina em substituição isomórfica. A estrutura cristalina peculiar dos argilominerais gera uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organo-metálicos. A troca por cátions específicos pode gerar centros ativos nos argilominerais, tornando-os catalisadores para um grande número de reações químicas de uso industrial.

Fórmula química da argila bentonítica:



Composição:

- Silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado.

Propriedades físicas:

- Cor: branca, cinza, rosa, azul.
- Cristalografia: Monoclínica.
- Sua dureza está em 1 – 2.
- Minerais associados: zeólita, quartzo e outros minerais de argila.
- Ocorrência: produto de alteração de rochas ígneas efusivas, metamórficas e sedimentares em ambiente mal drenado. A Figura 4 apresenta a estrutura da argila esmectítica

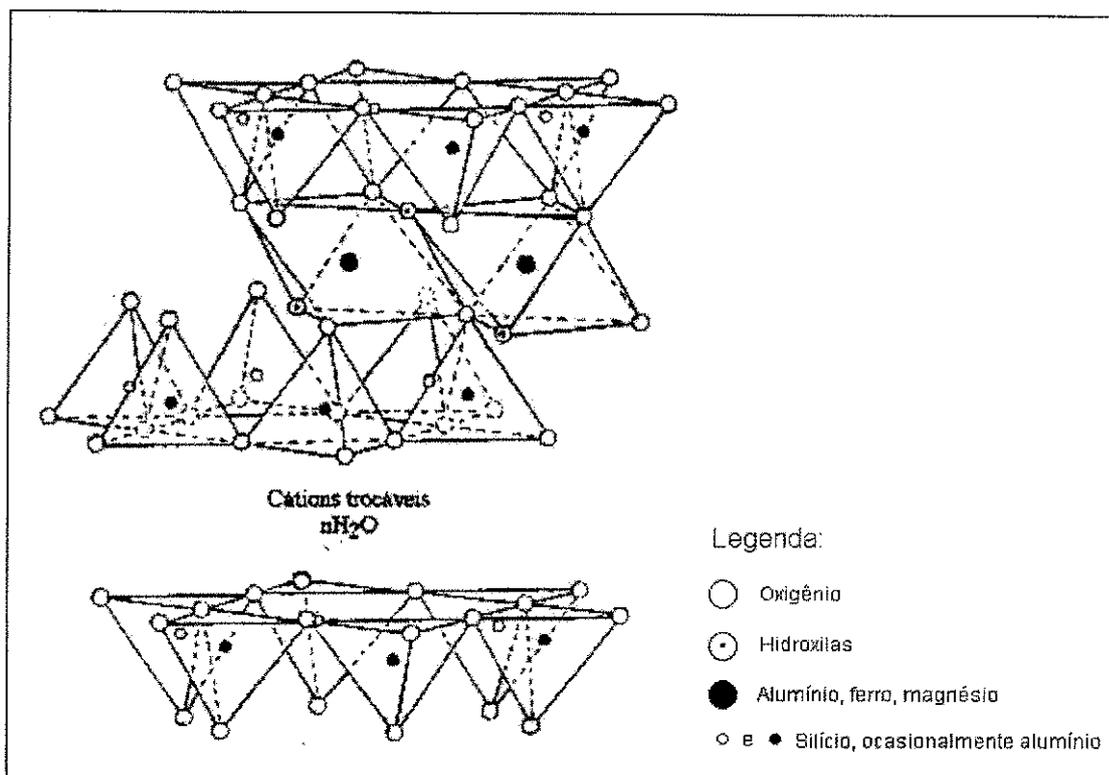


Figura 4 – Estrutura da argila esmectítica

Fonte: Pinnavaia, 1983.

#### 2.4.4 - Remoção de metais pesados das argilas:

Diversos materiais sorventes não convencionais têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Esses solventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial, tais como: altas capacidades de sorção, abundância e baixo custo (Costa, 1999; Al-Haj Ali e El-Bishtawl, 1997).

A partir dos últimos anos, no entanto, estudos mais aprofundados das propriedades das bentonitas vêm despertando interesse crescente para sua utilização como materiais sorventes alternativos. Estas argilas são constituídas por minerais do tipo montmorilonita ou esmectita (Sousa Santos, 1975) dispostas em lamelas paralelas de hábito monoclinico, sendo que cada retículo elementar resulta da associação de duas camadas de tetraedros (sílica) e uma camada de

octaedros (gibbsite-hidróxido de alumínio) originando a estrutura do tipo 2:1 ou T-O-T (Azambuja, 1970).

Como a zeólita, a capacidade de adsorção das argilas resulta de uma carga negativa ligada na estrutura. Essa carga negativa é neutralizada pela adsorção das espécies carregada positivamente, dando a argila a habilidade de atrair e prender cátions como metais pesados. A área de grande superfície das argilas (até 800 m<sup>2</sup>/g) contribui também para a capacidade elevada de adsorção (Cadena et al., 1990).

Há três classes básicas das argilas: caulinita, micas e esmectitas (por exemplo, a montmorilonita). Das três espécies, a argila montmorilonita tem maior cristais, maior área superficial e elevada capacidade de troca de cátions. Assim as argilas montmorilonitas apresentam maior capacidade de adsorção.

Um estudo realizado por Griffin et al. (1977) encontrou a remoção do Hg com a montmorilonita cinco vezes maior do que a caulinita.

As bentonitas caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por íons Mg ou Fe, principalmente. Estas substituições isomórficas originam um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, além de apresentarem ligações quebradas nas extremidades que deverão ser compensadas por cátions. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica, semelhante as zeólitas naturais.

As bentonitas têm sido empregadas no tratamento de efluentes devido a sua propriedade de troca catiônica, mas, por sua pouca capacidade de acumulação de íons metálicos, têm sua aplicabilidade limitada. Neste sentido, foi observado por vários autores (Coelho e Sousa Santos, 1988; Appleton et al., 1999), que a baixa capacidade de acumulação das bentonitas poderá ser superada via homoionização – homogeneização dos cátions superficiais – e intercalação com compostos orgânicos ou inorgânicos específicos tornando-as materiais supersorventes com altas capacidades de remoção e de acumulação de poluentes.

Tabela VI - Estudos publicados sobre a remoção de metais e compostos orgânicos em argilominerais.

Argilomineral	Capacidade de remoção mMolg-1	Autores
MS + compostos orgânicos	Cu <sup>2+</sup> ; 0,90 Ni <sup>2+</sup> ; 0,64	Appleton, Cox e Rus-Romero, 1999.
E + Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl e E + Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Clorofenóis; 20 x 10 <sup>-3</sup>	Zielke e Pinnaraia, 1988.
E magnésicas	Co <sup>2+</sup> ; 27,5 x 10 <sup>-3</sup>	Schlegel, Charlet e Manceau, 1999.
E policatiônica	Zn <sup>2+</sup> ; 0,739 Pb <sup>2+</sup> ; 0,738	Briagatti et al. 1995
MS + cloreto de cetil pirídio	Clorofenóis; 0,08	Srinivasan e Fogler, 1990.
C + ácido + Na	Cu <sup>2+</sup> ; 4,6 x 10 <sup>-3</sup>	McBride, 1978.
MS	Hg <sup>2+</sup> ; 2 x 10 <sup>-4</sup>	Viraraghavan e Kapoor, 1994.
MS + ácido	Cd <sup>2+</sup> ; 0,044 Zn <sup>2+</sup> ; 0,044	González Parada et al. 1994.
MS + tratamento térmico	Cd <sup>2+</sup> ; 0,147 Zn <sup>2+</sup> ; 0,069	González Parada et al. 1994.
MS + 3 mercaptopropiltrimetoxiisilano	Pb <sup>2+</sup> ; 0,34 Hg <sup>2+</sup> ; 0,32	Mercier e Detellier, 1995.
C	Pb <sup>2+</sup> ; 2,29	Orumawense, 1996.

MS: Montmorilonita sódica

E: Esmeclitas

C: Caulinita

#### 2.4.5- Capacidade de troca de cátions em argilas

As argilas têm a propriedade de reagir quimicamente e reversivelmente com cátions devido ao fato de apresentarem uma carga negativa em sua superfície externa devido as substituições isomórficas dentro do cristal dos argilominerais de Al<sup>3+</sup> por Mg<sup>2+</sup> e de Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> e também devido as ligações

partidas (*braken bonds*) dos íons superficiais do cristal, além da substituição do hidrogênio das hidroxilas. As argilas do grupo da caulinita apresentam CTC menor que as do grupo da montmorilonita, porque todas elas, além de trocarem cátions em sua superfície externa, também adsorvem cátions entre as camadas estruturais. Os cátions naturalmente fixados são  $H^+$  ou  $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , e  $Al^{3+}$ , podendo eles ser trocáveis por outro cátion, como, por exemplo,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ; o íon  $Na^+$  troca totalmente o  $Ca^{2+}$  natural (Sousa Santos, 1989).

A capacidade de troca catiônica nas bentonitas varia de 80 a 150 meq/100g bentonita (Souza Santos, 1975).

O melhor exemplo de troca catiônica nas argilas é a substituição de  $Mg^{+2}$  por  $Al^{+3}$  nas montmorilonitas (Figura 3). A troca deixa elétrons excedentes, ou seja, cargas negativas das superfícies das lâminas. Estas são compensadas por cátions adsorvidos que unirão as placas em grandes pilhas. Os cátions podem ser monovalentes como o  $Na^+$  ou bivalentes como o  $Ca^{+2}$  e o  $Mg^{+2}$ . Desta forma, a montmorilonita pode ser cálcica ou sódica.

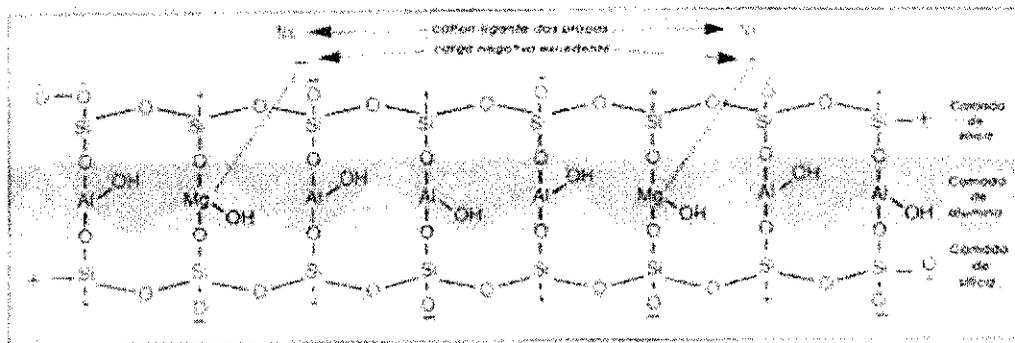


Figura – 5 Processo esquemático de troca iônica nas argilas.

Fonte: Pereira, 2001.

## 2.5 - Processo de troca iônica:

O processo de troca iônica envolve o contato de uma fase fluida livre (líquida ou gasosa) com uma fase rígida (sólida), particular, que tem a propriedade de reter e guardar seletivamente, uma ou mais de uma, entre as

espécies contidas inicialmente no fluido. Em geral, pode-se recuperar o soluto ou ainda, purificar e reutilizar o adsorvente de modo que devem existir também as condições de reversibilidade.

Em um sentido mais amplo, materiais de troca iônica podem ser considerados como ácidos ou bases insolúveis, que são convertidos em sais, permanecendo insolúveis. Esta definição engloba uma grande variedade de substâncias e inclui substâncias orgânicas ou inorgânicas, sólidos ou líquidos e materiais granulados ou pulverizados.

De acordo com o grupo ativo os materiais de troca iônica podem ser classificados como materiais de troca catiônica ou troca aniônica, os quais contêm, respectivamente, ânions ou cátions fixados em sua estrutura, ou mesmo ambos os íons, no caso dos trocadores anfóteros.

Os materiais de troca iônica apresentam certos requisitos básicos para a sua utilização, tais como:

- Devem ser suficientemente hidrofílicos, para permitir a difusão de íons através da sua estrutura em uma velocidade finita e utilizável.
- Devem possuir uma solubilidade desprezível.
- Devem possuir um número suficiente de grupos iônicos, acessíveis para a troca.

Mediante o uso isolado ou seqüencial de trocadores iônicos é possível fazer o tratamento da água de forma a torná-la apropriada a qualquer aplicação, como as simples operações de lavagem, que requerem apenas a água livre de dureza, até a remoção de metais pesados passando por outras utilizações, tais como na indústria química e eletrônica.

A Tabela VII apresenta as propriedades dos cátions comumente encontrados em efluentes industriais, onde se observa que a afinidade aumenta com o aumento do número atômico em cada série, com o aumento do raio iônico, mas com o decréscimo do raio hidratado. Entretanto, deve-se observar que o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, temperatura, presença de interferentes e vários outros fatores, podendo então ter um valor variável em função de determinada aplicação.

Tabela VII - Propriedades dos cátions mais encontrados em efluentes industriais.

Ion	Raio Iônico	Raio Iônico Hidratado		Energia livre de hidratação(Kcal/g-íon)	
	(A)	(1)	(2)	(3)	(4)
Na <sup>+</sup>	0,95	3,58	4	-96,9	-89,6
K <sup>+</sup>	1,33	3,31	3	-79,3	-72,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,48	3,31	2,5	-	-69,7
Mg <sup>2+</sup>	0,65	4,28	8	-452,7	-439,1
Ca <sup>2+</sup>	0,99	4,12	6	-377,9	-361,9
Ni <sup>2+</sup>	0,69	4,04	6	-491,2	-
Cu <sup>2+</sup>	0,72	4,19	6	-494,8	-481,6
Zn <sup>2+</sup>	0,74	4,30	6	-481,9	-468,9
Cd <sup>2+</sup>	0,97	4,26	5	-	-414,7
Pb <sup>2+</sup>	1,32	4,01	4,5	-	-342,6
Cr <sup>3+</sup>	0,64	4,61	9	-1005,5	-

Temperatura: 25°C

Fonte: (Nightingale<sup>(1)</sup>, 1959; Lange<sup>(2)</sup>, 1973; Berry et al.<sup>(3)</sup> 1980; Marcus<sup>(4)</sup>, 1985).

As operações de troca iônica podem ser conduzidas de forma contínua ou descontínua. Em um processo descontínuo, operação em batelada, agita-se o adsorvente com a água que se deseja tratar, em um reator onde se processa a reação, até atingir o equilíbrio. O adsorvente, uma vez esgotado sua capacidade de troca, é então extraído por sedimentação ou filtração e, seguidamente, pode ser regenerado e reutilizado.

Em um processo contínuo, o material de intercâmbio é colocado em um trecho de uma coluna por onde se faz passar a água a ser tratada. Essa técnica pode ser considerada como um grande número de equilíbrio consecutivo em batelada, onde o adsorvente, posto em contato com a solução, é esgotado em cada estágio de equilíbrio, sendo a extensão de troca limitada pelo coeficiente de distribuição do soluto no meio. Logo, os íons a serem trocados vão utilizando sempre o adsorvente na sua forma original à medida que a solução percola através da coluna.

A relativa facilidade de ocorrência do processo de troca iônica tem motivado o seu uso cada vez mais crescente na engenharia do meio ambiente, e é neste contexto que este trabalho propõe o estudo da utilização da zeólita mineral estilbita na remoção de metais pesados.

A troca iônica nas zeólitas e nas argilas ocorre através da substituição direta dos cátions de compensação, como sódio, que neutralizam a carga negativa que aparece associada aos íons de alumínio tetracoordenados da estrutura, por cátions da solução.

O comportamento do processo de troca iônica, de forma geral, depende dos seguintes fatores (Sherman, 1984):

- Natureza das espécies catiônicas, o tamanho, a carga e a hidratação do cátion.
- Capacidade de coordenação do íon metálico com os oxigênios da rede cristalina.
- Temperatura.
- Concentração das espécies catiônicas na solução.
- Localização, número e tipo de cátions de compensação da estrutura zeolítica.
- Espécies aniônicas associadas aos cátions em solução.
- Característica estrutural da zeólita em questão.

Dos fatores apresentados, apenas a temperatura não será explorada neste trabalho, devido o fato que para sistemas de tratamentos de efluentes fica dispendioso a utilização de sistemas de aquecimento e/ou resfriamento.

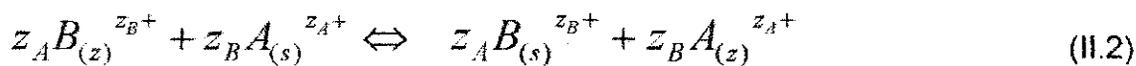
### **2.5.1- Modelo com base na troca iônica**

As relações de equilíbrio entre as fases sólida e líquida dos sistemas a serem estudados podem ser discutidas mediante o emprego das isotermas. As isotermas utilizadas no processo de troca iônica podem ser expressas a partir da

lei da ação das massas, isotermas de troca iônica, ou através das isotermas de absorção (Kunin, 1972).

As isotermas são um conjunto de dados ou expressões analíticas representando medidas a temperatura constante, da quantidade de material removido por unidade de material trocador, em equilíbrio na solução.

A interação entre o metal e o cátion presente na zeólita pode ser descrita pela equação II.2



sendo  $z_A$  e  $z_B$  as cargas dos cátions de troca, A e B e os subscritos z e s referem-se à zeólita e a solução, respectivamente (Breck, 1974).

Nos processos de retenção de metais pesados pelo uso de zeólitas, os cátions de compensação, mais comumente sódio, previamente ligados à zeólita são trocados pelo metal presente em solução.

Quando as condições de equilíbrio químico são aplicadas ao equilíbrio de troca entre o cátion de compensação da zeólita e o metal tem-se a constante de equilíbrio expressa em termos das atividades dos componentes:

$$K_{eq} = \frac{\left( a_{Z_B A_{(z)}^{z_A^+}} \right)^{z_B} \left( a_{Z_A B_{(s)}^{z_B^+}} \right)^{z_A}}{\left( a_{Z_B A_{(s)}^{z_A^+}} \right)^{z_B} \left( a_{Z_A B_{(z)}^{z_B^+}} \right)^{z_A}} \quad (II.3)$$

sendo,  $a_{Z_A B_{(z)}^{z_B^+}}$ ,  $a_{Z_B A_{(s)}^{z_A^+}}$ ,  $a_{Z_B A_{(z)}^{z_A^+}}$  e  $a_{Z_A B_{(s)}^{z_B^+}}$  as atividades dos componentes.

Tomando a equação II.3 na forma de coeficientes de atividades, tem-se:

$$K_{eq} = \frac{[Z_B A_{(z)}^{z_A^+}] \cdot [Z_A B_{(s)}^{z_B^+}] \gamma_{Z_B A_{(z)}^{z_A^+}}}{[Z_A B_{(z)}^{z_B^+}] \cdot [Z_B A_{(s)}^{z_A^+}] \gamma_{Z_A B_{(z)}^{z_B^+}} \gamma_{Z_B A_{(s)}^{z_A^+}}} \quad (II.4)$$

sendo  $[Z_B A_{(s)}^{z_A^+}]$  e  $[Z_A B_{(s)}^{z_B^+}]$  as concentrações do soluto na fase líquida e  $[Z_B A_{(z)}^{z_A^+}]$  e  $[Z_A B_{(z)}^{z_B^+}]$  as concentrações dos solutos na fase sólida da zeólita e  $\gamma$  os coeficientes de atividade dos componentes.

Em soluções muito diluídas os coeficientes de atividade podem ser considerados iguais a 1, então obtém-se a partir da equação (II.4):

$$K_{eq} = \frac{q_{eq}}{Q_{sat} - q_{eq}} \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} \quad (II.5)$$

Sendo:

$q_{eq}$ : concentração do metal na fase sólida (zeólita) (mg/g ou mEq/g).

$C_{eq}$ : concentração de chumbo (II) na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (mg/L ou mEq/L);

$K_{eq}$ : constante de equilíbrio (adimensional),

$Q_{sat}$ : capacidade máxima de troca iônica que representa a concentração total de sítios disponíveis para troca (mg/g ou meq/g).

$C_0$ : concentração de chumbo (II) na solução inicial (mg/L ou mEq/L).

Tomando-se  $[A_{(S)}^{2+}Z_B] = q$  e  $[B_{(Z)}^{2+}Z_B] = Q_{sat} - q_{eq}$ , reformula-se a equação II.5 para:

$$q_{eq} = \frac{K_{eq} Q_{sat} C_{eq}}{C_0 + (K_{eq} - 1) C_{eq}} \quad (II.6)$$

Tomando-se a equação que representa a isoterma de equilíbrio de troca iônica na sua forma adimensional, plotando-se "q/Q" versus "C/C<sub>0</sub>".

$$(q_{eq}/Q_{sat}) = \frac{K_{eq} (C_{eq}/C_0)}{1 + (K_{eq} - 1)(C_{eq}/C_0)} \quad (II.7)$$

A determinação da constante de equilíbrio e da quantidade máxima de troca pode ser obtida rearrumando-se a equação II.7, a partir dos pontos experimentais formulando-se um sistema de equações onde as variáveis sejam

" $Q_{sat}$ " e " $K_{eq}$ ". Haverá um único valor de " $Q_{sat}$ " para que os valores de " $K_{eq}$ " obtidos do ajuste linear sejam iguais. A equação final tomará a forma seguinte:

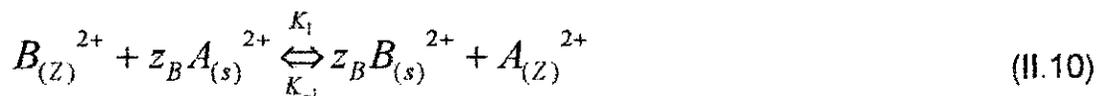
$$\frac{q_{eq}}{Q_{sat}} = K_{eq} \frac{C_o}{C_{eq}} + \frac{K_{eq}}{K_{eq} - 1} \quad (II.8)$$

Para a faixa linear pode-se considerar que na condição de equilíbrio,  $q \ll Q_{sat}$  e  $C \ll C_o$ , então a equação II.8 tomará a forma:

$$\frac{q_{eq}}{Q_{sat}} = K_{eq} \frac{C_{eq}}{C_o} \quad (II.9)$$

### 2.5.2 - Cinética de remoção

O modelo cinético foi desenvolvido considerando-se que o processo ocorre pela troca iônica entre os íons metálicos divalentes com concentrações expressas em miliequivalentes por litro de solução e a quantidade trocada em miliequivalentes por grama de zeólita. Aplicando-se a equação II.2 ao processo tem-se:



A taxa de troca iônica, é expressa pela equação II.11:

$$r_M = k_1 C^n (Q_{sat} - q) - k_{-1} q (C_o - C)^m \quad (II.11)$$

Sendo:

m e n: ordens das reações direta e inversa, (adimensionais).

C: concentração de chumbo presente na fase líquida (mEq/L).

q: concentração de chumbo na fase sólida (zeólita) (mEq/L).

$k_1$  e  $k_{-1}$ : constantes cinéticas de troca iônica (adimensionais).

Como o processo ocorre em banho finito, efetuando-se um balanço de massa em um reator batelada, tem-se:

$$M_Z \cdot r_M = -V_L \cdot \frac{dC}{dt} \quad (\text{II.12})$$

Sendo:

$M_Z$ : massa de zeólita (g).

$V_L$ : volume de solução (L).

$r_M$ : velocidade de troca iônica ( $\text{mEq} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Substituindo a equação II.11 em II.12, obtém-se:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_Z}{V_L} (k_1 C^n (Q_{\text{sat}} - q) - k_{-1} q (C_0 - C)^m) \quad (\text{II.13})$$

Considerando que a retenção do metal é favorável e que a velocidade de reação direta de troca é muito mais rápida que a reação inversa ( $k_1 \gg k_{-1}$ ), então a equação II.13 ficará na seguinte forma:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_Z}{V_L} k_1 C^n (Q_{\text{sat}} - q) \quad (\text{II.14})$$

Para baixas concentrações do metal em solução, pode-se considerar que "q" é muito menor do que "Q<sub>sat</sub>", convertendo a equação II.14 para:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_Z}{V_L} k_1 Q_{\text{sat}} C^n \quad (\text{II.15})$$

Assumindo,

$$k_1' = \frac{M_Z}{V_L} k_1 Q_{\text{sat}} \quad (\text{II.16})$$

então a equação II.15, se transforma em:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1' C^n \quad (\text{II.17})$$

## 2.6 - Planejamento experimental (Quimiometria)

A Quimiometria, uma subdivisão recente da química, consiste essencialmente na aplicação de técnicas estatística a fim de se planejar previamente um sistema a ser estudado. O planejamento detalhado de um experimento tem por objetivo extrair do sistema em estudo o máximo de informações relevantes para a solução do problema de partida, além de minimizar os custos operacionais. A falta de planejamento pode ser, muitas vezes, a causa do insucesso de uma investigação (Barros Neto, Scarminio e Brunos, 1995). Encontra-se em Anexo, um estudo mais detalhado sobre o planejamento experimental.

Considerando-se as informações do Anexo, o presente trabalho tem por objetivo, ao fazer uso da quimiometria, avaliar quantitativamente a influência das variáveis controladas sobre a resposta de interesse bem como suas possíveis interações através de um planejamento fatorial completo e, a partir daí, otimizar quantitativamente a resposta por meio da aplicação da metodologia de superfícies de (RSM).

## CAPÍTULO III

### 3 – METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo da remoção de chumbo de efluentes sintéticos, utilizando a zeólita estilbita e a argila bentonítica como adsorventes em um sistema que opera em regime de batelada.

#### 3.1- Materiais e equipamentos

##### 3.1.1 – Amostras

- Zeólita estilbita natural proveniente do município de Imperatriz – MA.
- Argila bentonítica natural proveniente da cidade de Boa Vista – PB.

##### 3.1.2 – Reagentes

- Nitrato de Chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), Merck.
- Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), Merck.
- Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ ), Merck.

##### 3.1.3 - Materiais

- Pipetas volumétricas de 5, 10 e 20 mL.
- Erlenmeyers de 100 e 250 mL.
- Balões e Béqueres de 2000 mL em plástico.
- Seringas de 10 mL.

### 3.1.4 – Equipamentos

- Agitadores Magnéticos, Quimis – 261.2.
- Medidor de pH, Analion – PM608.
- Balança analítica, Marte – AI 200 C.
- Bomba a vácuo, Quimis – O 355B.
- Estufa, Fanem – 315SE.

### 3.2 – Procedimento experimental

As atividades experimentais envolveram várias etapas, destacando-se o beneficiamento da zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural, tratamento com NaCl (2M), planejamento experimental e ensaios em banho finito.

#### 3.2.1 – Separação da zeólita estilbita natural e da argila bentonítica natural

A zeólita estilbita natural proveniente da Bacia Sedimentar do Rio Parnaíba, localizada no município de Imperatriz-MA, foi cedida pelo DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, tendo o CETEM - Centro de Tecnologia Mineral realizado todo seu beneficiamento concentrando a mesma por flotação. A argila bentonítica natural foi extraída da Jazida Primavera da cidade de Boa Vista – PB e cedida pela empresa BUN – Bentonita União Nordeste S/A e beneficiada no Laboratório de Análises Mineral da UFPB - Universidade Federal da Paraíba.

##### a) Separação das amostras de zeólita estilbita

A amostra da zeólita estilbita foi separada por peneiramento líquido segundo as faixas pré-escolhidas para serem utilizadas no trabalho. Assim, 500g do material foram separadas utilizando-se peneiras de tamanhos de 35, 48, 65, 100, 150, 200 mesh. Após o término da separação as frações contidas em cada

peneira foram transferidas para cubas e colocadas em estufas a 120°C temperatura abaixo da degradação da estrutura, durante 30 minutos para secagem do material. Em seguida o material foi pesado para se obter a percentagem de cada fração da amostra.

Foram retiradas amostras da maior fração 35 – 48 mesh (0,358 mm) e da fração 65 – 100 mesh (0,219 mm ) para realização de análises químicas sendo estas as frações que foram utilizadas como níveis no planejamento experimental.

O diâmetro médio da partícula para cada fração foi obtido pela média dos diâmetros das peneiras superiores e inferiores, ou seja:

$$\overline{dp} = \frac{d_{sup} + d_{inf}}{2} (mm) \quad (III.1)$$

em que:

$d_{sup}$  : diâmetro da peneira superior

$d_{inf}$  : diâmetro da peneira inferior

$\overline{dp}$  : diâmetro médio da partícula

#### b) Separação das amostras de argila bentonítica

A amostra da argila bentonítica foi separada por peneiramento seco segundo as faixas pré-escolhidas para serem utilizadas no estudo. Assim, 600g do material foram separadas utilizando-se peneiras de tamanhos de 35, 48, 65, 100 mesh. Após o término da separação as frações contidas em cada peneira foram pesadas para se obter a percentagem de cada fração da amostra.

Foram retiradas amostras da maior fração 35 – 48 mesh (0,358 mm) e da fração 65 – 100 mesh ( 0,219 mm ) para realização de análises químicas sendo estas as frações que foram utilizadas como níveis no planejamento experimental.

O diâmetro médio da partícula para cada fração também foi obtido pela média dos diâmetros das peneiras superiores e inferiores através da equação (III.1) mostrada anteriormente.

### 3.2.2 – Caracterização das amostras de zeólita estilbita e argila bentonítica

#### a) Análises Químicas

A análise por fluorescência de raios-X foi utilizada para se determinar a composição química da zeólita estilbita e da argila bentonítica.

Foram utilizados os procedimentos normais para preparação das amostras, descritas a seguir:

- Homogeneização.
- Moagem em moinho de ágata, por 30 min, reduzindo a granulometria para  $< 20\mu\text{m}$ .
- Adição de agente aglutinante/plastificante.
- Compactação do corpo de prova, 25 ton. F.
- Para determinação do teor de voláteis (perda de fogo).
- Secagem em estufa a  $110^{\circ}\text{C}$ , 1 g de amostra por 3 horas.
- Queima em mufla a  $1000^{\circ}\text{C}$ , por 1 hora.

#### b) Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é empregada para identificar as principais fases presentes nas amostras. A técnica que responde à cristalinidade da substância permite identificar os materiais quanto às suas características cristalinas e a quantificação de elementos de constituição desde que em faixa adequada de concentração. Aplicável a substâncias orgânicas e principalmente minerais. Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó compacto sobre um suporte, e o detector dos raios difratados nos diferentes ângulos de incidência. O equipamento utilizado é da marca Siemes D5000, localizado no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP.

### c) Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura viabiliza a realização de investigações de processos dinâmicos ou reações que ocorram na presença de uma fase líquida ou gasosa, tais como: hidratação, desidratação, dissolução e cristalização, aquecimento, resfriamento propagação de fraturas, etc. Pode ser acoplado a um Espectômetro de Energia Dispersiva (EDS) para a identificação e análise química semiquantitativa.

A análise da morfologia das amostras foram realizadas por meio da microscopia eletrônica, utilizando um microscópio eletrônico de varredura - Philips fabricado na Holanda, modelo XL, acoplado com acessório de espectroscopia de energia dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy) de alta resolução. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador. O equipamento está localizado no Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal do Rio Grande Norte (UFRN), Natal – RN.

### 3.2.3 - Tratamento da zeólita estilbita

O tratamento da zeólita estilbita foi realizado de modo a se obter a zeólita na forma mais sódica possível. Este tratamento foi realizado dispersando-se uma amostra da zeólita em solução de cloreto de sódio (2M), com uma relação 1g de zeólita/25mL de solução, por 24 horas, realizada em balão de 1 litro, sob agitação a temperatura ambiente em seguida foi filtrado e o filtrante (zeólita) foi seco em uma estufa a 110°C. Segundo Semens & Martin, (1988), o tratamento acarreta um aumento na capacidade de remoção e foi evidenciado que o cátion sódio é o mais facilmente removido em relação ao cálcio e potássio que são os cátions de compensação encontrados na zeólita.

### 3.2.4 - Tratamento da argila bentonítica

O tratamento da argila bentonítica foi realizado de modo a se obter a argila na forma mais sódica possível. Este tratamento foi realizado dispersando-se uma amostra da argila em solução de cloreto de sódio (2M), com uma relação 1g de argila/25mL de solução, por 24 horas, realizada em balão de 1 litro, sob agitação a temperatura ambiente, em seguida foi filtrado e o filtrante (argila) foi seco em uma estufa a 110°C.

### 3.2.5 - Planejamento experimental

Neste trabalho foi utilizado para a zeólita e argila um planejamento experimental de dois níveis para cada fator, ou seja, um valor máximo (+) e outro mínimo (-). Com o objetivo de determinar de forma qualitativa e quantitativa, a influência de cada fator (pH, tratamento e granulometria) sobre a variável de interesse (% remoção de chumbo).

O modelo Fatorial foi do tipo  $2^3$ , com duplicata. De acordo com Barros et al. (1995), escolheu-se três variáveis de processo para análise levando-se em consideração o seu efeito sobre a capacidade de remoção de chumbo com a utilização da zeólita estilbita e argila bentonítica. O objetivo desta análise foi determinar a tendência de maximização da eficiência do processo, isto é realizar uma estimativa conjunta dos valores ótimos para cada variável.

Os valores para os níveis (+) e (-) estão mostrados na Tabela VII. As variáveis escolhidas foram o pH, a Granulometria e o tratamento descrito anteriormente.

Tabela VIII- Valores para os Níveis escolhidos para zeólita estilbita e argila bentonítica.

Variáveis	Níveis	
	-	+
Tratamento	Sem	Com
Granulometria	65-100# (0,219 mm)	35-48# (0,358mm)
pH	3	4,5

A variável de interesse, isto é, a resposta que será o parâmetro para a avaliação do planejamento, será a capacidade de remoção do metal e percentagem de remoção, calculadas pelas equações (III.2) e (III.3), respectivamente:

$$q_{eq} = \frac{V_L}{M}(C - C_{eq}) \text{ (mg/g)} \quad \text{(III.2)}$$

$$(\% \text{ Remoção}) = \left( \frac{C_o - C}{C_o} \right) \times 100 \quad \text{(III.3)}$$

em que:

$q_{eq}$ : concentração do metal na fase sólida, em mg/g.

$V_L$ : volume da solução.

$M$ : massa da zeólita ou argila.

$C$ : concentração residual de chumbo (II) na fase líquida em mg/L.

$C_{eq}$ : concentração do metal na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida.

$C_o$ : concentração do chumbo (II) na solução inicial.

Os experimentos para o planejamento foram realizados em sistemas de banho finito em erlenmeyers de 250mL, sob agitação constante a temperatura ambiente, com pH controlado pela adição de ácido nítrico e/ou hidróxido de sódio, onde as outras variáveis foram mantidas constantes.

Tempo de Retenção = 6 horas.

Volume da Solução = 100mL.

Concentração Inicial = 100mg/L.

Massa de Zeólita e ou argila = 1 g.

A matriz do planejamento fatorial utilizada para a zeólita estilbita e argila bentonítica é mostrada na Tabela IX.

Tabela IX – Matriz de planejamento  $2^3$  para zeólita estilbita e argila bentonítica.

Ensaio	pH	Tratamento	Granulometria
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

### 3.2.6 - Preparação da solução de nitrato de chumbo

As soluções de  $Pb(NO_3)_2$  foram preparadas com uma concentração de 100 mg/L utilizando água destilada.

No final de cada ensaio foram retiradas amostras que após filtração foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica, para a obtenção da quantidade de chumbo (II) removida, por grama de zeólita estilbita e argila bentonítica.

## Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada na determinação do teor de chumbo presente na fase líquida das soluções preparadas e obtidas após os respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido, preciso e por usar pequenas quantidades de amostra.

A absorção de energia radiante por átomos neutros não excitados, em estado gasoso, é a base da absorção atômica. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver as radiações com comprimento de onda iguais aos que ela emite, ao ser excitada aos níveis de energia mais altos.

Na espectrofotometria de absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica na qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente absorvido. Para isto, utiliza-se lâmpada de cátodo oco ou de descarga sem eletrodos, conforme o elemento a ser analisado. O processo empregado consiste em introduzir a amostra em forma de um aerosol, em uma chama apropriada. A energia térmica da chama, então, provoca a atomização da amostra.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de absorção atômica do SM – Controle de Qualidade LTDA, modelo: AA 12/1475 GEMINI Fabricante: VARIAN, duplo feixe, corretor de background, controle automático de gases, mede em absorção atômica ou emissão de chama. Modos de calibração: concentração direta (até 5 padrões), expansão de escala (1, 10 e 100), adição de padrões (até 5 adições), calibração com 2 padrões. Modo de medida ou leitura: integração de sinal (1 a 500 segundos), altura de pico (uso com micro amostras), área de pico (uso com micro amostras) otimização do tempo de leitura conforme precisão programada. A análise foi efetuada após filtração das amostras, as quais apresentavam material em suspensão. Foram usados papéis de diferentes porosidades, para que pudessem ser separados os diferentes tipos de particulados.

### 3.2.7 - Isotermas de equilíbrio para zeólita estilbita

Para a realização dos ensaios de remoção, 100 mL de solução de nitrato de chumbo foram colocados em erlenmeyers de 125 mL contendo 1g de zeólita estilbita, na forma sódica variando-se a concentração inicial entre 1 mEq/L e 16 mEq/L. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação por 8 horas com pH controlado em 4,5 de forma a garantir o equilíbrio do sistema. As misturas foram filtradas em papel quantitativo Whatman nº42 para assegurar total retenção dos sólidos em suspensão e a fase líquida que foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Com base nos cálculos foram construídas as isotermas de adsorção para o sistema estudado. A fim de se avaliar o modelo proposto, comparando-se as concentrações previstas pelas isotermas, com as concentrações obtidas experimentalmente a partir dos índices de remoção do chumbo contido nas soluções.

### 3.2.8 - Isotermas de equilíbrio para argila bentonítica

Para a realização dos ensaios de remoção, 100 mL de solução de nitrato de chumbo foram colocados em erlenmeyers de 125 mL contendo 1g de argila bentonítica, variando-se a concentração inicial entre 1 mEq/L e 16 mEq/L. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação por 8 horas com pH controlado em 4,5 de forma a garantir o equilíbrio do sistema. As misturas foram filtradas em papel quantitativo Whatman nº42 para assegurar total retenção dos sólidos em suspensão e a fase líquida que foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Com base nos cálculos foram construídas as isotermas de adsorção para o sistema estudado. A fim de se avaliar o modelo proposto, comparando-se as concentrações previstas pelas isotermas, com as concentrações obtidas experimentalmente a partir dos índices de remoção do chumbo contido nas soluções.

### 3.2.9 - Testes cinéticos para zeólita estilbita

Os testes cinéticos foram realizados em sistemas de banhos finitos de acordo com os valores ótimos obtidos no planejamento experimental para zeólita, em béquer de 2000 mL com uma relação massa de sólido/volume de solução de 1/100, a temperatura ambiente, sob agitação constante e pH controlado em 4,5 por adição de ácido nítrico 10% e/ou hidróxido de sódio 10%. Foram retiradas amostras de 10 mL nos intervalos de tempo: 0,5; 3; 10; 20; 30; 60; 90; 120 minutos, para obter a curva de concentração de metal em função do tempo, a fim de se avaliar o tempo de equilíbrio. A quantidade removida foi obtida pela análise de espectrofotometria de absorção atômica das concentrações iniciais e finais e utilizando a equação (III.2).

### 3.2.10 - Testes cinéticos para argila bentonítica

Os testes cinéticos foram realizados em sistemas de banhos finitos de acordo com os valores ótimos obtidos no planejamento experimental para argila, em béquer de 2000 mL com uma relação massa de sólido/volume de solução de 1/100, a temperatura ambiente, sob agitação constante e pH controlado em 4,5 por adição de ácido nítrico 10% e/ou hidróxido de sódio 10%. Foram retiradas amostras de 10 mL nos intervalos de tempo: 0,5; 3; 10; 20; 30; 60; 90; 120 minutos, para obter a curva de concentração de metal em função do tempo, a fim de se avaliar o tempo de equilíbrio. A quantidade removida foi obtida pela análise de espectrofotometria de absorção atômica das concentrações iniciais e finais e utilizando a equação (III.2).

## CAPÍTULO IV

### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos e discussões dos estudos descritos no capítulo III, da remoção de chumbo (II) de efluentes sintéticos utilizando a zeólita estilbita e a argila bentonítica como materiais de troca iônica em sistema que opera em regime de batelada.

#### Parte – 1

##### 4.1 – Separação da amostra da zeólita estilbita

A partir da classificação granulométrica, os diâmetros das partículas foram determinados para cada faixa granulométrica. Estes valores foram calculados através da média aritmética dos valores limites de cada faixa obtida.

Os resultados da distribuição granulométrica de uma amostra de 500g de zeólita, ou seja, o diâmetro médio das peneiras onde ficaram retidos os materiais ( $\bar{d}_p$ ), as quantidades (ms) e os percentuais ( $X_i$ ) de sólidos obtidos para cada faixa, estão apresentados na Tabela X.

Tabela X – Distribuição granulométrica das amostras de zeólita.

Faixa ( mesh)	$X_i$ (%)	Ms (g)	$\bar{d}_p$ (mm)
35 –48	29,27	146,37	0,358
48 – 65	12,31	61,54	0,252
65 – 100	27,49	137,46	0,219
100 – 150	15,24	76,2	0,126
150 – 200	6,67	33,37	0,089
+200	7,43	37,17	---

A Tabela X mostra que as faixas onde se concentra a maior quantidade de material foram entre 35 e 48 mesh e entre 65 e 100 mesh, na qual foram retiradas amostras para realização de análise química. A escolha destas frações foi em função da quantidade após a separação já que se tinha a necessidade de avaliar o efeito do tamanho da partícula sendo estas as frações utilizadas como níveis no planejamento experimental.

#### 4.1.1 – Análise química da zeólita estilbita

As amostras de zeólita escolhidas foram tratadas com cloreto de sódio 2M e analisadas por fluorescência de raios-X e suas composições foram obtidas por métodos descritos no capítulo III. Os valores obtidos estão descritos nas Tabela XI e XII.

Tabela XI – Composição química da zeólita estilbita 35-48# antes e após o tratamento com NaCl (2M).

Componente	(% de massa)	
	(Sem Tratamento) 35-48# (0,358mm)	(Com Tratamento) 35-48# (0,358mm)
SiO <sub>2</sub>	95,42	96,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,35	0,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,49
CaO	0,53	0,21
Na <sub>2</sub> O	0,11	0,19
K <sub>2</sub> O	0,22	0,17
MnO	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,04
MgO	<0,01	<0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,12
PFOGO	1,49	1,04
Total	100,01	100,01
Si/Al	59,97	90,54

A Tabela XI nos mostra a composição química da zeólita estilbita 35-48# antes e após o tratamento com NaCl (2M). Observa-se que a razão Si/Al para as duas amostras, encontra-se com valores muito altos devido a pequena

quantidade de  $\text{AlO}_2^-$  encontrado nas amostras, isso explica o porque da pequena quantidade de sódio após o tratamento, já que o sódio compensa a carga negativa do  $\text{AlO}_2^-$  na rede cristalina.

Tabela XII – Resultados das análises químicas das zeólitas estilbita 65-100# sem e com tratamento.

Componente	(% massa)	
	(Sem Tratamento) 65-100 # (0,219mm)	(Com Tratamento) 65-100 # (0,219mm)
SiO <sub>2</sub>	82,69	84,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,83	5,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,65	1,60
CaO	1,84	1,16
Na <sub>2</sub> O	0,24	0,94
K <sub>2</sub> O	1,38	1,34
MnO	0,04	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,21
MgO	1,04	0,86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,15
PFOGO	4,89	4,19
Total	100	99,98
Si/Al	12,03	13,09

Observa-se na Tabela acima que a amostra de zeólita 65-100# com tratamento, apresenta-se com uma maior percentagem de sódio, este fato é devido a maior quantidade de alumínio encontrada nas amostras, já que o sódio compensa a carga negativa do  $\text{AlO}_2^-$  na rede cristalina.

#### 4.1.2 – Difração de raios-X da zeólita estilbita

Para identificação mineralógica foi realizada difração de raios-X pelo método do pó para identificar a zeólita presente nas amostras e os resultados se encontram representados e discutidos nas Figuras 6 à 9.

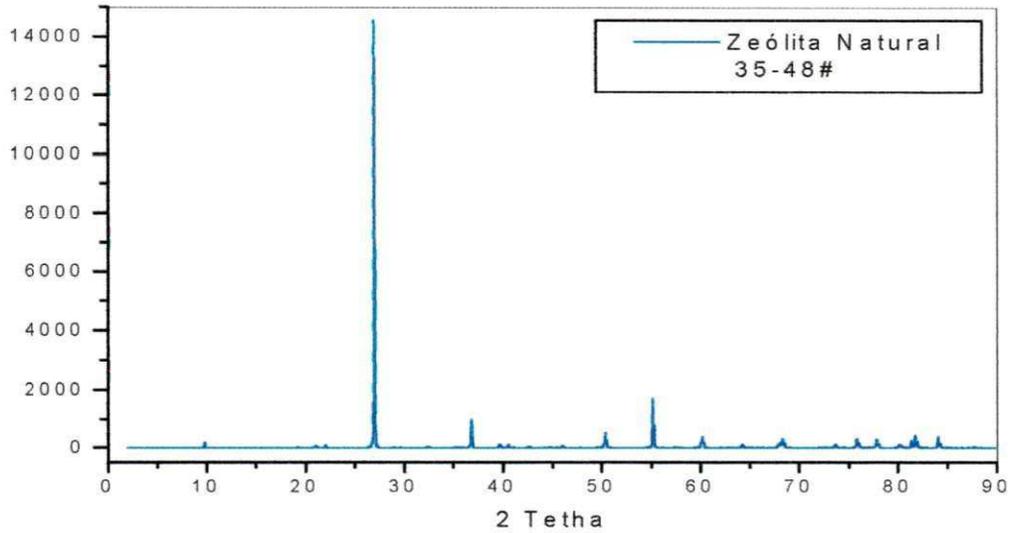


Figura 6 - Difratoograma de raios-X da zeólita estilbita 35-48# natural.

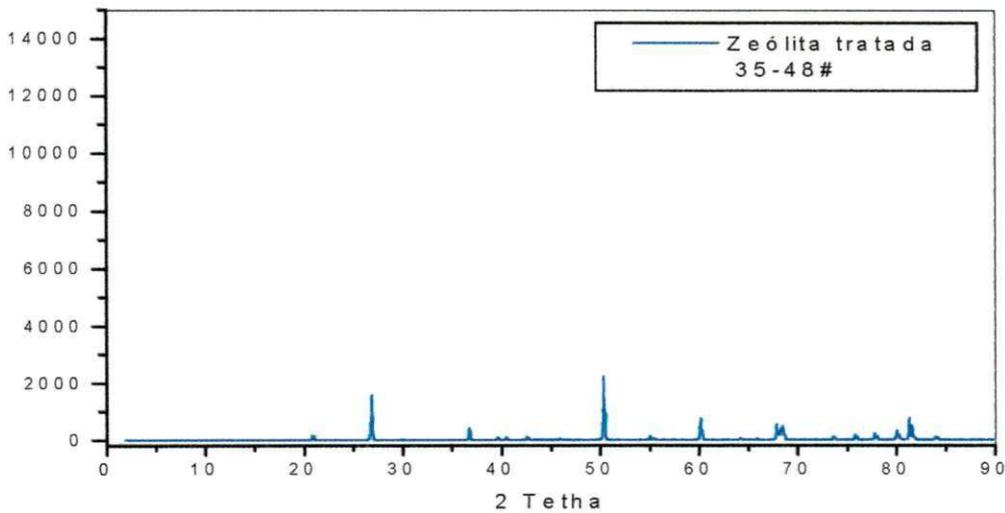


Figura 7 - Difratoograma de raios-X da zeólita estilbita 35-48# tratamento com NaCl-2M.

Observa-se as raia típicas da zeólita estilbita, segundo Siqueira (2001), em  $2\theta = 27^\circ$  a identificação quantitativa desta faixa poderia ser realizada por difratometria quantitativa, mas para isso seria necessário um padrão de alta pureza do próprio material. Como as amostras de zeólita estilbita foram originadas de fendas de rochas basálticas elas não são capazes de fornecer boas respostas de cristalinidades. Hamelmann et al. (1998) usando a técnica de raios-X

mostraram a composição mineralógica para esta amostra proveniente da região do Parnaíba, entre o Maranhão e o Tocantins, contendo 18% de zeólita estilbita com impurezas estimadas de quartzo (65%), argilas do grupo das esmectitas (7%), feldspatos (5%), ilmenita (3%) e calcita (2%). Após o tratamento, o pico característico da zeólita estilbita foi mantido tendo apenas as intensidades dos picos  $2\theta$  diminuídos. Do ponto de vista estrutural, o material pode ter sofrido alterações.

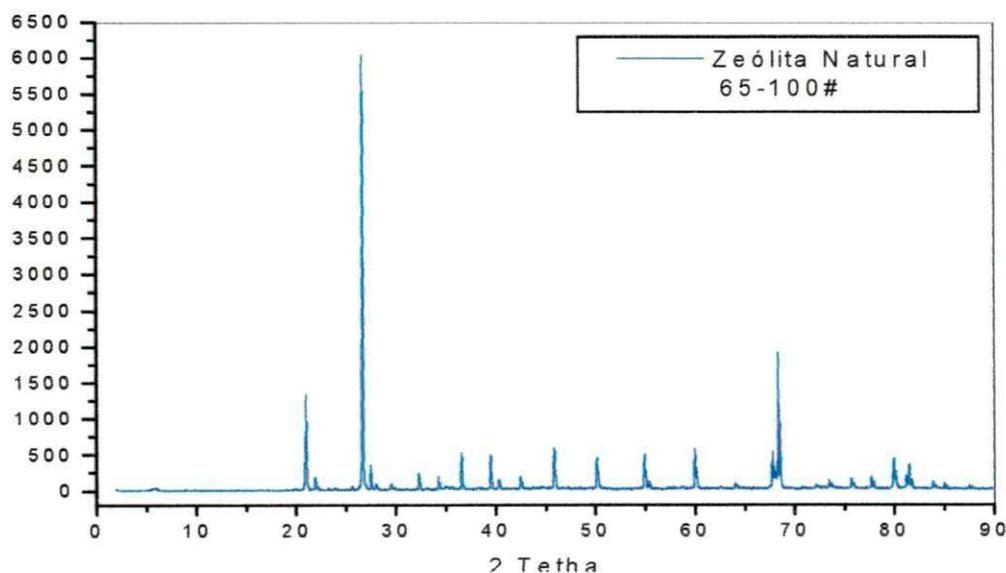


Figura 8 - Difratograma de raios-X da zeólita estilbita 65-100# natural

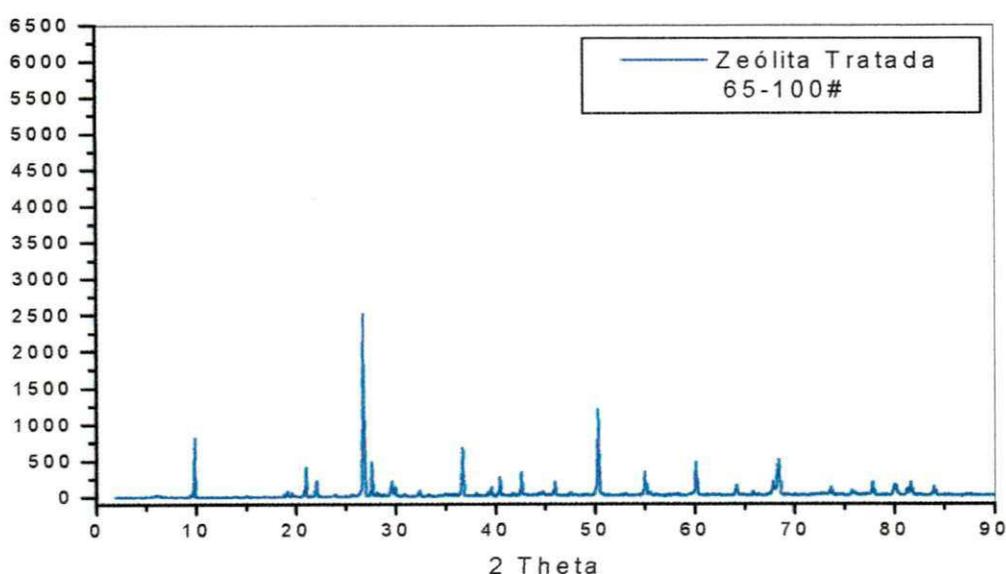


Figura 9 - Difratograma de raios-X da zeólita estilbita 65-100# tratada com NaCl - 2M

O difratograma de raios-X da zeólita estibita 65-100# após o tratamento com NaCl (2M) nos mostra que o material também sofreu alterações, diminuiu a intensidade do pico característico da zeólita estibita, do ponto de vista estrutural o material também pode ter sofrido uma modificação na estrutura.

#### 4.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura da zeólita estibita

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura da zeólita estibita natural e tratada com NaCl (2M), com granulometria 35-48# e 65-100#, estão apresentados nas Figuras de 10 a 13.

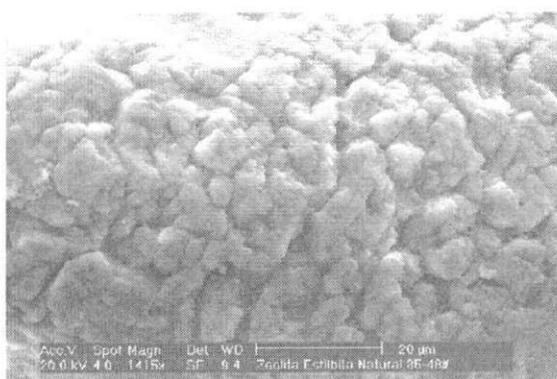


Figura 10 – MEV da zeólita estibita 35-48# natural

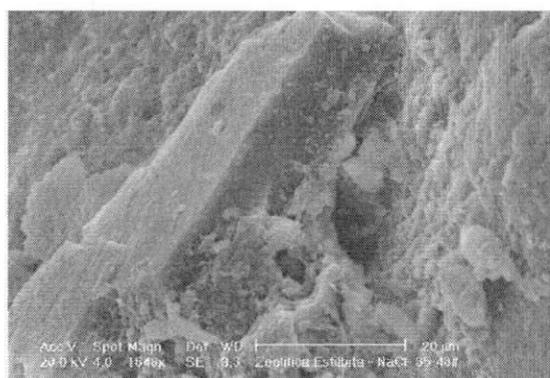


Figura 11 - MEV da zeólita estibita 35-48# tratada

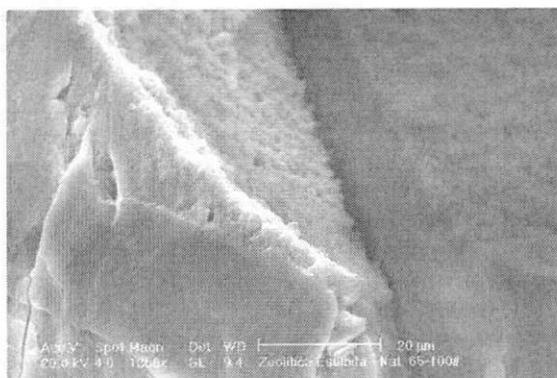


Figura 12 - MEV da zeólita estibita 65-100# natural



Figura 13 - MEV da zeólita estibita 65-100# tratada

Pode-se observar usualmente a característica porosa do sólido. Nas micrografias 10 a 13 verifica-se uma variação na morfologia do material e também a presença de agregados não-uniformes, independente da granulometria e do tratamento.

#### 4.1.4 – Energia dispersiva (EDS) da zeólita estilbita

Os componentes presentes nas amostras da zeólita estilbita natural e tratada com NaCl (2M), com granulometria 35-48# e 65-100# estão representados nas figuras de 14 a 17.

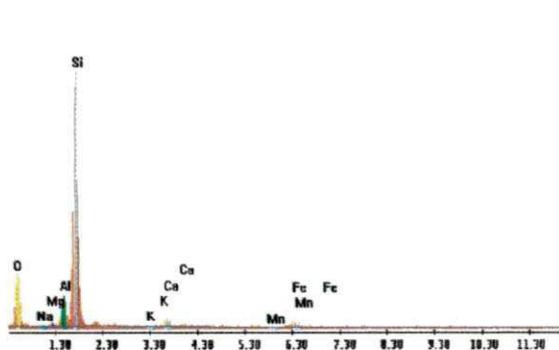


Figura 14 – EDS da zeólita 35-48# natural

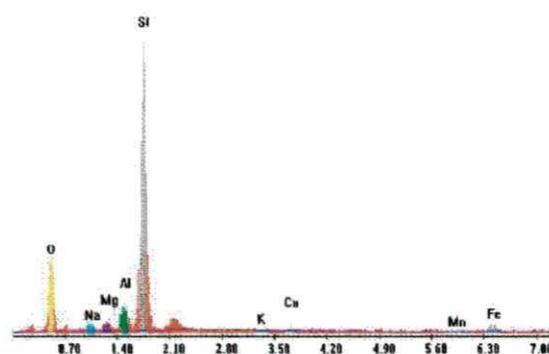


Figura 15 – EDS da zeólita 35-48# tratada

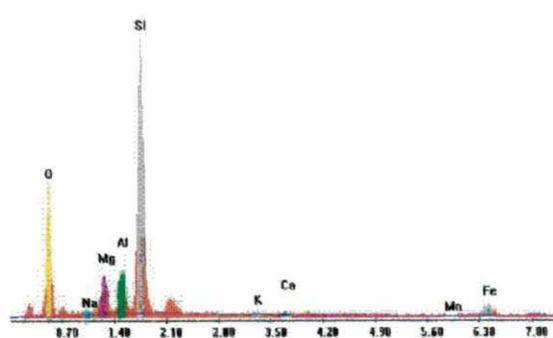


Figura 16 – EDS da zeólita 65-100# natural

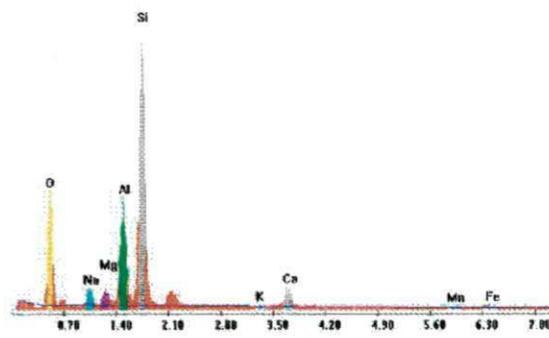


Figura 17 – EDS da zeólita 65-100# tratada

As Figuras de 14 a 17 apresentam os resultados obtidos a partir das análises de energia dispersiva para zeólita estilbita natural e tratada e com granulometria 35-48# e 65-100# respectivamente. A partir dos resultados de EDS,

foi possível identificar a presença dos principais componentes presentes nas amostras, como os resultados obtidos por Fluorescência de Raios-X. Observa-se também que após o tratamento com cloreto de sódio (2M), ocorreu um aumento significativo do sódio, confirmando assim a ocorrência da troca iônica do sódio pela zeólita estilbita durante o tratamento.

#### 4.1.5– Planejamento fatorial da zeólita estilbita

Os resultados obtidos através do planejamento fatorial  $2^3$  para o sistema de remoção de  $Pb^{2+}$  de efluentes sintéticos em zeólita estilbita são apresentados na Tabela XIII. Os resultados foram obtidos para amostras em duplicatas, sendo a percentagem de remoção de  $Pb^{2+}$  calculada pela equação (III.3) do capítulo anterior.

Tabela XIII – Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial  $2^3$  para zeólita estilbita.

Ensaio	pH	Tratamento	Granulome tria	Média das mg $Pb^{2+}$ removida/g de zeólita	% Removida $Pb^{2+}$
1	-1	-1	-1	8,12	81,18
2	1	-1	-1	9,82	98,13
3	-1	1	-1	9,22	92,15
4	1	1	-1	10,00	100,00
5	-1	-1	1	7,00	69,14
6	1	-1	1	9,12	91,17
7	-1	1	1	7,20	71,97
8	1	1	1	8,77	87,68

A partir dos resultados obtidos foi possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis sobre a resposta e determinar quais os efeitos mais significativos.

Tabela XIV – Estimativa dos efeitos para o processo de remoção de  $Pb^{2+}$  pela zeólita estilbita

Fator	Efeito	Erro Padrão Do Efeito	Intervalo de Confiança	
			-95, %	+95, %
<b>Média*</b>	86,4275*	0,3475*	82,0121*	90,8429*
<b>(1) pH</b>	15,635**	0,6949**	6,8042**	24,4658**
<b>(2) Tratamento</b>	3,045	0,6949	-5,785812	11,8758
<b>(3) Granulometria</b>	-12,875**	0,6949**	-21,7058**	-4,0442**
<b>Interação 1 com 2</b>	-3,855	0,6949	-12,6858	4,9758
<b>Interação 1 com 3</b>	3,235	0,6949	-5,5958	12,0658
<b>Interação 2 com 3</b>	-3,375	0,6949	-12,2058	5,4558

\* Média aritmética da % de remoção (Tabela XIII)

\*\* Estatisticamente significativos.

O modelo da análise proposto pela técnica do planejamento fatorial segue uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de  $\pm 95\%$ . Quando ambos os intervalos têm sinais iguais esses limites mostram que o fator em questão é estatisticamente significativo. Por outro lado quando os limites do intervalo têm sinais opostos é dito suficiente não significativo.

Desta forma, a partir dos valores da Tabela XIV são estatisticamente significativos os efeitos assinalados com o sinal (\*\*) para os fatores pH e granulometria. Este fato pode ser melhor visualizado pela análise do gráfico de Pareto, (Figura 18) que mostra a relação destes efeitos, no qual os valores estimados que estão abaixo de 5% ( $p = 0,05$ ) não são significativos.

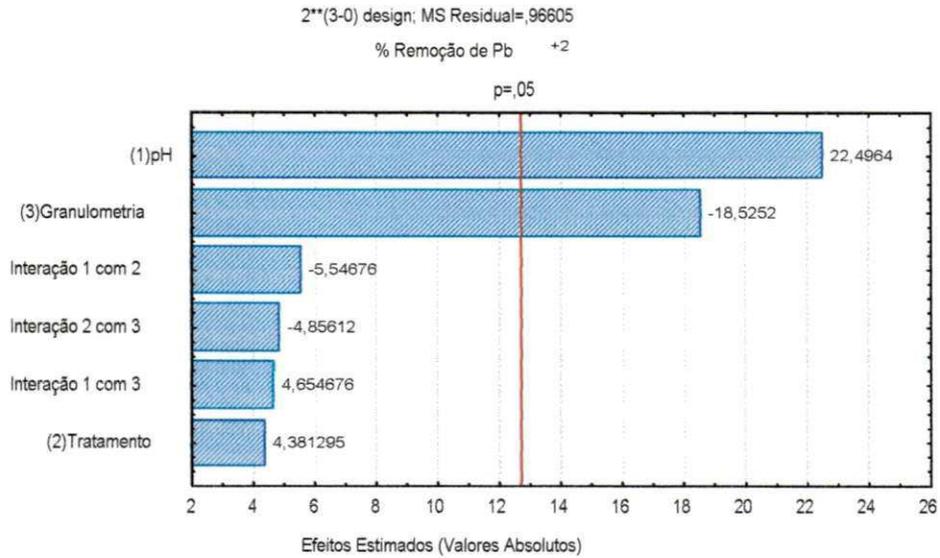


Figura 18- Gráfico de Pareto para o processo de remoção de Pb<sup>2+</sup> pela zeólita estilbita.

Com base nos efeitos significativos apresentados foi proposto um modelo que relaciona a porcentagem de remoção de Pb<sup>2+</sup> com os fatores estudados. Neste caso, observa a equação de ajuste:

$$\%Removida = 86,4275 + 15,635 (\text{pH}) + 3,045 (\text{TRAT}) - 12,875 (\text{GRAN}) - 3,855 (\text{pH}) (\text{TRAT}) + 3,235 (\text{pH}) (\text{GRAN}) - 3,375 (\text{TRAT}) (\text{GRAN})$$

em que:

%Removida: porcentagem de chumbo (II) removida no processo

TRAT: tratamento

GRAN : Granulometria

É importante observar que estes modelos usam valores codificados para as variáveis, ou seja, valores -1, e 1.

Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto pode-se observar a relação entre o valor predito pelo modelo e o valor observado experimentalmente para %Remoção do Pb<sup>2+</sup>, como pode ser visto na Figura 19.

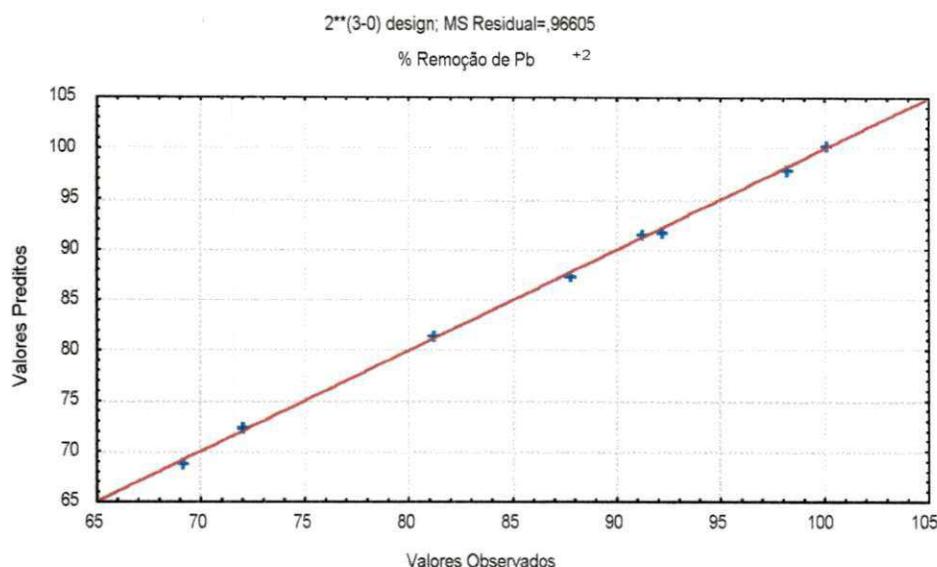


Figura 19 – Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de remoção pela zeólita estilbita.

O exame dos resíduos deixados pelo modelo é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que apresenta resíduos consideráveis é obviamente um modelo inadequado. O modelo ideal não deixaria resíduo, todas as suas previsões coincidiriam com os resultados observados (Barros Neto et al.1995).

A reta de coeficiente unitário da Figura 19 representa a igualdade entre os valores, enquanto que os pontos assinalados correspondem aos valores observados. A pouca dispersão em torno da reta nos fornece indicativo da confiabilidade do modelo.

As Figuras 20 a 22 apresentam as superfícies de resposta obtidas para o planejamento da Tabela XIII e que apresentam a relação entre as variáveis e a resposta, nos níveis inferiores e superiores.

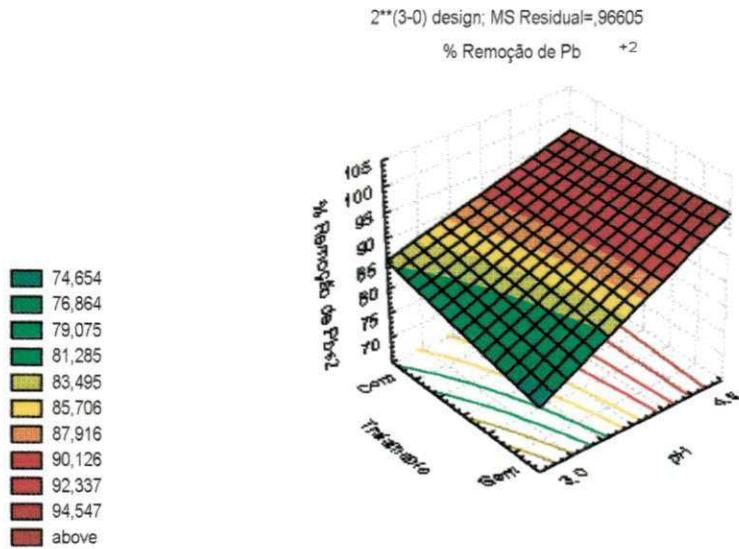


Figura 20 – Superfície de resposta para o processo de remoção de Pb<sup>2+</sup> pela zeólita estilbita, considerando tratamento e pH.

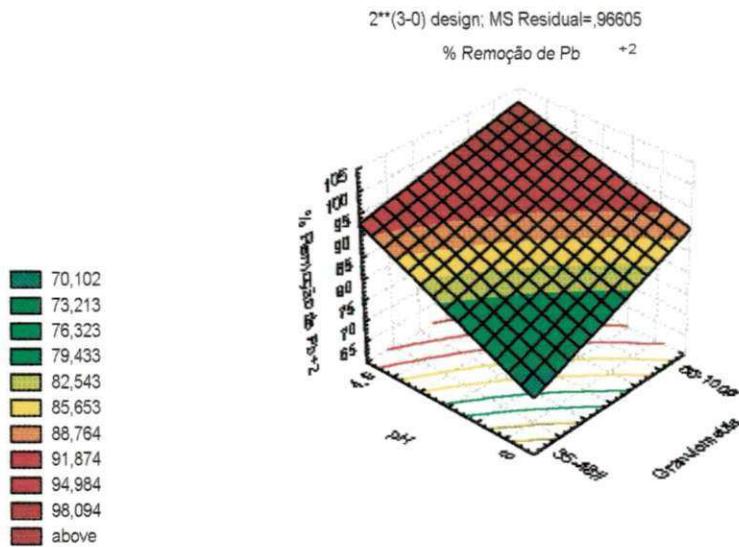


Figura 21 - Superfície de resposta para o processo de remoção de Pb<sup>2+</sup> pela zeólita estilbita, considerando pH e granulometria.

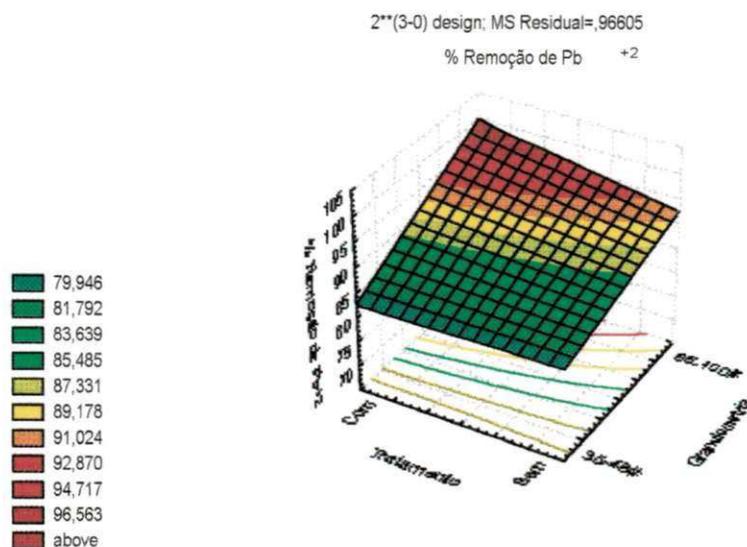


Figura 22 - Superfície de resposta para o processo de remoção de  $Pb^{2+}$  pela zeólita estilbita, considerando tratamento e granulometria.

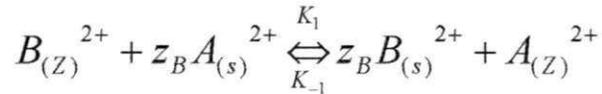
Pela análise das Figuras 20 a 22 verificou-se que o comportamento da capacidade de remoção de  $Pb^{2+}$  pela zeólita foi maior para o nível superior de pH e tratamento e inferior para granulometria, ou seja, pH igual a 4,5, com tratamento e granulometria 65-100#, conforme observa-se pela posição das faixas de coloração avermelhada (região de maior percentual de remoção de  $Pb^{2+}$ ). Como se deseja obter um sistema que opere com a maior eficiência, essas são as condições que foram empregadas na obtenção das isotermas de adsorção e no estudo cinético do processo de remoção de  $Pb^{2+}$  pela zeólita estilbita.

#### 4.1.6 – Modelo do processo de remoção de chumbo (II) pela zeólita estilbita

Utilizando-se os modelos desenvolvidos no Capítulo II, com a finalidade de prever o comportamento do processo de remoção de metais pesados de fases líquidas com a zeólita estilbita, comparou-se os resultados experimentais do estudo de equilíbrio e cinética da remoção de chumbo (II) em sistemas de banhos finitos. No desenvolvimento deste estudo foram utilizados os níveis ótimos para as três variáveis estudadas no planejamento fatorial.

### 4.1.7 – Isotermas de equilíbrio

Através dos experimentos observa-se que o controle do processo se dá pela troca iônica, sendo aplicada a equação II.10:



Os valores da constante de equilíbrio “K<sub>eq</sub>” e da quantidade máxima de retenção do metal “Q<sub>sat</sub>” foram obtidos aplicando-se os resultados dos experimentos (Apêndice 1) obtidos para as isotermas à equação II.9, e estão apresentados na Tabela XVI.

Tabela XV - Parâmetros das isotermas de troca iônica, utilizando a zeólita estilbita e solução de chumbo(II).

pH	K <sub>eq</sub>	Q <sub>sat</sub> (mEq/g)
4,5	0,1652	1,0737

Através da utilização destes parâmetros foram obtidas as isotermas de equilíbrio de troca iônica apresentadas na Figura 23.

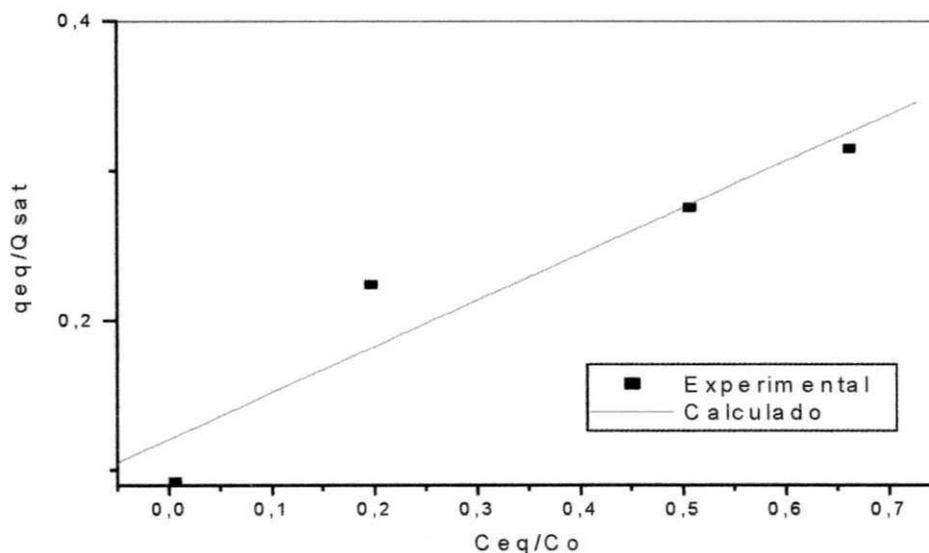


Figura 23 – Isoterma de equilíbrio de troca iônica para o sistema zeólita/chumbo.

Observa-se que os valores experimentais se ajustam satisfatoriamente aos valores previstos por um modelo desenvolvido para a isoterma de troca iônica. Observa-se que a isoterma foi obtida na faixa linear, onde se tem que  $K_{eq}$  é constante durante toda a remoção.

#### 4.1.8 – Cinética de remoção

O estudo cinético para o processo de remoção de chumbo (II) pela zeólita estilbita em banho finito, sob agitação, foi avaliado levando em consideração que a troca iônica é a etapa limitante do processo e utilizando-se as equações desenvolvidas no item 2.5.1, onde a equação II.17 representa o processo para uma ordem “n”. Integrando-se esta equação obtém-se:

$$\ln \left( -\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) = \ln k_1' + n \ln C \quad (IV.1)$$

ou,

$$\frac{1}{1-n} [C_{eq}^{1-n} - C_o^{1-n}] = k_1' t \quad (IV.2)$$

Através dos resultados experimentais foi construída a curva de  $\ln(-dc/dt)$  versus  $\ln(C)$  (Apêndice 2), a fim de se obter os valores de  $k_1'$ , n e  $k_1$ .

Aplicando a equação IV.2 aos valores obtidos pelo ajuste linear, os valores de  $k_1'$  e n foram obtidos e em seguida o valor de  $k_1$  que estão apresentados na Tabela XVI.

Tabela XVI -Valores encontrados para  $k_1'$ , n e  $k_1$  a partir dos resultados experimentais para a cinética de remoção de chumbo (II) pela zeólita estilbita.

n	$Q_{sat}(mEq/g)$	$k_1'$ (adimensional)	$k_1$ ( $min^{-1}$ )
0,8202	1,0737	0,203	0,019

A Figura 24 mostra a comparação da evolução cinética dos valores teóricos encontrados a partir da aplicação das constantes apresentadas na Tabela XVI à equação IV.3 e dos valores experimentais, do processo de remoção de chumbo (II) pela zeólita estilbita.

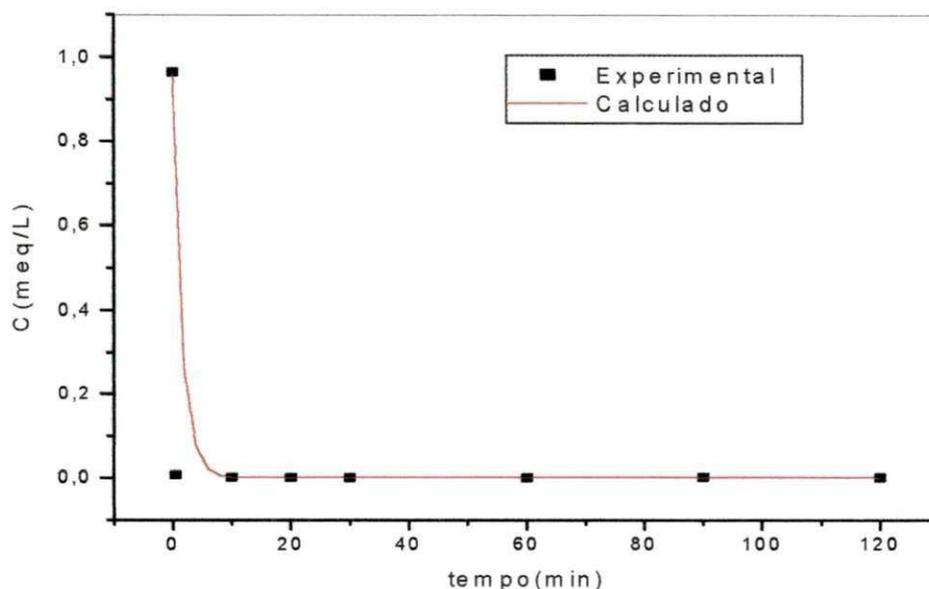


Figura 24 – Evolução cinética do processo de remoção de chumbo (II) pela zeólita estilbita.

Na Figura 24 observa-se que o equilíbrio é atingido aproximadamente em 10 minutos com 99,83 % da remoção de chumbo (II). Siqueira (2001) estudou a remoção de chumbo (II) pela zeólita estilbita natural com granulometria 65-100# tratada com NaCl (2N) e pH 4,5 e obteve 99,99% de equilíbrio em 30 min. A maior eficiência da zeólita estilbita na remoção de chumbo (II) se deve provavelmente devido ao fato de que a estrutura da zeólita estilbita possui canais abertos e maiores que o raio iônico hidratado do chumbo (II) que é de 4,01Å, (Tabela VII).

A comparação entre os valores experimentais e os calculados mostrou que o ajuste das curvas foi satisfatório.

## Parte – 2

### 4.2 – Separação da amostra de argila bentonítica

A partir da classificação granulométrica, os diâmetros das partículas foram determinados para cada faixa granulométrica. Estes valores foram calculados através da média aritmética dos valores limites de cada faixa obtida.

Os resultados da distribuição granulométrica de uma amostra de 600g de argila, ou seja, o diâmetro médio das peneiras onde ficaram retidos os materiais ( $\bar{d}_p$ ), as quantidades (ms) e os percentuais ( $X_i$ ) de sólidos obtidos para cada faixa, estão apresentados na Tabela XVII.

Tabela XVII – Distribuição granulométrica das amostras de argila.

Faixa ( mesh)	$X_i$ (%)	Ms (g)	$\bar{d}_p$ (mm)
35 – 48	11,67	70,00	0,358
48 – 65	7,50	45,00	0,252
65 – 100	6,66	40,00	0,126
100	31,50	189,00	---

Observa-se na Tabela XVII que as faixas onde se concentra a maior quantidade de material foram entre 35 e 48 mesh e entre 100 mesh. Para que se obtenha um comparativo entre as amostras de zeólita e amostras de argilas, mesmo com maior quantidade de material concentrado nestas faixas, foram retiradas amostras nas faixas 35 – 48 mesh e 65 – 100 mesh, sendo estas as frações utilizadas como níveis no planejamento experimental.

#### 4.2.1 – Análise química da argila bentonítica

As amostras argila escolhidas foram tratadas com cloreto de sódio (2M) e analisadas por fluorescência de raios-X e suas composições foram obtidas por métodos descritos no capítulo III. Os valores obtidos estão descritos nas Tabelas XVI e XIX.

Tabela XVI – Resultados das análises químicas das argilas bentonítica 35-48# sem e com tratamento.

Componente	(% massa)	
	(Sem Tratamento)	(Com Tratamento)
	35-48 # (0,358mm)	35-48 # (0,358mm)
SiO <sub>2</sub>	61,17	61,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,38	16,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,00	8,03
CaO	0,98	0,07
Na <sub>2</sub> O	0,32	3,45
K <sub>2</sub> O	0,27	0,24
MnO	<0,01	<0,01
TiO <sub>2</sub>	0,85	0,85
MgO	2,69	1,86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,15
PFOGO	9,18	7,32
Total	100	100,01
Si/Al	3,17	3,24

Ao analisar a composição química da argila bentonita natural com granulometria 34-48# sem e com tratamento, pode-se observar que as amostras, apresentam valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de alumínio) inferiores que 46,0%. Segundo as normas da ABNT, o material é classificado como sílico-aluminoso. A amostra tratada sofreu uma diminuição no teor de CaO (óxido de cálcio), K<sub>2</sub>O (óxido de potássio) e MgO (óxido de magnésio) e um brusco aumento no teor de Na<sub>2</sub>O (óxido de sódio). A presença de cálcio é geralmente na forma de cátion trocável. O MgO (óxido de magnésio) nas amostras, indica a possibilidade da presença de argilomineral montmorilonítica. A razão Si/Al encontra-se menor para amostra sem tratamento, devido à mesma se encontrar com maior teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de alumínio) e um menor teor de SiO<sub>2</sub> (óxido de silício).

Tabela XIX– Resultados da análise química das argilas bentonítica 65-100# sem e com tratamento.

Componente	(% massa)	
	(Sem Tratamento) 65-100 # (0,219mm)	(Com Tratamento) 65-100# (0,219mm)
SiO <sub>2</sub>	60,46	59,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,53	16,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,44	8,39
CaO	0,98	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,31	4,21
K <sub>2</sub> O	0,28	0,24
MnO	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,85	0,83
MgO	2,72	1,91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16	0,16
PFOGO	9,26	8,36
Total	100	100
Si/Al	3,10	3,08

Os resultados de análise química (Tabela XIX) mostrou que com o tratamento o teor de SiO<sub>2</sub> (óxido de silício) diminuiu, o Na<sub>2</sub>O (óxido de sódio) teve um aumento brusco mesmo com uma menor percentagem de alumínio, já que o sódio compensa a carga negativa do óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na rede cristalina e os teores de MgO (óxido de magnésio), K<sub>2</sub>O (óxido de potássio), e perda de fogo sofreram uma pequena diminuição na percentagem.

#### 4.2.2 – Difração de raios-X da argila bentonítica

Para identificação mineralógica foi realizada difração de raios-X pelo método do pó para identificar os argilominerais presentes nas amostras e os resultados se encontram representados e discutidos nas Figuras 25 à 28.

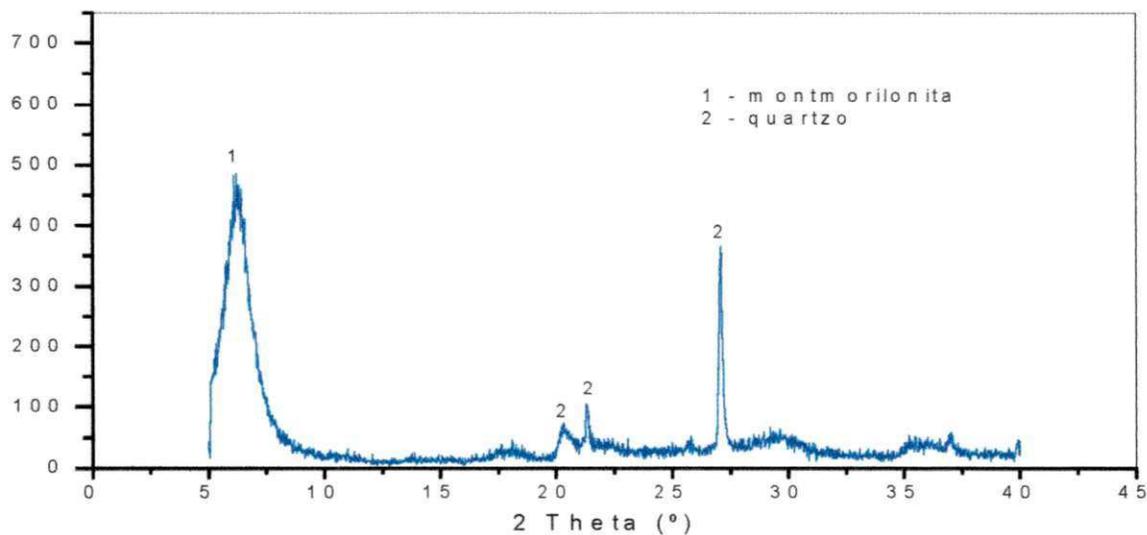


Figura 25 - Difratograma de raios-X da argila bentonítica 35-48# natural.

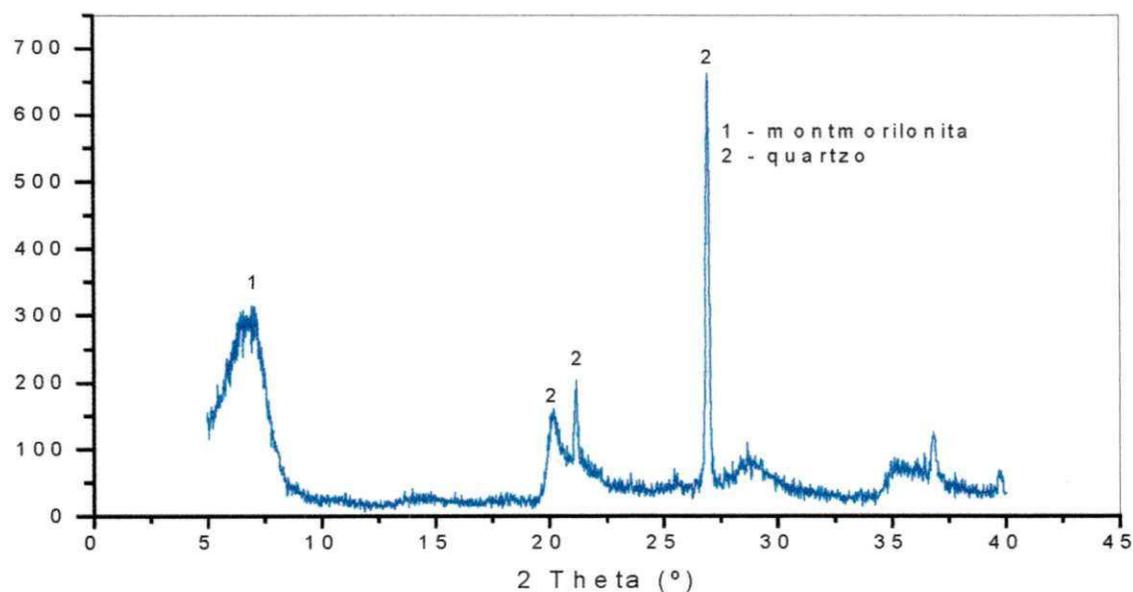


Figura 26 - Difratograma de raios-X da argila bentonítica 35-48# tratamento com NaCl (2M).

Pode-se observar que o difratograma da amostra bentonita natural evidencia a presença de montmorilonita e quartzo na amostra. Analisando o difratograma da amostra bentonita tratada com cloreto de sódio (NaCl-2M) pode-se dizer que do ponto de vista estrutural, o material não sofreu alterações significativas, apenas diminuiu a intensidade do pico característico da montmorilonita, indicando uma possível distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, em virtude da provável troca iônica já que o arranjo interlamelar é diretamente dependente do cátion.

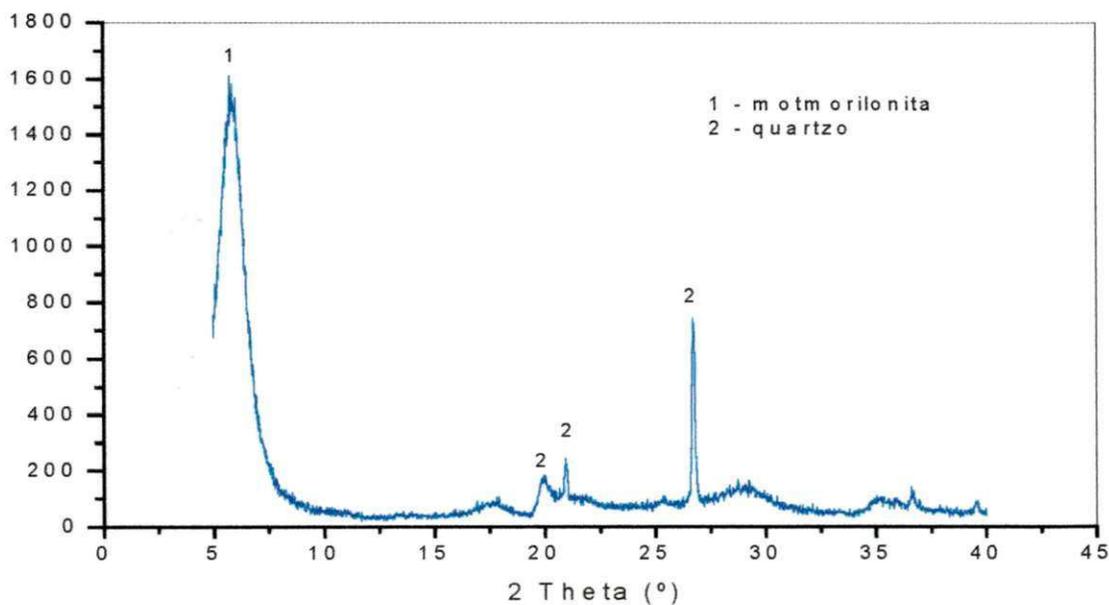


Figura 27 - Difratograma de raios-X da argila bentonítica 65-100# natural

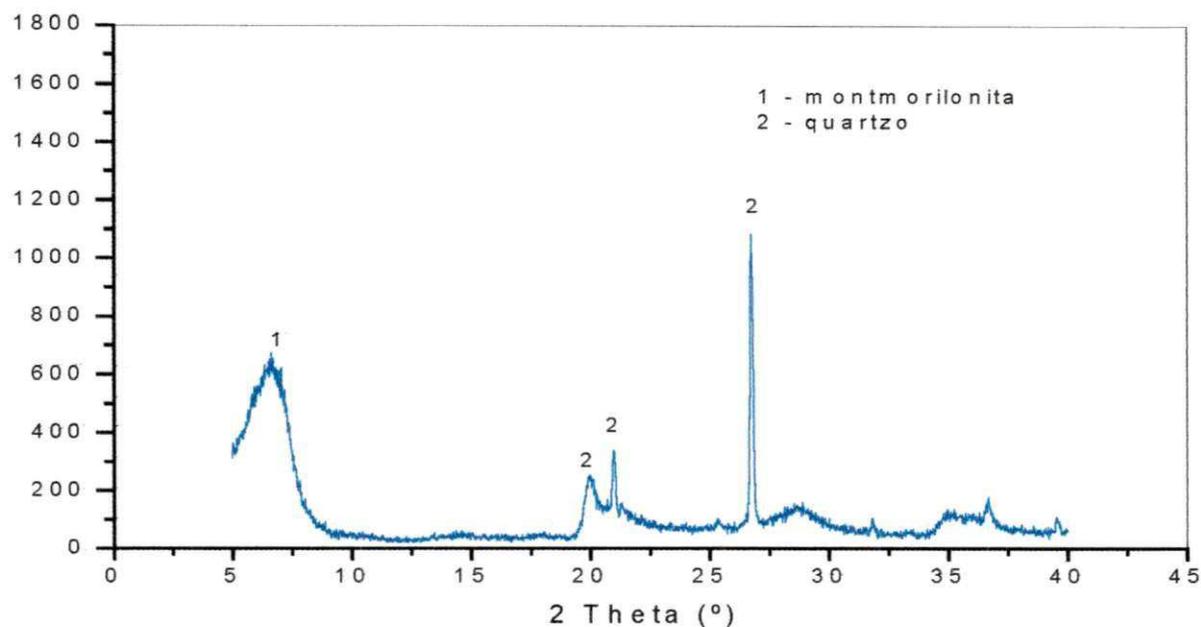


Figura 28- Difratograma de raios – X da argila bentonítica 65 -100# tratada com NaCl - 2M

Pelos resultados obtidos das amostras de argilas bentoníticas quando submetidas á difração de raios-X que são mostrados nas (Figuras 27 e 2), pode-se observar que o difratograma da amostra bentonita natural evidencia a presença de montmorilonita e quartzo na amostra. Analisando o difratograma da amostra bentonita tratada com cloreto de sódio (NaCl-2M) pode-se dizer que do ponto de vista estrutural, o material também não sofreu alterações significativas, apenas diminuiu a intensidade do pico característico da montmorilonita, indicando uma possível distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, em virtude da provável troca iônica, já que o arranjo interlamelar é diretamente dependente do cátion.

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura da argila bentonítica natural e tratada com NaCl (2M), com granulometria 35-48# e 65-100#, estão apresentadas nas Figuras 29 a 32.

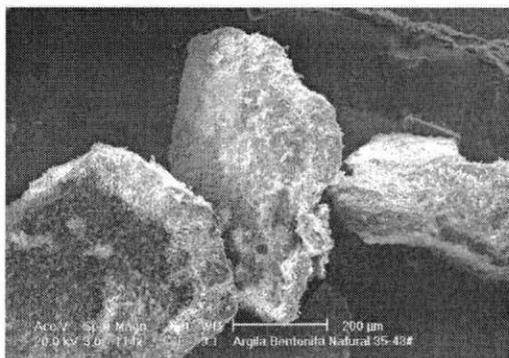


Figura 29 - MEV da argila bentonítica 35-48# natural

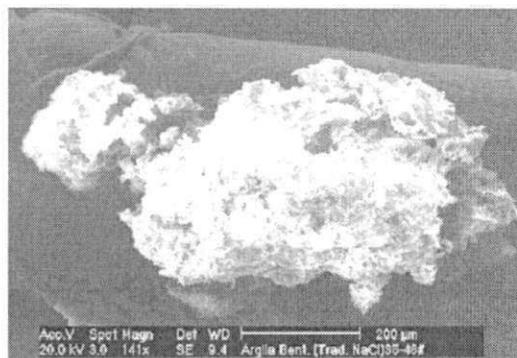


Figura 30 - MEV da argila bentonítica 35-48# tratada

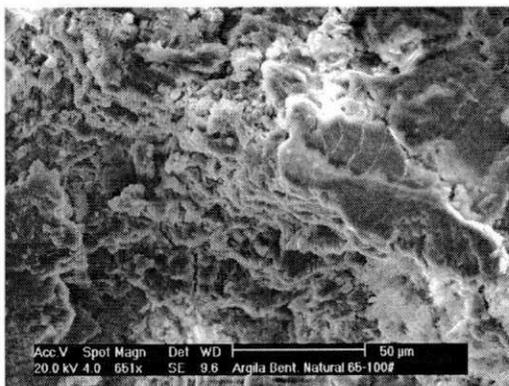


Figura 31 - MEV da argila bentonítica 65-100# natural

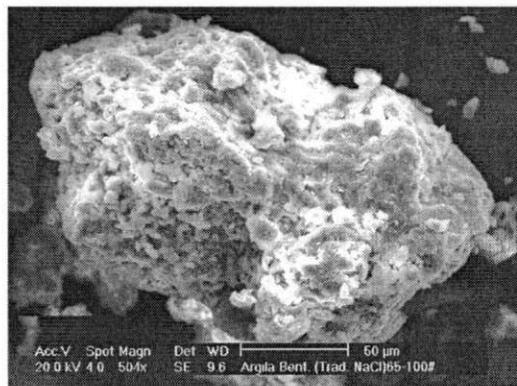


Figura 32 - MEV da argila bentonítica 65-100# tratada

Pode-se observar usualmente a característica porosa do sólido. Nas micrografias 29 a 32 verifica-se uma variação na morfologia do material e também a presença de agregados não-uniformes, independente da granulometria e do tratamento.

#### 4.2.4 – Energia dispersiva (EDS) da argila bentonítica

Os componentes presentes nas amostras de argila bentonítica natural e tratada com NaCl (2M), com granulometria 35-48# e 65-100#, estão representados nas figuras 33 a 36.

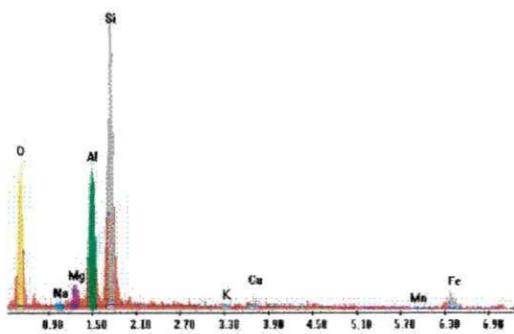


Figura 33- EDS da argila bentonítica 35-48# natural

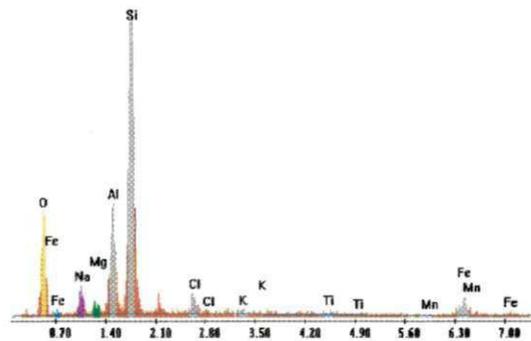


Figura 34 - EDS da argila bentonítica 35-48# tratada

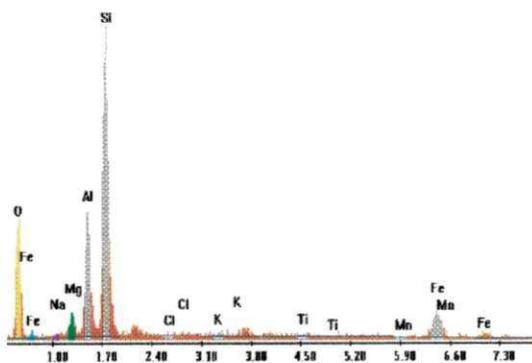


Figura 35 - EDS da argila bentonítica 65-100# natural

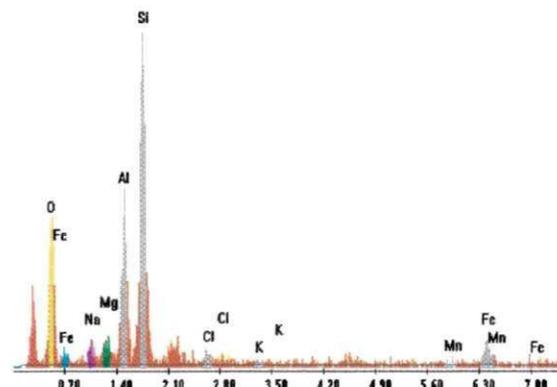


Figura 36 - EDS da argila bentonítica 65-100# tratada

As Figuras 33 a 36 apresentam os resultados obtidos a partir das análises de energia dispersiva para argila bentonítica natural e tratada e com granulometria 35-48# e 65-100# respectivamente. Os resultados de EDS, assim como nas amostras de zeólita identificaram a presença dos principais componentes presentes nas amostras, confirmando os resultados de Fluorescência de Raios-X. Após o tratamento com cloreto de sódio (2M), ocorreu

um aumento significativo do sódio, confirmando assim a ocorrência da troca iônica com sódio na argila bentonítica durante o tratamento.

#### 4.2.5 – Planejamento fatorial da argila bentonítica

Os resultados obtidos através do planejamento fatorial  $2^3$  para o sistema de remoção de  $Pb^{2+}$  de efluentes sintéticos em argila bentonítica são apresentados nas Tabela XX. Os resultados foram obtidos para amostras em duplicatas, sendo a percentagem de remoção de  $Pb^{2+}$  calculada pela equação (III.3) do capítulo anterior.

Tabela XX – Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial  $2^3$  para argila bentonítica.

Ensaio	pH	Tratamento	Granulometria	Média da mg $Pb^{2+}$ removida/g de argila	% Removida $Pb^{2+}$
1	-1	-1	-1	9,56	65,64
2	1	-1	-1	10,00	100,00
3	-1	1	-1	5,50	99,45
4	1	1	-1	7,85	78,49
5	-1	-1	1	9,45	94,46
6	1	-1	1	9,98	99,78
7	-1	1	1	9,73	97,33
8	1	1	1	9,79	97,87

A partir dos resultados obtidos foi possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis sobre a resposta e determinar quais os efeitos mais significativos, para o programa estatístico.

Tabela XXI – Estimativa dos efeitos para o processo de remoção de  $Pb^{2+}$  pela argila bentonítica.

Fator	Efeito	Erro Padrão Do Efeito	Intervalo de Confiança	
			-95, %	+95, %
<b>Média*</b>	95,3775*	2,5675*	62,7543*	128,0006*
<b>(1) pH</b>	-2,685	5,135	-67,9313	62,5613
<b>(2) Tratamento</b>	-4,185	5,135	-69,4313	61,0613
<b>(3) Granulometria</b>	3,965	5,135	-61,2813	69,2113
<b>Interação 1 com 2</b>	-7,525	5,135	-72,7713	57,7213
<b>Interação 1 com 3</b>	5,615	5,135	-59,6313	70,8613
<b>Interação 2 com 3</b>	4,665	5,135	-60,5813	69,9113

Como já foi dito na Tabela XIV, quando ambos os intervalos tem sinais iguais esses limites mostram que o fator em questão é estatisticamente significativo, por outro lado, quando os limites do intervalo tem sinais opostos é dito não significativo.

A partir da Tabela XXI, é possível verificar que os efeitos não são estatisticamente significativos. Este fato pode ser melhor visualizado pela análise do gráfico de Pareto, (Figura 37) que mostra a relação destes efeitos, na qual os valores estimados estão abaixo de 5% ( $p = 0.05$ ) sendo não significativos.

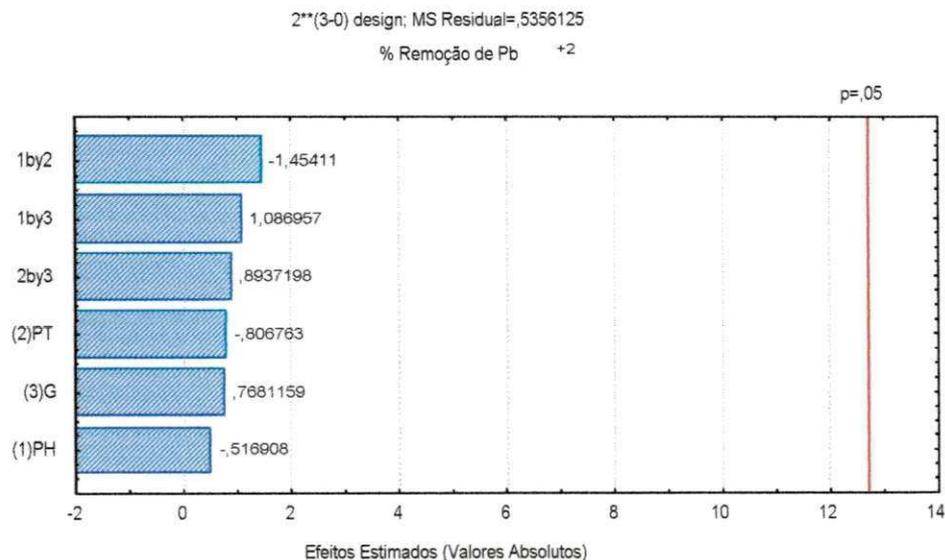


Figura 37 - Gráfico de Pareto para o processo de remoção de Pb<sup>2+</sup> pela argila bentonítica.

Com base nos efeitos apresentados foi proposto um modelo que relaciona a porcentagem de remoção de Pb<sup>2+</sup> pela argila bentonítica com os fatores estudados. Neste caso, observa a equação de ajuste:

$$\%Removida = 95,3775 - 2,685 (\text{pH}) - 4,185 (\text{TRAT}) + 3,965 (\text{GRAN}) - 7,525 (\text{pH}) (\text{TRAT}) + 5,615 (\text{pH}) (\text{GRAN}) + 4,665 (\text{TRAT}) (\text{GRAN})$$

em que:

%Removida: porcentagem de Pb<sup>2+</sup> removida no processo

TRAT: tratamento

GRAN: Granulometria

É importante observar que estes modelos usam valores codificados para as variáveis, ou seja, valores -1, e 1.

A Figura 38 mostra a relação entre o valor predito pelo modelo e o valor observado experimentalmente para %Remoção do Pb<sup>2+</sup> pela argila bentonítica e através dela pode-se avaliar a confiabilidade do modelo proposto.

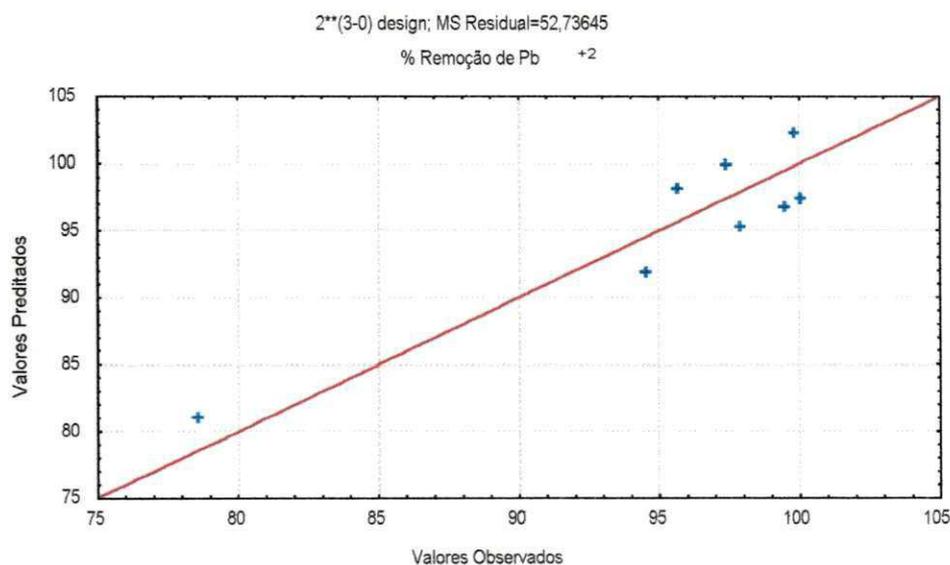


Figura 38 – Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de remoção pela argila bentonítica.

A reta de coeficiente unitário da Figura 38 representa a igualdade entre os valores, enquanto que os pontos assinalados correspondem aos valores observados. A dispersão em torno da reta nos fornece indicativo da pouca confiabilidade do modelo.

As Figuras 39 a 41 apresentam as superfícies de resposta obtidas para o planejamento da Tabela XVIII e que apresentam a relação entre as variáveis e a resposta, nos níveis inferiores e superiores.

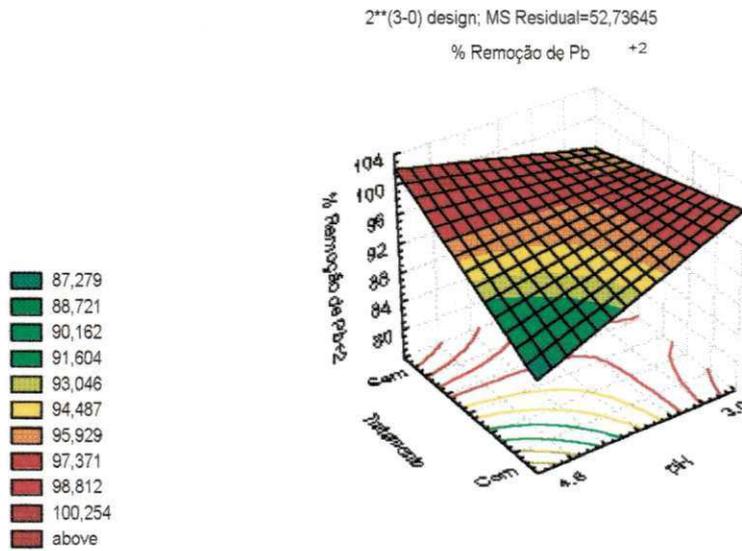


Figura 39 – Superfície de resposta para o processo de remoção de  $Pb^{2+}$  pela argila bentonítica, considerando tratamento e pH.

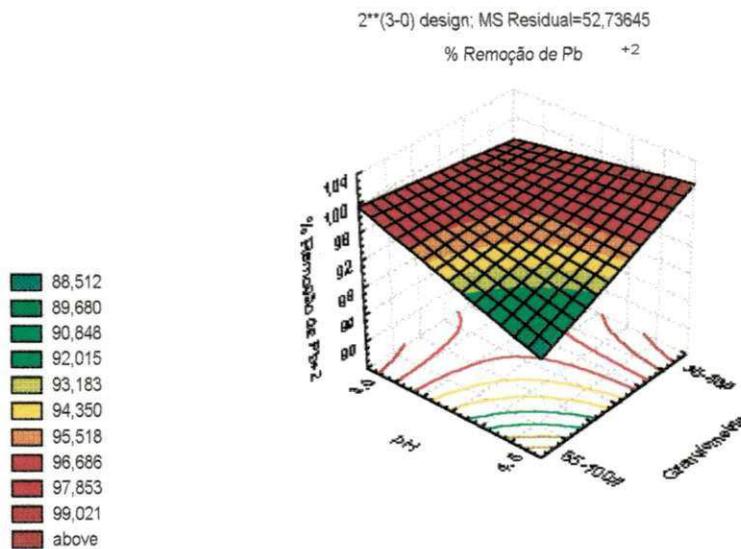


Figura 40 - Superfície de resposta para o processo de remoção de  $Pb^{2+}$  pela argila bentonítica, considerando pH e granulometria.

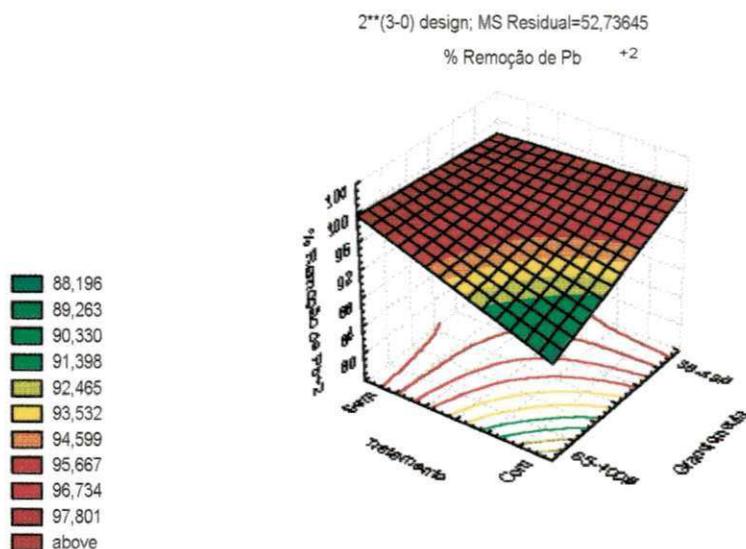


Figura 41 - Superfície de resposta para o processo de remoção de  $Pb^{2+}$  pela argila bentonítica, considerando tratamento e granulometria.

Analisando as Figuras 39 a 41 observou-se que o comportamento da capacidade de remoção de  $Pb^{2+}$  pela argila bentonítica foi igual para o níveis superior e inferior de pH, tratamento e granulometria, ou seja, pH igual a 4,5, sem tratamento e granulometria 35-48# ou pH igual a 3,0, com tratamento e granulometria 68-100# conforme observa-se pela posição das faixas de coloração avermelhada (região de maior percentual de remoção de  $Pb^{2+}$ ). Como se deseja obter um sistema que opere com a maior eficiência e menor custo, optou-se pela condição de pH igual a 4,5, sem tratamento e granulometria 35-48#, que foi utilizada na obtenção da isoterma de adsorção e no estudo cinético do processo de remoção de  $Pb^{2+}$  pela argila bentonítica.

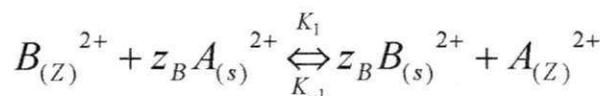
#### 4.2.6 – Modelo do processo de remoção de chumbo (II) pela argila bentonítica.

Utilizando-se os modelos desenvolvidos no Capítulo II, com a finalidade de prever o comportamento do processo de remoção de metais pesados de fases líquidas com a argila bentonítica em sistemas de banhos finitos, comparou-se os resultados experimentais do estudo de equilíbrio e cinética da remoção de

chumbo (II). No desenvolvimento deste estudo foram utilizados os níveis ótimos para as três variáveis estudadas no planejamento fatorial.

#### 4.2.7 – Isotermas de Equilíbrio

Através dos experimentos observa-se que o controle do processo se dá pela troca iônica, sendo aplicada a equação II.10:



Os valores da constante de equilíbrio “ $K_{eq}$ ” e da quantidade máxima de retenção do metal “ $Q_{sat}$ ” foram obtidos aplicando-se os resultados dos experimentos (Apêndice 3) obtidos para as isotermas da equação II.9, e estão apresentados na Tabela XIII.

Tabela XXII - Parâmetros das isotermas de troca iônica, utilizando a argila bentonítica e solução de chumbo(II).

pH	$K_{eq}$	$Q_{sat}(mEq/g)$
4,5	0,15189	0,8239

Através da utilização destes parâmetros foram obtidas as isotermas de equilíbrio de troca iônica apresentadas na Figura 42.

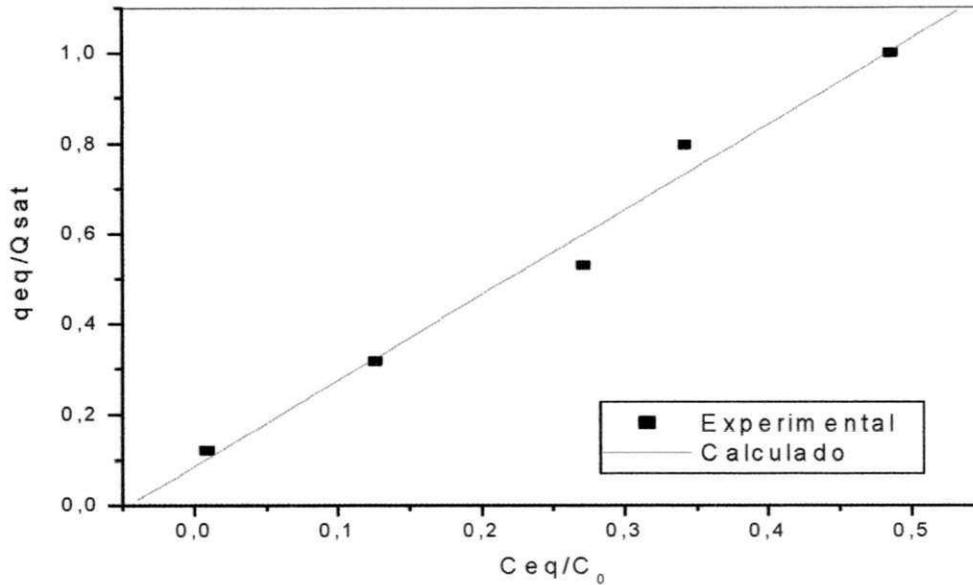


Figura 42 – Isoterma de equilíbrio de troca iônica para o sistema argila/chumbo.

Observa-se que os valores experimentais se ajustam satisfatoriamente aos valores previstos por um modelo desenvolvido para a isoterma de troca iônica. Observa-se que a isoterma foi obtida na faixa linear, onde se tem que  $K_{eq}$  é constante durante toda a remoção.

#### 4.2.8 – Cinética de remoção

O estudo cinético para o processo de remoção de chumbo (II) pela argila bentonítica em banho finito, sob agitação, foi avaliado levando em consideração que a troca iônica é a etapa limitante do processo e utilizando-se as equações desenvolvidas no item 2.5.1, onde a equação II.17 representa o processo para uma ordem “n”. Integrando-se esta equação obtém-se:

$$\ln \left( -\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) = \ln k'_1 + n \ln C \quad (\text{IV.1})$$

Ou,

$$\frac{1}{1-n} [C_{eq}^{1-n} - C_o^{1-n}] = k'_1 t \quad (\text{IV.2})$$

Através dos resultados experimentais foi construída a curva de  $\ln(-dc/dt)$  versus  $\ln(C)$  (Apêndice 4), a fim de se obter os valores de  $k_1'$ ,  $n$  e  $k_1$ .

Aplicando a equação IV.2 aos valores obtidos pelo ajuste linear, os valores de  $k_1'$  e  $n$  foram obtidos e em seguida o valor de  $k_1$  que estão apresentados na Tabela XXIII.

Tabela XXIII - Valores encontrados para  $k_1'$ ,  $n$  e  $k_1$  a partir dos resultados experimentais para a cinética de remoção de chumbo (II) pela argila bentonítica.

$n$	$Q_{sat}(mEq/g)$	$k_1'$ (adimensional)	$k_1$ ( $min^{-1}$ )
0,9707	0,8239	0,116	0,014

A Figura 43 mostra a comparação da evolução cinética dos valores teóricos encontrados a partir da aplicação das constantes apresentadas na Tabela XXIII à equação IV.3 e dos valores experimentais, do processo de remoção de chumbo (II) pela argila bentonítica.

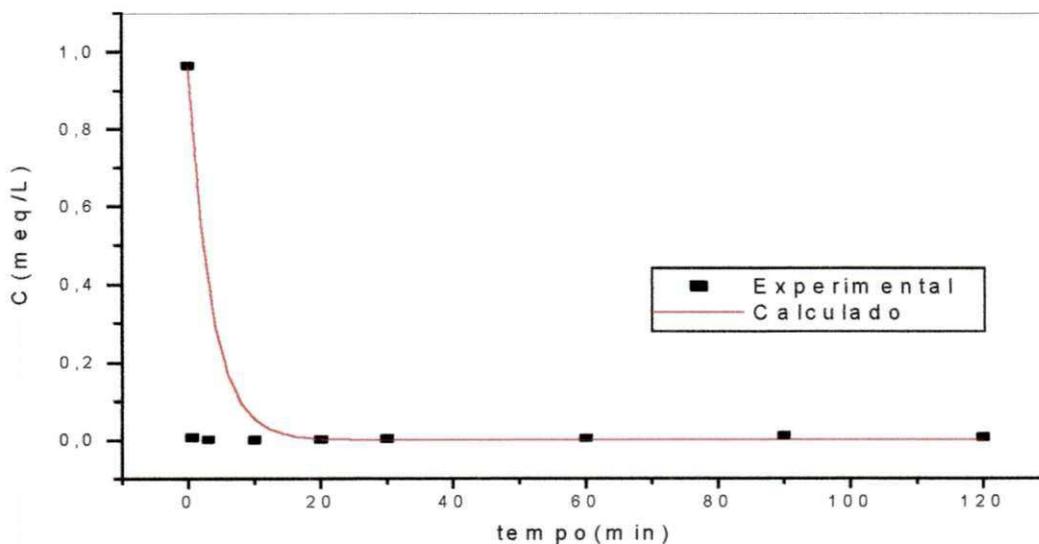


Figura 43 - Evolução Cinética do Processo de Remoção de Chumbo (II) pela argila bentonítica.

Na Figura 43 observa-se que o equilíbrio é atingido aproximadamente em 20 minutos com 96 % da remoção de chumbo (II). A eficiência da argila bentonítica na remoção de chumbo (II) se deve provavelmente devido ao fato de

que a estrutura da argila bentonítica possui canais abertos e maiores que o raio iônico hidratado do chumbo (II) que é de 4,01Å, (Tabela VII).

A comparação entre os valores experimentais e os calculados mostrou que ajuste das curvas foi satisfatório, tendo só os primeiros pontos não ajustados.

## CAPÍTULO V

### 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 – Conclusões

##### Parte 1

O presente trabalho estudou a remoção do metal pesado,  $Pb^{2+}$  de efluente sintético utilizando uma zeólita etilbita e uma argila bentonítica

O estudo desenvolvido para o sistema utilizando a zeólita etilbita permitiu chegar às seguintes conclusões:

- As análises químicas mostraram que a composição química da zeólita etilbita estudada apresentaram, aumento no teor de sódio após o tratamento com NaCl (2M), independente da granulometria.

- A análise por difração de raios-X da zeólita etilbita mostrou que após o tratamento o material pode ter sofrido alterações, devido a grande diminuição do pico característico.

- Os resultados obtidos através da técnica de planejamento experimental mostraram que duas variáveis estudadas: pH e granulometria têm efeitos significativos sobre a remoção de chumbo (II) pela zeólita etilbita (resposta). Os valores ótimos foram pH 4,5; granulometria na faixa de 65-100 mesh e zeólita com tratamento para uma remoção de 99,9% do metal.

- A isoterma de equilíbrio de troca iônica ajustou-se bem aos dados experimentais para zeólita, sendo obtida na faixa linear fornecendo o valor para a constante de equilíbrio de  $K_{eq}=0,1652$ . Estando a mesma na faixa linear, para uma capacidade máxima de retenção de 1,07 mEq/g de zeólita.

- O equilíbrio do processo de remoção de chumbo (II) pela zeólita etilbita ocorreu rapidamente, sendo que nos primeiros 30 minutos 99,9% do metal já havia sido removido. A representação para a reação de troca iônica foi de primeira ordem com uma constante de velocidade igual a  $0,019\text{min}^{-1}$  para zeólita.

## Parte 2

As principais conclusões referentes ao sistema utilizando a argila bentonítica estão descritas a seguir:

- As análises químicas mostraram que a composição química da argila bentonítica estudada apresentaram, aumento no teor de sódio após o tratamento com NaCl (2M), independente da granulometria.
- A análise por difração de raios-X da argila bentonítica mostrou que o tratamento não ocasionou perda da estrutura, havendo apenas uma diminuição na intensidade dos picos característicos.
- Os resultados obtidos através da técnica de planejamento experimental mostraram que nas argilas os efeitos não são estatisticamente significativos e os valores ótimos foram: pH 4,5; granulometria na faixa de 35-48 mesh e argila natural para uma remoção de 99,6% do metal.
- A isoterma de equilíbrio de troca iônica ajustou-se bem aos dados experimentais para zeólita, sendo obtida na faixa linear fornecendo o valor para a constante de equilíbrio de  $K_{eq}=0,824$ . Estando a mesma na faixa linear, para uma capacidade máxima de retenção de 0,82mEq/g de argila.
- O equilíbrio do processo de remoção de chumbo (II) pela argila bentonítica ocorreu rapidamente, sendo que nos primeiros 30 minutos 99,9% do metal já havia sido removido. A representação para a reação de troca iônica foi de primeira ordem com uma constante de velocidade igual a  $0,014\text{min}^{-1}$  para argila.
- Como conclusão final temos que a zeólita estilbita e a argila bentonítica podem ser utilizadas como auxiliares no tratamento de efluentes sintéticos contendo chumbo (II) onde grande eficiência de remoção é alcançada, só que a argila bentonítica fica com mais vantagem, devido a sua capacidade de remoção no seu estado natural.

## 5.2 – Sugestões

Para trabalhos posteriores visando complementar o estudo aqui realizado, são apresentadas as seguintes sugestões:

- Avaliar a capacidade de remoção da zeólita estilbita e argila bentonítica frente a outros metais pesados encontrados em efluentes, tais como:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .
- Estudar o processo de regeneração da zeólita e da argila através de estudos de dessorção do metal removido.
- Avaliar a influência de mais de um metal pesado na remoção.
- Utilizar zeólita e a argila em sistema de leito fixo para remoção de metais pesados
- Avaliar a influência de mais de um metal pesado na remoção.
- Utilizar zeólita e a argila em sistema de leito fixo para remoção de metais pesados.
- Entender melhor as análises de difração de raios-X (DRX).
- Análise das zeólitas e argilas depois da troca.
- Análise físico-química das soluções.
- Aprofundar o estudo por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Trabalho de campo com rejeito industrial.
- Escolher uma industria alvo.

## CAPÍTULO VI

### 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-HAJ ALI, A. e EL-BISHTAWI, R. – **“Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite Tuff”**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. v. 69, p. 27-34, 1997.

AMES, L. L. – **“Exchange of Alkali Metal Cations on a Natural Stilbite”**, The Canadian Mineralogist, p. 582-592, 1966.

APPLETON, Q.; COX, M. e RUS-ROMERO, J. – **“The Removal of Metals From Aqueous Solution Using Organic Extractants Absorbed into Clay Minerals”**. Anais do REWAS'99 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology-REWAS'99, TMS-Inasmet. (L. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Eds.), Proceedings. San Sebastián-Espanha, p. 2439-2448, Setembro de 1999.

ATKINS, E. D. & HAWLEY, J. R. – **“Sources of Metals and Metals Levels in Municipal Waste Waters, Research Report 80”**, Environment Canada, Ottawa, 1978.

AZAMBUJA, M. A. de - **“Intemperismo, Origem e Formação dos Solos”**. Editora CEUE, UFRGS, Porto Alegre, p. 95, 1970.

BARROS NETO, B. N.; SCARMINIO, L. P.; BRUNOS, R. E. - **“Planejamento Experimental e Otimização de Experimentos”**, 3ª ed., Unicamp, 1995.

BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. – **“ Physical Chemistry”**. John Wiley & Sons, New York, 1980.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. – **“Removal of Heavy Metals From Waters by Means of Natural Zeolites”**, Water Research, 18(12): 1501 - 07, 1984.

BRAILE, P. M. & CAVALCANTI, E. W. A. – **“Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais”**, CETESB, 1993.

BRECK D. W. – **“Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use.”**, John Wiley & Sons, New York, 1974.

BRIAGATTI, M. F.; CORRADINI, F.; FRANCHINI, G. C.; MAZZONI, S.; MEDICI, L. and POPPI, L. – **“Interaction Between Montmorillonite and Pollutants From Industrial waste-water: Exchange of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  From Aqueous Solutions”**. Applied Clay Science. v. 9, p.383-395, 1995.

CADENA F.; RIZVI R. and PETERS R. W. – **“Feasibility Studies for the Removal of Heavy Metals From Solution Using Tailored Bentonite”**. In Hazardous and industrial Water, Proceedings of the Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Water Conference, Drexel University, p. 77-94, 1990.

CIOLA, R. – **“Fundamentos da Catálise”**, Ed. Moderna, São Paulo, 1981.

CLARK, K. – **“The Potter’s Manual”**. London: Quarto Publishing Limited, 1992.

COELHO, A. e SOUSA SANTOS, P. – **“Propriedades Catalíticas dos argilominerais (Parte: 2) Argilominerais Intercalados e Pilarizados”**. Boletim Técnico da Petrobrás. v.31,n. 2, p. 143-158, 1988.

COSTA, A.; SCHNEIDER, I. A. H. e RUBIO, J. – **“Remoção de metais por subproduto de carvão”**. Saneamento Ambiental. n. 59. p. 50-56, 1999.

DAVIS, M. E. – **“Zeolite and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalysts”**, Ind. Eng. Chem. Res., 30:1675-83,1991.

DEROUANE, E. G. e GABELICA, Z. – **“A Novel Effect of Shape Selectivity: Molecular TrafficControl in Zeolite ZSM-5”**, Journal of Catalysis. 65: 486-89, 1980.

EYDE, T. H. – **“Using zeolites in the recovery of heavy metals from mining effluents”**, The Minerals, Metals & Materials Society, Annu. Meet., p. 384-392, 1992.

FORSYTH, D.S., DABEKA, R.W. AND CLEROUX, C. - **“Organic and Total Lead in Selected Fresh and Canned Seafood Products”**. Food Additives and Contaminants 8, 4: 477-484, 1991

GIANNETTO, G. P. – **“Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales”**, Ed. Innovacion Tecnológica, Caracas, 1990.

GONZÁLEZ PARADA, E.; VILAFRANCA, M.; CANTON, F. SOCÍAS M. and FERNÁNDEZ. P. – **“Adsorption of Cadmium and Zinc From Aqueous Solution on Natural and Activated Bentonite”**. Journal of Chemical Technology and Biotrchnology. v. 16, 1 – 21, 1994.

GOYER, R.A. – **“Lead Toxicity: Current Concerns”**. Environmental Health Perspectives 100: 177-187, 1993.

GOYER, R.A. - **“Toxic Effects of Metals”**. In Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons, Fifth Edition, Klaassen, C.D. [Ed]. McGraw-Hill Health Professions Division, 1996.

GRIFFIN R. A.; FROST R. R.; Au. A. K.; ROBINSON G. D. and SHRIMP N. F. – **“Attenuation of Pollutants in Municipal Landfill Leachate by Clay Minerals: Heavy Metal Adsorption”**. Environ. Geol. Noies 79, 1-47, 1977.

HAMELMANN, C. R. A.; PEREIRA, C. S.; BENVINDO, A. L. - **"Beneficiamento de zeólitas naturais da Bacia do Parnaíba"**. XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa, 1998.

HAY, R. L. - **"Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks, Logman"**, New York, 1966.

KESRAOUI-OUKI, S., CHEESEMAN, C. R. e PERRY, R. - **"Natural Zeolite Utilization in Pollution Control: a Review of Applications to Metal's Effluents"**, J. Chem. Tech. Biotechnol., v.59, p. 121-126, 1994.

KUNIN, R. - **"Ion Exchange Resins"**, Ed. Krieger, New York, 1972.

LANGE, N. A. - **"Lange's Handbook of chemistry"**. Ed. John A. Dean McGraw-Hill Book company, New York, 1973.

LEPPERT, D. - **"Heavy Metal Sorption With Clinoptilolite Zeolite: Alternatives for Treating Contaminated Soil and Water"**. Mining Eng. 42 (6), 604-608, 1990.

MARCUS. J. - **"Ion Solvation"**. John Wiley & Sons, New York, 1985.

McBRIDE, M. B. - **"Copper (II) interaction, With Kaolinite: Factors Controlling adsorption"**. Clays and Clay Minerals". v.26, n. 2, p. 101-106, 1978.

MEIER, W.M - OLSON, D. H. e BAERLOCHER, C. H. - **"Atlas of Zeolite Structure Types"**. Fourth Revised edition, Elsevier, 1996.

MELLANBY, K. - **"Biologia da Poluição"**, Kenneth Mellanby. Ed. da Universidade de São Paulo, 1982.

MERCIER, L. and DETELLIER. - **"Preparation, Characterization and Applications as Heavy Metals Sorbents of Covalently Grafted Thiol"**

**Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite**".  
Environmental Science and Technology. v. 29, p. 1318 – 1323, 1995.

MUMPTON, F. A. – “ **Worldwide depositis and utization of Natural Zeolites, Industrial Minerals**”, v. 73, October. P.

NIGHTINGALE, E. R. – “**Phenomenological Theory of Ion Solvating**”.  
**Effective Radio of Hydrated Ions**”. The Journal of Physical Chemistry, v. 63, nº  
8, p. 13,81-87, 1959.

ORUMAWENSE, F. F. O. - “**Removal of Lead From Water by Adsorption on a Kaolinitic clay**”. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. v. 65, p.365 – 369, 1996.

PANSINI, M. – “**Natural Zeolites as Cation Exchangers for Environmental**”,  
Mineralium Depositau, 31: 563 -75,1996.

PAVAN, C.- “**Meio Ambiente Questão de Consciência**”, Ciência Hoje, 8(45): 68  
-70,1988.

PEREIRA, E. – “ **O Uso de Inibidores de Argilas Como Solução de Problemas em Sondagens**” – Revista Brasileira de Química v. 23 : 3, p 225, 2001

PINNAVAIA, T. J. ; TZOU, M.S.; LANDAU, S. D.; ROYTHA, R. H. – “**On the Pillaring and Delaminated of Smectite Clay Catalysis by Polyxocations of Aluminun**” – Journal of Mol. Catalysis, 27, 195-212 (1984).

ROCHA, A. D. – “**Perfil Analítico de Chumbo**”, Rio de Janeiro, DNPM,1973.

RUPP, M. T. C e AGUIAR, E. F. S. – “**Troca Iônica**” – 2º curso Iberoamericano sobre peneira molecular, p. 401, São Carlos, 1995.

SADIQ, M. – **“Toxic Metal Chemistry in Marine Environments”**. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong. ISBN 0824786475, 1992.

SANTIAGO L.; WOORLAND V. P.; CAZARES-RIVERA E. and CADERNA F. – **“Adsorption of Hexavalent Chromium Onto Tailored Zeolites”**. 47 th Purdue Industrial Waster Conference Proceedlghs, p. 669 - 710. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI, 1992.

SCHLEGEL, M. L.; CHARLET, L. and MANCEAU, A. - **“Sorption of Metal Ions on Clay Minerals”**. II mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability. Journal of Colloid and Interface Science. v. 220, p. 392 – 405, 1999.

SEMENS, M. J. & MARTIN, W. P. - **“The Influence of Pretreatment on the Capacity and Selectivity of Clinoptiolite for Metals Ions”**. Water Research, v. 22, n 5, p. 537-542, 1988.

SHERMAN, J. D. – **“Ion exchange separations with molecular sieve zeolites: Science and Technology”**, NATO ASI Series, Boston, 1984.

SIQUEIRA, R. A. - **“Estudo do Processo de Remoção de Chumbo (II) de Efluentes Sintéticos em Leito Fluidizado”** – Dissertação de Mestrado em Eng. Química – UFPE – Recife, 2001.

SOUZA SANTOS, P.- **“Ciência e Tecnologia de Argilas”**, v. 1, 2a edição, Ed. Edgard Blücher, 408, 1989.

SOUZA SANTOS, P. - **“Tecnologia de Argilas”**. v 2 aplicações. Edgar Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

SRINIVASAN, K. R. and FLOGLER, H. S. – **“ Use of Inorgano – Organo – Clays in the Removal of Priority Pollutants From Industrial Wastewaters:**

**Adsorption of Benzo(a) Pyrene and Chlorophenols From Aqueous Solutions**". *Clays and Clay Minerals*. v. 38, n. 3, p. 287 – 293, 1990.

SZOSTAK, R. – **"Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification"**, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

USPHS, - **Toxicological Profile for Lead on CD-ROM**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service, 1997.

VIRARAGHAVAN, T. and KAPOOR, A. – **"Adsorption of mercury from wastewater by bentonite"**. *Applied Clay Science*. v. 9, p. 31 – 49, 1994.

ZIELKE, R. C. AND PINNAVAIA, T. J. – **"Modified Clays for the Adsorption of Environmental Toxicants: Binding of Chlorophenols to Pillared, Delaminated, and Hydroxy-Interlayered Smectites"**. *Clays and Clay Minerals*. v. 36, n. 5, p.403 – 408, 1988.

# Apêndices

## Apêndice 1 – Dados Obtidos a partir da isoterma de equilíbrio, para zeólita estilbita

Tabela A 1 – Resultados experimentais da zeólita estilbita para as isotermas de equilíbrio

$C_o$ (mEq/L)	$C_{eq}$ (mEq/L)	$q_{eq}$ (meq/g)	$C_{eq}/C_o$ (adimensional)	$q_{eq}/Q_{sat}$ (adimensional)
1,00	0,007	0,0993	0,0071	0,0925
3,00	0,059	0,2409	0,1969	0,2244
6,00	3,041	0,2959	0,5068	0,2755
10,00	6,623	0,3376	0,6624	0,3344
16,00	5,263	1,0737	0,3289	1,0000

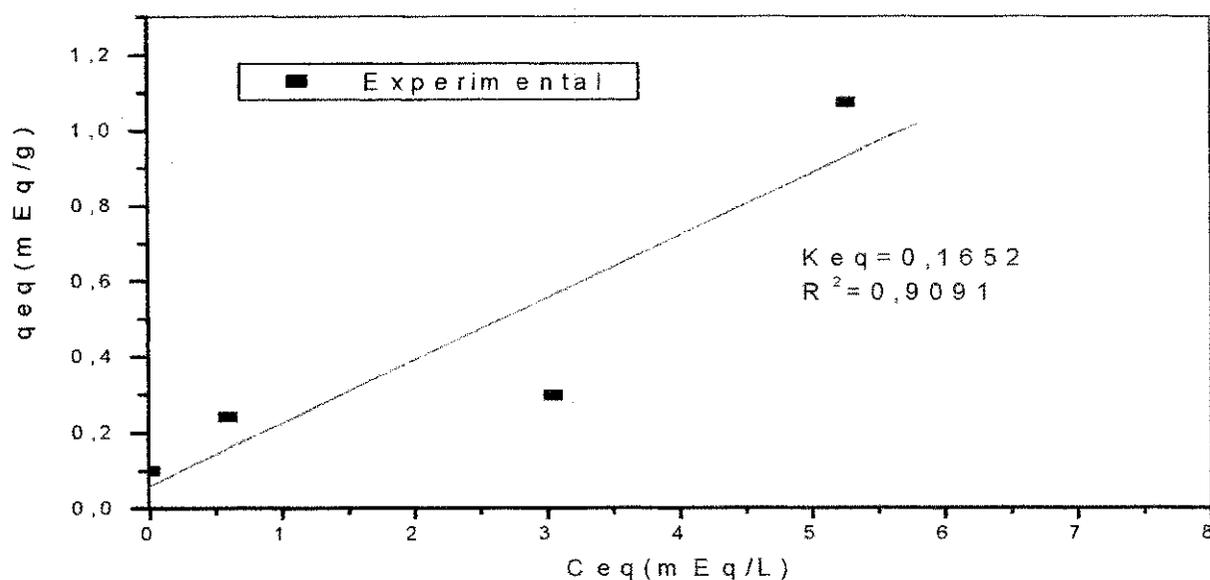


Figura A 1 – Ajuste linear para a isoterma de troca iônica da zeólita estilbita

Apêndice 2 – Resultados obtidos a partir dos experimentos de cinética e equilíbrio.

Tabela A 2 – Resultados da zeólita estilbita obtidos a partir dos testes de banho finito.

Tempo (min)	$C_o$ (mEq/L)	$q_{eq}$ (meq/g)	C
0	0,9653	0,00000	0,9653
0,5	0,9653	0,09729	0,0076
3	0,9653	0,09672	0,0019
10	0,9653	0,09671	0,0018
20	0,9653	0,09669	0,0016
30	0,9653	0,09663	0,0010
60	0,9653	0,09657	0,0004
90	0,9653	0,0955	0,0002
120	0,9653	0,09654	0,0001

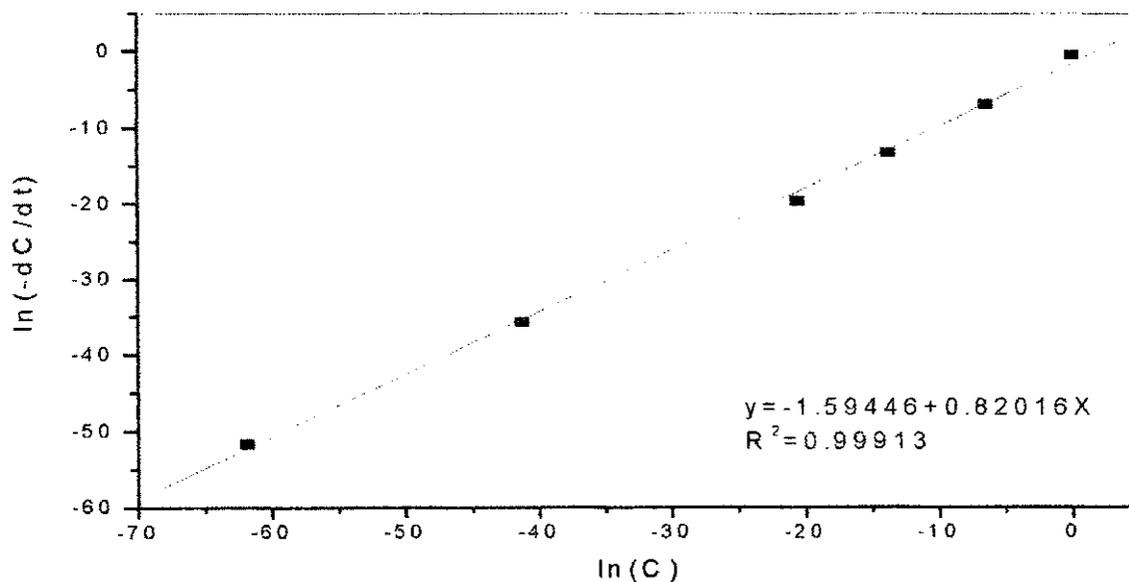


Figura A 2 – Ajuste linear obtido da modelagem cinética para determinação da constante de velocidade para zeólita estilbita.

Apêndice 3 – Dados Obtidos a partir da isoterma de equilíbrio, para zeólita estilbita

Tabela A 3– Resultados experimentais da argila bentonítica para as isotermas de equilíbrio

$C_o$ (mEq/L)	$C_{eq}$ (mEq/L)	$q_{eq}$ (meq/g)	$C_{eq}/C_o$ (adimensional)	$q_{eq}/Q_{sat}$ (adimensional)
1,00	0,0081	0,0992	0,0081	0,1204
3,00	0,3781	0,2622	0,1260	0,3182
6,00	1,6275	0,4372	0,2712	0,5306
10,00	3,4268	0,6573	0,3427	0,7978
16,00	7,7610	0,8239	0,4851	1,0000

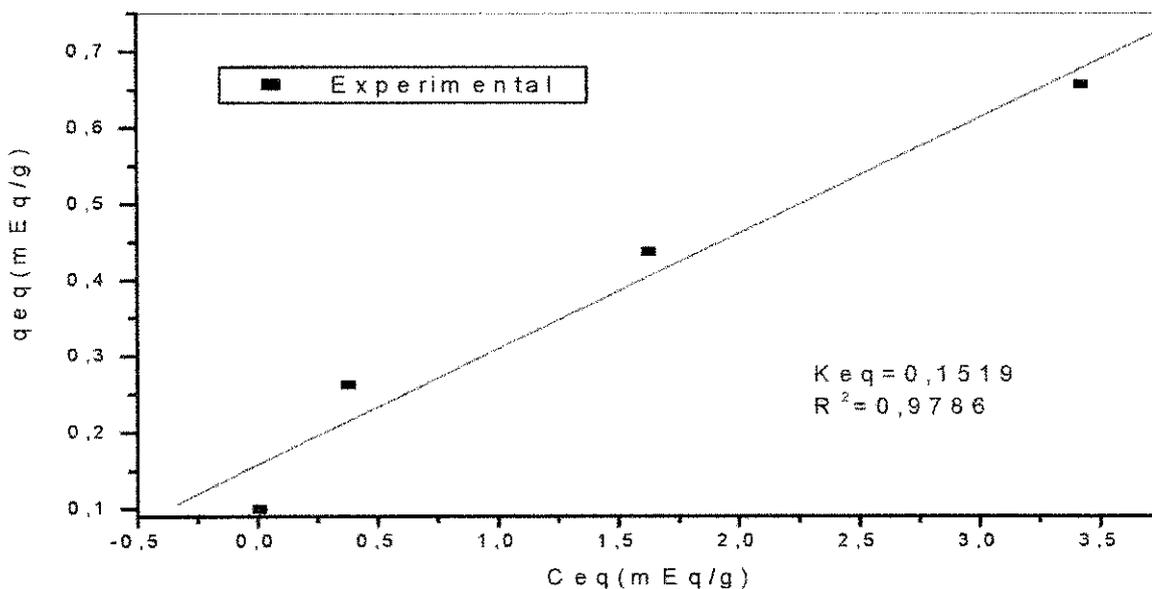


Figura A 3 – Ajuste linear para a isoterma de troca iônica para argila bentonítica.

Apêndice 4 – Resultados obtidos a partir dos experimentos de cinética e equilíbrio.

Tabela A 4 – Resultados da argila bentonítica obtidos a partir dos testes de banho finito.

Tempo (min)	$C_o$ (mEq/L)	$q_{eq}$ (meq/g)	C
0	0,9653	0,00000	0,9653
0,5	0,9653	0,09767	0,0114
3	0,9653	0,09724	0,0071
10	0,9653	0,09720	0,0067
20	0,9653	0,09700	0,0047
30	0,9653	0,09685	0,0032
60	0,9653	0,09680	0,0027
90	0,9653	0,09666	0,0013
120	0,9653	0,09665	0,0012

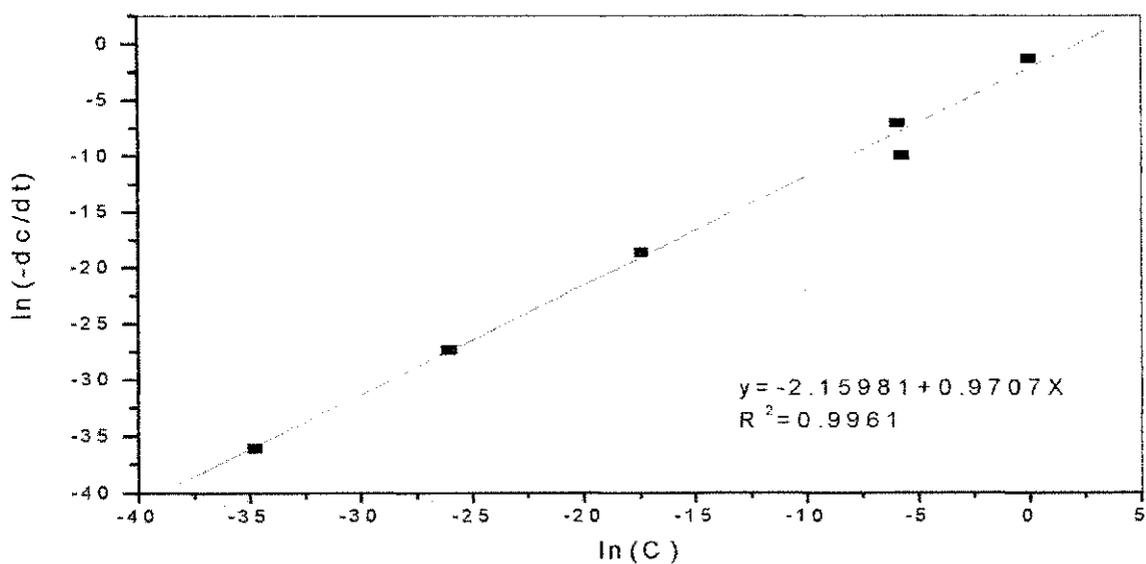


Figura A 4 – Ajuste linear da modelagem cinética para a determinação da constante de velocidade para argila bentonítica.

# ANEXO

## ANEXO

### 1 - Planejamento Experimental (Quimiometria)

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se pode procurar. Assim, a primeira coisa a se fazer no planejamento de um experimento é determinar quais são os fatores (variáveis a serem controladas) e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar, bem como a forma com que os fatores influenciam na obtenção dessas respostas. Esse processo pode ainda ser entendido como um sistema onde variável controlada pelo experimentador (fatores) atua sobre uma função do sistema, produzindo como variáveis de saída as respostas observadas. A Figura 1 mostra, esquematicamente, que podem existir diversos fatores ( $F_1, F_2, \dots, F_K$ ) atuando sobre o sistema, gerando uma ou mais respostas ( $R_1, R_2, \dots, R_K$ ) de interesse.

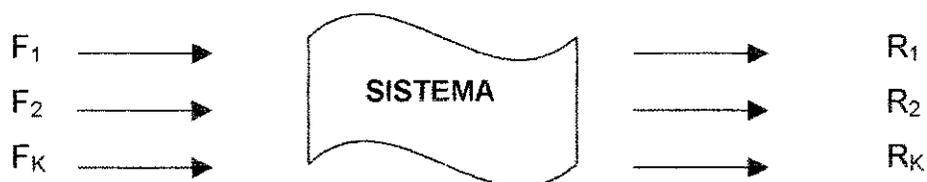


Figura A 5. Sistema acondicionado às variáveis de entrada (fatores) e variáveis de saída (respostas) – Barros Neto, Scarminio e Bruns (1995).

Aqui é importante deixar claro que os fatores e as respostas podem ser tanto qualitativas quanto quantitativas, dependendo do problema a ser analisado. Em seguida, é preciso definir claramente que objetivo se pretende alcançar com os experimentos, por isso determinará que tipo de planejamento experimental deve ser utilizado. Por exemplo, o objetivo principal do pesquisador pode ser otimizar o seu sistema, isto é descobrir quais os valores dos fatores que produzem a melhor resposta, ou em outras palavras significa, maximizar ou

minimizar. A Tabela A 5 relaciona o objetivo do estudo às técnicas propostas pela quimiometria.

Tabela A 5 - Relação das principais técnicas de planejamento experimental e respectivas aplicações (Barros Neto, Scarminio e Bruns (1995)).

OBJETIVO	TÉCNICAS
Triagem de Variáveis	Planejamentos Fracionários
Avaliação da Influência de Variáveis	Planejamentos Fatoriais Completos
Construção de Modelos Empíricos	Modelagem por Mínimos Quadrados
Otimização	RSM, Simplex
Construção de Modelos Mecânicos	Dedução a Partículas de Princípios Gerais

## 2. Planejamento Fatorial Completo

A técnica de planejamento fatorial completo mais usual é o planejamento fatorial em dois níveis, pois além da facilidade de execução, fornece informações preliminares sobre a influência dos fatores analisados sobre a resposta, sem um estudo mais profundo desta influência.

O primeiro passo deste tipo de planejamento é determinar o número de fatores a serem analisados em dois níveis nos experimentos: Um estudo de K fatores em dois níveis implica na realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^K$  ensaios diferentes, onde o efeito ou influência sobre a resposta de cada fator, será analisado isoladamente ou em conjunto com outro fator. Os efeitos isolados são chamados de efeitos principais, o conjunto dos efeitos de interação. Este tipo de planejamento recebe o nome de planejamento fatorial  $2^K$ .

O segundo passo é especificar os níveis, ou seja, especificar os valores quantitativos e qualitativos para os quais serão estudados os fatores empregados nos experimentos.

A execução desta técnica consiste em realizar experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis estabelecidos para os K fatores, observando os resultados obtidos para cada um destes ensaios. As combinações são listadas em

uma matriz de planejamento, onde os níveis de cada fator são substituídos por sinais algébricos que identificam-no como nível superior (+), ou nível inferior (-). Tabela A 6 apresenta os fatores de seus respectivos valores referentes a cada um dos dois níveis em estudo e, juntamente com a Tabela 3 exemplifica o procedimento descrito para a montagem das matrizes.

Tabela A 6 - Fatores e os valores respectivos a cada um dos níveis.

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
Tratamento	Sem	Com
Granulometria	65-100 #	35-48 #
pH	3	4,5

O efeito principal de cada fator é definido como sendo a diferença entre a resposta média do nível superior, e a resposta média no nível inferior do fator em questão, como mostra a equação (1):

$$F = \bar{Y} + -\bar{Y} - \quad (1)$$

O algoritmo proposto para o cálculo dos efeitos consiste em utilizar a coluna com os efeitos de constante da matriz de planejamento referente ao fator analisado, aplicá-la às respostas correspondente, fazer a soma algébrica e dividir os resultados por dois.

Tabela A 7 – Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste.

Ensaio	pH	Pré-tratamento	Granulometria
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Uma coluna contendo apenas sinais positivos é adicionada à matriz de planejamento, para o cálculo da média de todos os ensaios, sendo quatro o divisor da soma algébrica.

Um conjunto de programas computacionais é proposto por Barros Neto, Scarminio e Bruns (1995); consiste em um programa de entrada de dados, ENTRADA, que fornece os dados pertinentes para o programa FATORIAL, onde são realizados os cálculos dos efeitos.

Os valores obtidos para os efeitos são analisados quanto à sua importância para o sistema, através do erro padrão associado a cada efeito.

### 3 - Estimativa do erro experimental

A estimativa combinada da variância de uma observação individual é dada pela equação 2:

$$\sigma^2 = (\sum d_i^2) / 2N \quad (2)$$

onde  $d_i$  é a diferença entre duas observações correspondente ao  $i$ -ésimo ensaio, quando este for realizado em duplicata.

A estimativa da variância do efeito é descrita pela equação 3:

$$\sigma^2 (\text{efeito}) = \sigma^2 / 4 \quad (3)$$

O erro padrão (DP) dos efeitos é calculado tomando-se a raiz quadrada da estimativa obtida para variância dos efeitos,  $\sigma^2$  (efeito). O erro padrão da média global será a metade do valor DP, calculado para os demais efeitos.

Para determinar o desvio padrão com 95% de confiança, de acordo com o teste t, para  $v$  graus de liberdade e 0,0025%. Os valores dos efeitos superiores a este resultado serão então estatisticamente significativos.

## Modelo Estatísticos

Depois de uma avaliação quantitativa da influência dos fatores analisados sobre a resposta em estudo, é interessante fazer uma descrição mais detalhada do sistema através da construção de Modelo Empíricos. Estes são modelos que procuram descrever, com base em observações experimentais, o comportamento do processo estudado.

No modelo estatístico, a resposta observada para um dado conjunto de N fatores  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ , é considerada como uma variável aleatória  $y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ , que se distribui em torno de uma média populacional  $\eta(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ , com uma variância populacional  $\sigma^2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ . O modelo é descrito como equação 4.

$$y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \eta(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) + \varepsilon(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \quad (4)$$

Na equação acima, o termo  $\varepsilon(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$  refere-se ao erro aleatório com que as observações flutuam em torno de uma média populacional correspondente à combinação de níveis definida pelos valores de  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ . Estes erros são distribuídos independentemente, com média zero e com a mesma variância em todas as combinações de níveis.

Para o planejamento fatorial  $2^3$ , o modelo estatístico assumido para representar o sistema em estudo é descrito pela equação 5 :

$$y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \varepsilon(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \quad (5)$$

A determinação dos coeficientes  $\beta$  para os oito ensaios referente a planejamento fatorial  $2^3$  é somente uma estimativa dos valores reais, uma vez que para calculá-las com exatidão, seriam necessários um grande número de experimentos atualmente, existem programas computacionais que realizam estas estimativas, fornecendo os coeficientes estimados e os respectivos resíduos, ou

seja, o erro entre as observações experimentais e o valor obtido pelo método estatístico.