



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química

Dissertação de Mestrado

***“REMOÇÃO DE CÁDMIO DE EFLUENTES SINTÉTICOS
PELA ARGILA BENTONITA”***

Marta Ligia Pereira da Silva

Campina Grande – PB

Agosto – 2005

Remoção de Cádmio de Efluentes Sintéticos pela Argila Bentonita

Marta Ligia Pereira da Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação 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^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (DEQ/UFCG)**

Prof^ª. Dr^ª. Meuris Gurgel Carlos da Silva (DTF/FEQ/UNICAMP)

Campina Grande – PB
Agosto – 2005



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

S586r Silva, Marta Ligia Pereira da
2005 Remoção de cádmio de efluente sintético pela argila bentonita /
Marta Ligia Pereira da Silva. – Campina Grande: UFCG, 2005.
83f.: il, col.

Inclui bibliografia

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

1 – Cádmio 2 – Bentonita 3 – Adsorção 4 – Remoção de metais
I – Título

CDU: 549.25

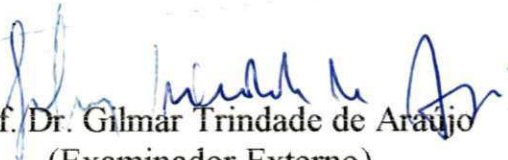
Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonítica

MARTA LIGIA PEREIRA DA SILVA


Disertação defendida e aprovada em 03/08/2005, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores:


Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues
(Orientadora)


Prof.^a Dr.^a Meuris Gurgel Carlos da Silva
(Orientadora)


Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
(Examinador Externo)


Prof. Dr. Laercio Gomes de Oliveira
(Examinador Externo)


Prof. Dr. Hervé Michel Laborde
(Examinador Interno)

Campina Grande – PB
Agosto – 2005

*Uma mente aberta é o começo da auto descoberta e do crescimento.
Não podemos aprender nada novo até admitirmos que não conhecemos tudo.*

Erwing Hall

Agradecimentos

A Deus por sua infinita bondade.

A Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação e amizade durante todos os anos de convívio.

A Prof^a. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva pela orientação e o carinho com que me recebeu em Campinas.

Aos meus pais que desde o começo da minha vida zelam pelo meu bem.

Aos meus irmãos com quem muito aprendi sobre a vida.

A Yvson que sempre me escutou e muito contribuiu nas horas de dúvidas.

A Ambrósio que sempre esteve presente nos momentos delicados com sua palavra amiga e atenção.

A Jaiana, Carlo, Cristiane, Fernando, Mônica e Val pelo carinho, atenção e amizade com que me receberam em Campinas, pelos bons momentos e pela grande contribuição que deram não só ao meu trabalho, mas também a minha pessoa.

A Regina, Marcílio, Paulo, Paula e Mirfa pelo carinho e atenção que me dedicaram.

A Rodrigo, Cassandra e Francislei que, agora distantes, mas sempre presentes nas lembranças.

Aos colegas do LABNOV, durante esta longa caminhada desde a graduação.

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como também a Maricé, que esteve sempre atenciosa e dedicada a atender aos alunos.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Química com quem tive a oportunidade de conviver e aprender.

A Eranildo, Selma, Nogueira, José Lopes e Sr. João, sempre prestativos.

Ao Laboratório de Ensaio de Materiais do CTGás na pessoa de Francisco.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a remoção do cádmio num efluente sintético usando-se argilas bentoníticas Primavera e de Pernambuco, em dois sistemas, um de banho finito e outro utilizando coluna de leito fixo. Os estudos realizados apontaram estes materiais como promissores na remoção de íons Cd^{2+} em efluentes sintéticos contendo baixos teores deste metal. Testes foram realizados em sistema de banho finito com concentrações iniciais variando de 18 a 185 ppm a pH e temperatura constantes, de 4,5 e 27 °C respectivamente, apresentando um percentual de remoção superior a 80%, para a concentração de 18 ppm. Aos dados obtidos foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo o melhor ajuste obtido usando-se o modelo de Langmuir para a argila Primavera e o de Freundlich para a argila de Pernambuco. Nos ensaios realizados em coluna de leito fixo, foi aplicado um planejamento fatorial do tipo 2^2 e verificou-se que o aumento da vazão influencia negativamente o processo de remoção de cádmio enquanto que a concentração atua de forma positiva. A argila Primavera mostrou-se mais eficiente tanto nos ensaios de banho finito quanto na coluna de leito fixo, provavelmente por apresentar maior área superficial que a de Pernambuco.

Palavras Chave: Argila Bentonítica, Cádmio, Adsorção, Remoção de Metais

Abstract

The removal of cadmium from a synthetic effluent using Primavera and bentonitic clays in two systems, one of finite bath and other using fixed bed column was studied. Studies pointed these materials as promising in Cd^{2+} ions removal in low content synthetic effluent. Tests in finite bath system with initial concentration varying from 18 to 185 ppm at constant pH and temperature of 4,5 and 27 °C respectively, presenting a removal percentage higher than 80%, for the concentration of 18 ppm were realized. The models of Langmuir and Freundlich were applied to the obtained data. The best fit to Primavera clay was obtained using Langmuir model and for Pernambuco clay, was using Freundlich one. For fixed bed assays, the factorial 2^2 design was used and the increase of the volumetric flow acts negatively in the cadmium removal process while the concentration acts positively. The Primavera clay showed more efficient in finite bath assays as much as in fixed bed column, probably for presenting major superficial area than Pernambuco clay.

Key Words: Bentonitic Clay, Cadmium, Adsorption, Metal Removal.

Sumário

Lista de tabelas	i
Lista de figuras	iii
Nomenclatura	vi
Capítulo 1 - Introdução	01
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	03
2.1 Poluição	03
2.2 Metais Pesados	06
2.2.1 Cádmio	06
2.2.2 Águas	08
2.3 Argilas	10
2.3.1 Classificação e propriedades	11
2.3.2 Argilas esmecticias	12
2.3.3 Estrutura dos argilominerais	13
2.3.4 Bentonitas que expandem e que não expandem em água	16
2.3.5 Aplicações industriais das argilas	18
2.3.6 Ocorrências de Bentonitas no Brasil	19
2.4 Remoção de metais pesados	21
2.5 Planejamento experimental	23
2.6 Adsorção	24
2.7 Adsorção em leito fixo	28
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	31
3.1 Materiais Utilizados	31
3.2 Metodologia	32
3.2.1 Preparação da Argila Bentonita	32
3.2.1.1 Classificação granulométrica	32
3.2.1.2 Tratamento Térmico e Caracterização das Amostras de Argila Bentonítica	33
3.2.2 Caracterização das argilas	34

3.2.2.1 Análise química por espectrometria de raios-x por energia dispersiva (EDX)	34
3.2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	34
3.2.2.3 Fisissorção de nitrogênio (método BET)	35
3.2.3 Preparação da solução de Nitrato de Cádmio	35
3.2.4 Isotermas de Equilíbrio para a Argila Bentonítica em Sistema de Banho Finito	36
3.2.5 Testes Cinéticos para a Argila Bentonítica em Sistema de Banho Finito	37
3.2.6 Planejamento experimental em coluna de leito fixo	38
Capítulo 4 - Resultados e Discussões	40
4.1 Caracterização dos adsorventes	40
4.1.1 Composição química	40
4.1.2 Difração de Raios - X	42
4.1.3 Área Superficial	43
4.2 Ensaios em sistema de banho finito	47
4.2.1 Isotermas de equilíbrio em sistema de banho finito	47
4.2.2 Cinética de remoção	52
4.3 Ensaios em Coluna de Leito Fixo – Planejamento Experimental	53
4.3.1 Estudo hidrodinâmico da coluna de leito fixo	54
4.3.2 Processo de remoção de cádmio em coluna de leito fixo	56
4.3.3 Composição química das argilas após utilização	65
Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões	67
5.1 Conclusões	67
5.2 Sugestões	69
Referências Bibliográficas	70
Anexos	76

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Características físico-químicas do cádmio	07
Tabela 2.2 – Quantidades máximas permitidas de Cd nas diferentes classes de água	10
Tabela 2.3 – Principais estatísticas sobre a Bentonita no Brasil	20
Tabela 3.1 – Valores para os Níveis escolhidos	39
Tabela 3.2 – Matriz de planejamento	39
Tabela 4.1 – Composição química da argila Primavera	40
Tabela 4.2 – Composição química da argila de Pernambuco	41
Tabela 4.3 – Área superficial das amostras pelo método BET	44
Tabela 4.4 – Distribuição de poros das argilas Primavera e de Pernambuco	46
Tabela 4.5 – Resultados obtidos para a % de remoção e para a capacidade de remoção da Argila Primavera calcinada (300°C)	47
Tabela 4.6 – Resultados obtidos para a % de remoção e para a capacidade de remoção da Argila de Pernambuco calcinada (500°C)	47
Tabela 4.7 – Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e de Freundlich	50
Tabela 4.8 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2 ² para Argila Primavera	59
Tabela 4.9 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2 ² para Argila de Pernambuco	60
Tabela 4.10 – Composição química da argila Primavera calcinada a 300°C antes e após o ensaio na coluna de leito fixo	65
Tabela 4.11 – Composição química da argila de Pernambuco calcinada a 500°C antes e após o ensaio na coluna de leito fixo	66
Tabela A1 – Dados obtidos para o processo de remoção de cádmio em sistema banho finito	77
Tabela A2 – Dados obtidos para o estudo cinético da remoção de cádmio em sistema de banho finito	78
Tabela A3 – Dados obtidos para a perda de carga no leito em função da vazão	79
Tabela A4 – Dados obtidos para a cinética da remoção de cádmio em coluna de	

leito fixo – Argila Primavera	80
Tabela A5 – Dados obtidos para a cinética da remoção de cádmio em coluna de leito fixo – Argila Primavera	81
Tabela A6 – Dados obtidos para a cinética da remoção de cádmio em coluna de leito fixo – Argila de Pernambuco	82
Tabela A7 – Dados obtidos para a cinética da remoção de cádmio em coluna de leito fixo – Argila de Pernambuco	83

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura idealizada de uma esmectita	13
Figura 2.2 - Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros	14
Figura 2.3 - Estrutura cristalina da bentonita	15
Figura 2.4 – Tipos de isotermas	25
Figura 2.5 – Curva de ruptura	29
Figura 3.1 – Argilas (a) de Pernambuco e (b) Primavera após preparação (imagem das argilas em tamanho natural)	33
Figura 3.2 – Argilas (a) de Pernambuco e (b) Primavera após preparação (imagem das argilas em tamanho ampliado em 4 vezes)	33
Figura 3.3 – Equipamento utilizado nos ensaios de banho finito	36
Figura 3.4 – Esquema do sistema experimental	38
Figura 4.1 – Difractogramas das Argilas Primavera natural e calcinadas a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C	42
Figura 4.2 – Difractograma das argilas de Pernambuco natural e calcinadas a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C	43
Figura 4.3 – Isotermas de fisissorção das Argilas Primavera Natural e calcinada a 300°C	45
Figura 4.4 – Isotermas de fisissorção das Argilas de Pernambuco Natural e calcinada a 500°C	45
Figura 4.5 – Isoterma de adsorção de cádmio para Argila Primavera calcinada a 300°C	48
Figura 4.6 – Isoterma de adsorção de cádmio para Argila de Pernambuco calcinada a 500°C	49
Figura 4.7 – Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para a Argila Primavera calcinada a 500°C	49
Figura 4.8 – Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para Argila de Pernambuco calcinada a 500°C	50

Figura 4.9 – Ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais obtidos com a argila Primavera calcinada a 300°C	51
Figura 4.10 – Ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais obtidos com a argila de Pernambuco calcinada a 500°C	51
Figura 4.11 – Cinética de adsorção de cádmio para a Argila Primavera calcinada a 300°C	52
Figura 4.12 – Cinética de adsorção de cádmio para a Argila de Pernambuco calcinada a 500°C	53
Figura 4.13 – Queda de Pressão no leito composto pela Argila de Pernambuco calcinada a 500°C em função da vazão	54
Figura 4.14 – Expansão da Argila Primavera calcinada a 300°C na coluna	55
Figura 4.15 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 150 ppm e vazão de 5 ml/min – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C	56
Figura 4.16 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 150 ppm e vazão de 9ml/min – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C	57
Figura 4.17 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 225 ppm e vazão de 7ml/min (média do ponto central) – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C	57
Figura 4.18 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 300 ppm e vazão de 5ml/min – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C	58
Figura 4.19 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 300 ppm e vazão de 9ml/min – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C	58
Figura 4.20 – Gráfico de Pareto para capacidade de remoção da Argila Primavera calcinada a 300°C	61
Figuras 4.21 – Gráfico de Pareto para % de remoção da Argila Primavera calcinada a 300°C	62
Figura 4.22 – Gráfico de Pareto para capacidade de remoção da Argila de	

Pernambuco calcinada a 500°C	62
Figura 4.23 – Gráfico de Pareto para % de remoção da Argila de Pernambuco calcinada a 500°C	62
Figura 4. 24 – Tendência da isoterma de equilíbrio para a remoção de Cd ⁺² pela Argila Primavera calcinada a 300°C em sistema de leito fixo	64
Figura 4.25 – Tendência da isoterma de equilíbrio para a remoção de Cd ⁺² pela Argila de Pernambuco calcinada a 500°C em sistema de leito fixo	64
Figura A1 – Concentração de cádmio em função do pH da solução	77

Nomenclatura

- A – área da seção transversal do leito (mm^2)
 C_e – concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm)
 C_o – concentração inicial (ppm)
 C – concentração final (ppm)
 CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
 C_{eq} – concentração no equilíbrio (ppm)
 d_{sup} – diâmetro da peneira superior (mm)
 d_{inf} – diâmetro da peneira inferior (mm)
 \overline{dp} – diâmetro médio da partícula (mm)
 K – permeabilidade do meio poroso
 k – constante de Freundlich
 K_d – constante de dissociação efetiva
 L – comprimento do leito (cm)
 n – constante da equação de Freundlich
 m – massa de adsorvente (g)
 M – montmorilonita
 Q – Vazão volumétrica (ml de solução/min)
 Qz – Quartzo
 q_{eq} – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente)
 q_m – capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente)
 t^* – tempo de ruptura do leito
 V – volume de solução (L)
 v_s – velocidade superficial (m/s)
 ΔH – variação de altura no manômetro (cm)
 ΔP – perda de carga no leito (kPa)
 μ – viscosidade do fluido (kg/m.s)

CAPITULO I

1.0 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o acelerado desenvolvimento industrial ocorrido trouxe graves problemas ambientais. Devido a atual preocupação com o bem estar funcional do meio ambiente, para que este desenvolvimento possa ser compatível com a preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento de efluentes se fazem necessárias a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência e a preservação ambiental.

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

Entre os metais pesados que causam prejuízo ao meio ambiente, os que têm sido amplamente citados em estudos de remoção, são o chumbo, cromo, mercúrio, cádmio, zinco e níquel.

Em 2001, o cádmio foi o 7º classificado na lista das “Substâncias mais Perigosas” da CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act), juntamente com o EPA (Environmental Protection Agency) e ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), onde as substâncias são classificadas de acordo com sua toxicidade, potencial de risco à saúde e exposição destes aos organismos vivos.

A remoção de metais pesados de efluentes industriais pode ser obtida através da utilização de diversos processos tais como: precipitação por via química, adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa e troca iônica, dentre outros. O processo mais comumente empregado refere-se à precipitação química, devido a sua relativa simplicidade operacional. Porém apresenta sérios inconvenientes, relacionados com o grande volume de lodo gerado, cujo acondicionamento é dispendioso, apresentando elevada periculosidade devido à alta concentração de metal e ainda, a limitada

capacidade de remoção dos metais pesados contidos no efluente de forma que os limites estabelecidos pela legislação ambiental podem não ser atingidos.

Devido a alta capacidade de troca iônica e de sorção, a argila bentonítica tem sido estudada como adsorvente no processo de remoção de metais pesados presentes em soluções aquosas, já que são abundantes e possuem baixo custo, características importantes para a utilização do material em processos de escala industrial.

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar a remoção do cádmio presente num efluente sintético utilizando argilas bentoníticas provenientes uma da jazida Primavera, município de Boa Vista Paraíba e a outra do município de Toritama, Pernambuco, e como objetivos específicos:

- Avaliar o potencial de remoção de cádmio, apresentado pelas argilas, partindo-se de um efluente sintético, por meio de ensaios em um sistema de banho finito.
- Estudar a cinética de remoção de cádmio apresentada pelas argilas em sistema de banho finito.
- Estudar a adsorção do cádmio a partir de um planejamento experimental fatorial 2^2 avaliando o efeito da concentração de cádmio na solução inicial e da vazão de alimentação de uma coluna de leito fixo sobre a remoção do metal.

CAPITULO II

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição

Nos últimos anos houve um aumento considerável do grau de conscientização da sociedade quanto aos efeitos desastrosos da poluição sobre o meio ambiente. Em geral, dois aspectos importantes devem ser considerados: a quantidade crescente da poluição, consequência direta do desenvolvimento de novas tecnologias, da urbanização e do crescimento populacional e, a complexidade dos novos tipos de compostos industrializados, ou que não existiam na natureza ou então apareciam apenas em quantidades reduzidas, que nem sempre são biodegradáveis ou de possível assimilação pelo meio ambiente, exigindo processos de tratamento antes do seu descarte (PAVAN, 1988).

A poluição interfere na integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetando significativamente o meio ambiente. O descarte de produtos poluentes sem um tratamento adequado acaba violando o equilíbrio dos ecossistemas, destruindo sua capacidade de auto-regulação e renovação. Estes dejetos são referidos como resíduos. Eles resultam de atividades humanas, seja num processo industrial ou o descarte de um produto industrializado.

Dessa forma, podemos designar poluição como toda matéria ou energia que, introduzido no meio ambiente, torna-se prejudicial ou perigosa para a saúde humana e para a própria natureza, criando condições adversas às atividades sociais e econômicas e afetando as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente (ROBINSON, 1986).

A disposição do lixo de processos industriais é um problema que vem preocupando as autoridades responsáveis pela preservação do meio ambiente. Sem tecnologias adequadas 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 águas serem contaminadas por vazamentos dos chamados lixões químicos que chegaram aos mananciais de água subterrânea, e assim comprometeram o abastecimento de toda a região envolvida.

O mesmo processo já está ocorrendo no Brasil, onde restos de pesticidas e de solventes industriais, borras de sistemas de tratamentos de efluentes líquidos, rejeitos contendo metais tóxicos, óleos diversos e produtos petroquímicos têm continuamente vazado para o meio ambiente. Em alguns casos o vazamento ocorre vários anos após a disposição nos tambores, tornando praticamente impossível a determinação da origem da contaminação ou a empresa responsável pelo depósito. Por falta de consciência ambiental, muitas indústrias optam por jogar os resíduos no esgoto, ou então por despejá-lo em um terreno baldio longe das vistas da população e das autoridades competentes do meio ambiente.

Um dos fatores complicantes reside no fato de que a maioria dos resíduos acaba naturalmente se acumulando nas águas, o que é preocupante, pois sem água de qualidade não existiria vida na terra. O próprio ciclo da água na natureza, evaporação, precipitação em chuvas e retorno às reservas líquidas, acaba contribuindo para este acúmulo, pois lava periodicamente o ar e os solos. A contaminação das águas provoca vários distúrbios no equilíbrio ecológico do planeta, questionando assim as atitudes do homem em poluir o meio ambiente.

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 é capaz de resolvê-lo. Isto é verdade em muitos casos, mas a ciência não é e nunca será onipotente. Muitos problemas provocados pelo homem são irreversíveis, outros de difícil solução.

Além disso, embora sendo um instrumento poderoso e indispensável ao desenvolvimento da sociedade, a ciência só pode solucionar certos problemas em um prazo extremamente longo. Assim, para impedir a deterioração irreversível do meio ambiente, o melhor é evitá-lo.

Para minimizar os efeitos negativos da poluição sobre o meio ambiente, a sociedade desenvolveu leis e mecanismos para orientar, controlar e punir se for necessário, as pessoas e organizações envolvidas em alterações nas condições naturais do meio ambiente. Passou a se exigir que cada modificação fosse analisada, o que é feito através de Estudos de Impacto Ambiental - EIA, e somente levada adiante se estivessem de acordo com as leis e políticas vigentes.

As leis sobre o controle da poluição ambiental são promulgadas pelo governo federal, estadual e municipal, tendo como base científica a pesquisa da qualidade ambiental existente e os impactos ambientais causados devido a qualquer atividade poluidora.

Sensíveis às novas tendências da sociedade, as empresas modernas tentam sincronizar as suas atividades lucrativas com políticas de gerenciamento ambiental, investindo em tecnologias de tratamento e disposição adequada de seus resíduos.

Robinson (1986), considerando os diversos efeitos da poluição sobre o equilíbrio ecológico, fundamentalmente como funções da concentração dos agentes poluidores no meio ambiente, classificou as áreas em estudo como:

- **Áreas Virgens:** Regiões destituídas de qualquer atividade industrial significativa e afastadas de centros urbanos;
- **Áreas Livres:** Regiões onde a carga de poluição provocada pelas atividades não excedeu os limites tidos como aceitáveis;
- **Áreas de Transição:** Áreas em que a ação decorrente das atividades humanas atingiram proporções tais que, para a instalação de novas indústrias sejam exigidas medidas atenuantes, relacionadas com a qualidade e a quantidade da ação poluidora;
- **Áreas Críticas:** Regiões onde as condições do meio ambiente estejam próximas ou acima dos limites tidos como aceitáveis, exigindo que as atividades industriais executem uma ação de controle e tratamento de efluentes ainda que isto signifique um aumento no investimento do processo.

2.2 Metais pesados

Os metais pesados são elementos químicos que possuem peso específico superior a 5 g/cm^3 , sendo considerados “elementos traço” por serem naturalmente encontrados em poucas partes por milhão (ppm). (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994, citado por DEL RIO, 2004)

A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano. A toxicidade de um metal ou de um composto metálico tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos a vida, incluindo o seu potencial cancerígeno, mutagênico e efeito teratogênico. Essa toxicidade pode ser manifestada de forma aguda ou crônica; aguda refere-se aos efeitos adversos produzidos por tóxicos administrados por uma dose múltipla num período menor ou igual a 24 horas. Verifica-se que a atividade crônica é difícil de se avaliar através das condições de laboratório e do tempo requerido.

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

2.2.1 Cádmio

O cádmio foi descoberto, em 1817, por F. Strohmeyer, professor de metalurgia em Goettingen, na Alemanha. É um elemento relativamente raro, encontrado em traços (2 a 3 partes por mil) na maioria dos minérios de zinco. É extraído na forma de sulfato de cádmio, contido como impureza no sulfato de zinco. Adiciona-se zinco em pó à solução contendo $\text{ZnSO}_4/\text{CdSO}_4$, deslocando o equilíbrio e precipitando o cádmio, que é dissolvido em H_2SO_4 e purificado por eletrólise (LEE, 1997).

A maior parte do cádmio produzido é empregada na proteção do aço contra corrosão, na fabricação de baterias Ni/Cd, como pigmento principalmente em plásticos, estabilizador na indústria de plásticos, em ligas, pesticidas, detectores de fumaça, em telas fosforescentes entre outros (LEE, 1997; LAWS, 1993).

É tóxico mesmo em pequenas concentrações. Depois de ingerido, o Cádmio é transportado para todas as partes do corpo pela corrente sanguínea. As maiores concentrações são sempre encontradas nos rins e no fígado, sendo que 1/3 e 1/6 de todo o cádmio encontrado no corpo, é acumulado, respectivamente, nesses órgãos. Após longo período de exposição a baixos teores, a maior parte deste metal é encontrada nos músculos.

A eficiência de absorção pelo intestino é de cerca de 5%, porém a deficiência de ferro e cálcio pode elevar o percentual de absorção para 10 a 20%. Para o pulmão, esse valor pode variar de 10 a 60%. Ao fumar um cigarro, inala-se cerca de 0,1 a 0,2µg de Cádmio.

O cádmio não penetra na placenta, portanto, não envenena o feto como o mercúrio. Uma das maiores causas de envenenamento por cádmio ingerido está relacionada com o seu período de meia-vida no corpo humano, que é de 16 a 33 anos. É por isso que se torna extremamente perigoso, pois pequenas quantidades ingeridas por um longo período de tempo podem levar o acúmulo deste metal a níveis tóxicos (LAWS, 1993).

Algumas características Físico-Químicas do cádmio são apresentadas na Tabela 2.1 a seguir.

Tabela 2.1 – Características físico-químicas do cádmio.

Propriedade	Valor Correspondente
Número atômico	48
Estado de oxidação	+2, +1
Peso Atômico	112,411
Densidade (298K) (kg/m ³)	8650
Ponto de Fusão (°C)	867,15
Ponto de Ebulição (°C)	1311,15

Fonte: LIDE (1996)

2.2.2 Águas

O Ministério do Meio Ambiente divide os diversos tipos de água nas seguintes classes: águas doces, salobras e salinas.

ÁGUAS DOCES

Classe Especial - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção.
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

Classe 1 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao Solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Classe 2 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Classe 3 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à dessedentação de animais.

Classe 4 - águas destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

ÁGUAS SALINAS

Classe 5 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Classe 6 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

ÁGUAS SALOBRAS

Classe 7 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Classe 8 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário

Os valores estabelecidos pela legislação do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), de 1986, para aquelas onde há uma exigência de controle mais

apurada quanto à concentração de metais presentes, considerando a quantidade máxima de Cádmio permitida encontram-se na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Quantidades máximas permitidas de Cd nas diferentes classes de água

	Quantidade máx. Cd (ppm)
Classes 1 e 2	0,001
Classe 3	0,01
Classe 5 e 7	0,005

Fonte: CONAMA - resolução nº20 (1986)

Além disto, o artigo 21 da Resolução do nº 20 CONAMA, de 1986, determina que “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos de água desde que obedeçam as seguintes condições”:

Valores máximos admissíveis de concentração de cádmio: 0,2 ppm

2.3 Argilas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa ainda o nome “argila” um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores. Há variação considerável na terminologia das argilas e argilominerais nos diversos setores científicos e tecnológicos que se utilizam deste material.

As argilas têm grande importância nas prospecções geológicas, e agricultura, em mecânica dos solos e em grande número de indústrias, como, por exemplo, metalúrgica, de petróleo, de borracha, de papel e de cerâmica.

Moderadamente todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais.

Quimicamente, os argilominerais, como foi colocado anteriormente, são formados por compostos de silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. As argilas também podem conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas, caracterizando-se por: (SOUZA SANTOS, 1975)

- Possuírem um elevado teor de partículas de diâmetro abaixo de $2\mu\text{m}$;
- Adquirirem, geralmente, propriedades plásticas quando pulverizadas e umedecidas;
- Serem duras e rígidas após a secagem e adquirem a dureza do aço a temperaturas elevadas (acima de 180°C);
- Possuírem capacidade de troca de cátions entre 3 meq e 150 meq por 100g de argila.

2.3.1 Classificação e propriedades

As argilas podem variar na composição mineralógica qualitativa ou quantitativa dentro dos argilominerais, cristalinos ou amorfos, diferenças relativas dos vários minerais e no grau de substituição isomórfica nos reticulados cristalinos os componentes não-argilominerais, cristalinos (silicatos hidróxidos, óxidos, carbonatos, nitratos, sulfatos, sulfetos) ou amorfos (ácidos sílicos, hidróxidos, ácido húmico e humatos). Sendo as argilas, na natureza, de dimensões coloidais, diferenças apreciáveis existem nas propriedades físico-químicas, tais como na capacidade de troca de cátions, natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica, potencial eletrocínético, viscosidade de suspensões, plasticidade e outras. Essas diferenças levam à propriedades tecnológicas diversas para as indústrias de cerâmica, borracha, papel, metalúrgica, de petróleo, agrícola, química e de engenharia civil.

Geralmente, são os seguintes fatores que controlam as propriedades que uma determinada argila possui:

- A composição mineralógica dos argilominerais qualitativa e quantitativa, e distribuição granulométrica das partículas.
- A composição mineralógica dos não-argilominerais qualitativa e quantitativa, e distribuição granulométrica das partículas.
- Teor em eletrólitos quer dos cátions trocáveis, quer de sais solúveis, qualitativa e quantitativamente.
- Natureza e teor de componentes orgânicos.
- Características texturais da argila, tais como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais e outros.

2.3.2 Argilas esmectíticas

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 importantes 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 os 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. A capacidade de troca iônica das montmorilonitas varia de 180 a 150 meq/100g de montmorilonita (SOUZA SANTOS, 1975).

2.3.3 Estrutura dos argilominerais

As camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraedros ou octaedros. Na folha de tetraedros, Figura 2.1b, o cátion dominante é o Si^{4+} , mas o Al^{3+} o substitui freqüentemente e o Fe^{3+} ocasionalmente. A folha de octaedros, Figura 2.1d, pode ser vista como dois planos de oxigênios estreitamente empacotados com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Esses cátions são usualmente: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} (MOORE e REYNOLDS, 1989).

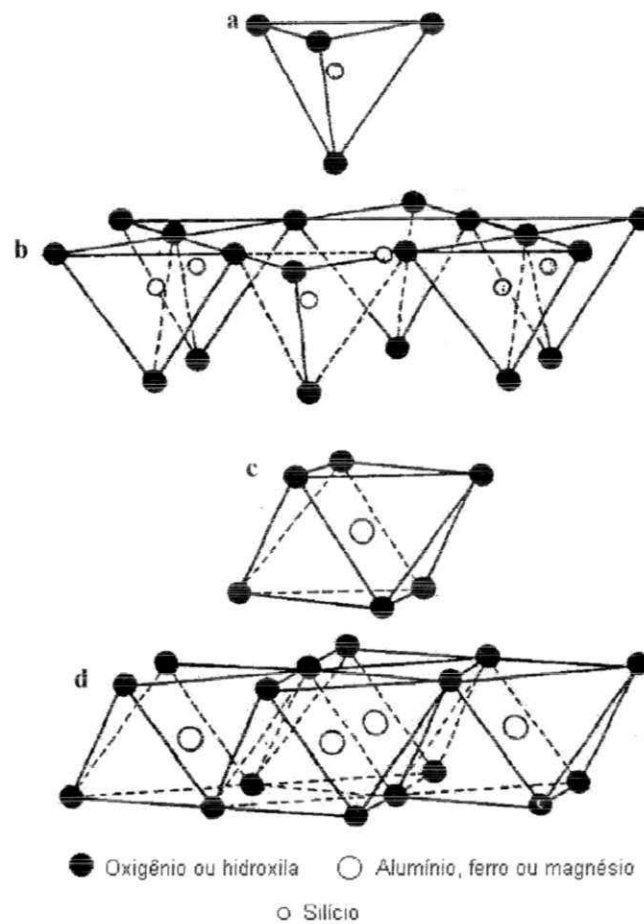
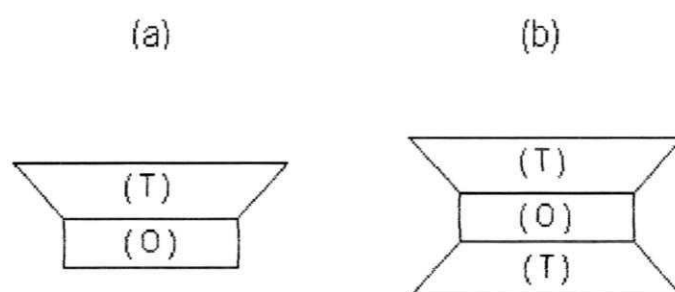


Figura 2.1 – a. Tetraedro de SiO_4 ; b. folha de tetraedros (os tetraedros de SiO_4 associam-se em arranjos hexagonais); c. octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; d. folha de octaedros.

Fonte: Gomes (1988)

O Comitê Internacional para o Estudo de Argilas (MACKENZIE, 1959) recomenda a seguinte subdivisão para os argilominerais cristalinos, em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos e b) camadas 2:1 ou trifórmicos.

A nomenclatura 1:1 e 2:1 (Figura 2.2), se prende ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).



(a) camada tipo 1:1 – agrupamento de 1 folha de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O)

(b) camada tipo 2:1 – agrupamento de 2 folhas de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O)

Figura 2.2 - Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros.

Fonte: Abreu (1997)

As últimas pesquisas desenvolvidas com as argilas esmetíticas do Brasil são com as do município de Boa Vista, das localidades de Lages, Juá e Bravo por serem as mais utilizadas nas indústrias beneficiadoras e onde essas argilas se apresentam em maior abundância (VIEIRA COELHO e SOUZA SANTOS, 1988).

Atualmente, define-se bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas (montmorilonita propriamente dita; beidelita; nontronita; saponita; sauconita; volconscoita; hectorita), não importando qual seja a origem geológica; essa definição substitui a antiga que vinculava à alteração de cinzas vulcânicas ácidas (VALENZUELA-DÍAZ et al, 1992)

Uma definição mais restrita é fornecida por Souza Santos (1992), uma argila esmetítica que tenha, ou que nela possam ser desenvolvidas propriedades, que as

permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais estrangeiras (caso da bentonita de Wyoming, EUA) ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas.

São argilas de granulação muito fina, compostas por minerais do grupo das esmectitas (SOUZA SANTOS, 1989), dotadas de alto teor de matéria coloidal. O nome abrange um grupo de argilas de propriedades semelhantes, de grande capacidade de adsorção, mas não uma espécie definida (ABREU, 1973). A Figura 2.3 mostra a estrutura cristalina dos argilominerais esmectíticos, constituintes essenciais das bentonitas.

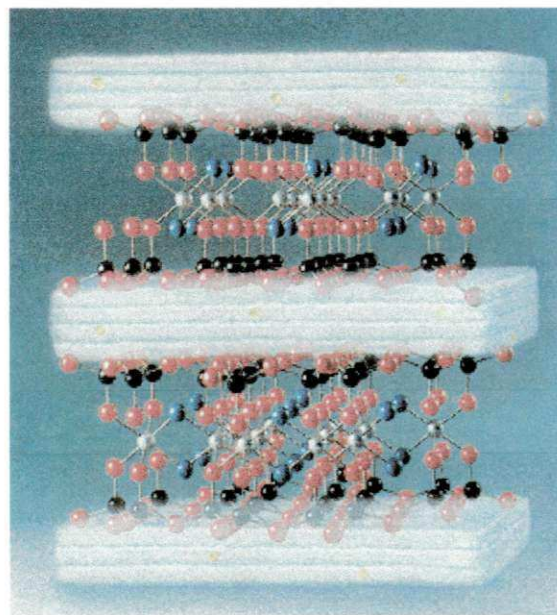


Figura 2.3 - Estrutura cristalina da bentonita.

Fonte: Rodrigues-Franco modificada por José (2001)

Seu nome 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 (SOUZA SANTOS, 1975a). Apresentam aspecto de cera, podem ser cortadas em finas fatias; molhadas adquirem uma untuosidade semelhante a do sabão molhado (ABREU, 1973)

Segundo Abreu (1973), as argilas bentoníticas possuem alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal ou, ainda, grande possibilidade de ativação. Tem composição química muito variável e suas aplicações são numerosas. Todos os tipos de bentonita têm alguns ou vários argilominerais do grupo da esmectita, com, geralmente, montmorilonita como argilomineral predominante (SOUZA SANTOS, 1989).

Os tipos de bentonitas mais freqüentes, segundo Valenzuela Díaz et al. (1992) são:

- a) Homocatiônica em sódio (Wyoming, USA)
- b) Homocatiônica em cálcio (Mississippi, USA)
- c) Policatiônicas (a maioria das ocorrências, como as de Boa Vista/PB).

2.3.4 Bentonitas que expandem e que não expandem em água

Segundo Valenzuela Díaz (1999) e Souza Santos (1975), para uso industrial há dois tipos de argilas esmectíticas: um tipo são as argilas esmectíticas que tem sódio como cátion interlamelar preponderante e a propriedade de expandir em água, apresentando géis tixotrópicos em dispersões aquosas a baixas concentrações de argila; o outro tipo são as argilas esmectíticas que não expandem em água, estas são geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas, isto é, não contém nenhum cátion interlamelar ou contém cálcio como cátion interlamelar preponderante.

Bentonitas que expandem por higroscopicidade

Essas argilas são caracterizadas por sua propriedade específica de expandir até vinte vezes o volume da argila seca, quando imersas em água (SOUZA SANTOS, 1989). A bentonita que expande apresenta como cátion de troca o sódio e revela grande tixotropia, tendo amplo uso industrial (GOMES, 1988).

As argilas esmectíticas que expandem em água, quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água, apenas até a quantidade correspondente a uma camada

monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso, a argila adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água, expandindo e aumentando de volume, essa adsorção contínua promove o desfolhamento das partículas proporcionando a estas argilas esmectíticas, os seus usos tecnológicos exclusivos típicos (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

Bentonitas que não expandem

Podem ter a composição mineralógica das bentonitas que expandem, diferindo nos cátions trocáveis (SOUZA SANTOS, 1989), predominantemente Ca^{2+} e Mg^{2+} , e ainda por não evidenciar tixotropia. Embora haja usos que são comuns a ambos os tipos de bentonita, existem outros que são específicos do tipo que não expande e que parece ser consequência do cálcio ou magnésio serem os cátions trocáveis (GOMES, 1988). Por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, estas bentonitas produzem argilas ativadas, que são utilizadas no descoramento ou branqueamento de óleos e gorduras minerais, vegetais e animais (SOUZA SANTOS, 1989).

A troca do sódio por cálcio ou magnésio em uma bentonita sódica destrói a propriedade de expandir e dispersar espontaneamente em água, além da tixotropia. A argila, em dispersão aquosa, sedimenta e permanece precipitada ou floculada, não formando géis tixotrópicos (isto é, não mais defloculam espontaneamente em água).

As argilas esmectíticas que não expandem em água não têm sódio (nem lítio) como cátion interlamelar preponderante. As argilas esmectíticas preponderantemente cálcicas (por exemplo), quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso, a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; não se dá o desfolhamento acentuado das partículas e estas precipitam rapidamente em dispersões aquosas (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

2.3.5 Aplicações industriais das argilas

As argilas são matérias primas industriais importantes devido a sua larga aplicação, sejam como componente principal da composição de diversos produtos ou como aditivo. Dentre essas aplicações podemos citar (SOUZA SANTOS, 1975): como catalisadores; cerâmica artística; eliminação de resíduos radioativos; materiais porosos expandidos; agentes ligantes; materiais cerâmicos para indústria química; cosméticos, produtos medicinais e farmacêuticos; agentes descorantes e clarificantes; agentes para eliminação de água; fluidos ou lamas para perfuração rotativa de poços; trocadores de calor; inseticidas e pesticidas; materiais isolantes térmicos; fósforos; tintas; cargas e coberturas para papel; agentes plastificantes; abrasivos para polimento; aquecedores para irradiação; materiais refratários; retardantes; materiais sanitários sabões e detergentes; estabilizadores; louças de pó de pedra; terracota (louça vermelha utilitária); materiais têxteis; amolecedores de águas duras; materiais de porcelana doméstica e elétrica; discos de gravação sonora; lápis coloridos; tijolos, telhas, cimentos e outros materiais de construção; componentes químicos de alumínio; agentes absorventes.

Os principais segmentos consumidores de argila bentonítica no mercado nacional são: indústria petrolífera (agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo); indústria siderúrgica (pelotização de minério de ferro); indústria de fundição (aglomerante em sistemas de areia verde - demonstrando-se o melhor aglomerante utilizado pelas indústrias de fundição em seus processos de moldagens de peças críticas de ferro fundido, aço e ligas não-ferrosas); indústria de tintas e vernizes (espessante); indústria vinícola (elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos); indústria da construção civil (impermeabilizante de barragens, metrô, aterros sanitários); perfuração de poços artesianos (estabilizador de solos); indústria alimentícia animal (componente inerte - veículo - para rações); indústria farmacêutica e de cosméticos. (SUMÁRIO MINERAL, 2004).

2.3.6 Ocorrências de Bentonitas no Brasil

Segundo o Sumário Mineral (2004), a expressiva abundância das reservas mundiais de Bentonita dificulta a efetivação da estimativa desses recursos em um contexto global. No Brasil, as reservas (medida + indicada) de Bentonita totalizaram aproximadamente 83 milhões de toneladas em 2003, das quais 51,4% são relativas às reservas medidas, distribuídas no Estado do Paraná, Município de Quatro Barras, representando 39,0% das reservas lavráveis nacionais; no Estado de São Paulo, nos Municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé, com 23,4%; no Estado da Paraíba, no Município de Boa Vista com 22,0% e, no Estado do Piauí, no Município Guadalupe com 15,6%.

Segundo dados da publicação Mineral Commodity Summaries 2004, elaborada pelo United States Geological Survey – USGS, a produção mundial preliminar de Bentonita no exercício de 2003 foi de aproximadamente 10,1 milhões de toneladas, destacando-se as produções dos Estados Unidos (3,97 milhões de toneladas/ano); Grécia (1,2 milhões de toneladas/ano); Comunidade dos Estados Independentes - CEI (750 mil toneladas/ano) e Turquia (600 mil toneladas/ano). Não obstante o Brasil figurar entre os dez principais produtores, a produção nacional, nesse contexto, é bastante discreta (199 mil toneladas/ano, representando cerca de 2,0% da produção mundial).

A Paraíba tem sido o maior produtor desse material, onde atuam nove empresas operando no município de Boa Vista dentre elas, a principal empresa produtora de Bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A., tendo produzido cerca de 178.200 toneladas de Bentonita ativada no ano de 2003. O Estado de São Paulo, segundo maior produtor nacional, possui três empresas em atividade. As empresas Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda. e Argos Extração e Beneficiamento de Minerais Ltda. localizadas no município de Taubaté e, no município de Tremembé, a empresa Sociedade Extrativa Santa Fé Ltda., perfazendo um total de 20.774 toneladas de argila moída seca produzidas no estado de São Paulo durante o exercício de 2003.

No ano de 2003, o consumo aparente nacional de bentonita beneficiada apresentou um modesto crescimento de 4,4% em relação ao exercício anterior. Os dados relativos às vendas no mercado interno (produção comercializada), para o ano de 2003, apresentaram um acréscimo de aproximadamente 5,9% quando comparado ao período

anterior. A Tabela 2.3 apresenta os dados de produção, importação, exportação, consumo aparente e preços médios para os anos de 2001, 2002 e 2003 no Brasil (SUMÁRIO MINERAL, 2004).

Tabela 2.3 – Principais estatísticas sobre a Bentonita no Brasil

Discriminação			2001 ^(r)	2002 ^(r)	2003 ^(p)
Produção	Bruta (R.O.M.)	(t)	260,282	319,302	420,995
	Beneficiada	(t)	178,610	184,909	199,212
	Comercializada	(t)	177,714	184,691	195,556
Importação	Bens Primários (Bentonita NCM25081000) e Terras Descorantes e de Pisão NCM25082000)	(Kg)	73.502,510	94.222,183	94.281,18
		(US\$-FOB)	7.175.280,00	8.129.306,00	9.056.368,00
	Semimanufaturados (Atapulgita NCM 38029030)	(Kg)	377,627	626,243	986,859
		(US\$-FOB)	125.645,00	175.923,00	249.285,00
	Manufaturados (Bentonita - Matéria Mineral Natural Ativada NCM 38029020)	(Kg)	1.033,068	666,604	1.202,708
		(US\$-FOB)	2.076.429,00	1.283.382,00	1.455.672,00
Exportação	Bens Primários (Bentonita NCM 25081000) e Terras Descorantes e de Pisão NCM 25082000)	(Kg)	381,163	446,585	2.450,551
		(US\$-FOB)	90.991,00	111.521,00	895.736,00
	Semimanufaturados (Atapulgita NCM 38029030)	(Kg)	0	2,721	0
		(US\$-FOB)	0	3.811,00	0
	Manufaturados (Bentonita - Matéria Mineral Natural Ativada NCM 38029020)	(Kg)	8,246	89,398	14,803
		(US\$-FOB)	2.692,00	24.766,00	7.698,00
Consumo Aparente ⁽¹⁾	Beneficiada	(t)	251,730	278,685	291,042
Preços Médios ⁽²⁾	Beneficiada	(US\$-FOB/t)	97,63	86,27	96,06

Notas: (1) Produção beneficiada + Importação – Exportação. (2) Preços Médios – Base Importação de Bens Primários. (p) Preliminar; (r) Revisado; (R.O.M.) – Run of Mine

Fonte: Sumário Mineral (2004).

2.4 Remoção de metais pesados

Um dos métodos freqüentemente usado para separação de metais de soluções é precipitação química como hidróxidos, sulfetos ou como sais insolúveis, no entanto este processo apresenta uma tarefa difícil com relação ao grande volume de rejeito gerado, cuja disposição é perigosa e de alto custo, além de não produzir um efluente com conteúdo de metais pesados suficientemente baixo (SCORZELLI et al 1999, NERBITT e DAVIS 1994).

Os processos de sorção com sorventes tradicionais como carvão ativado e resinas de troca iônica, empregados no tratamento de efluentes gerados nos diferentes tipos de indústrias, são considerados onerosos, o que dificulta a sua utilização industrialmente, resultando em um problema tecnológico e/ou econômico, pois estes metais devem ser removidos antes dos efluentes serem descarregados no meio ambiente.

Desta forma, diversos materiais sorventes não convencionais têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Esses sorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial, tais como: altas capacidades de sorção, abundância e baixo custo (COSTA et al., 1999; BAILEY et al., 1999; REED et al., 1997; SCHNEIDER e RUBIO, 1999;)

Petroni et al (2000), estudaram a remoção de zinco e cádmio em turfa, obtendo cerca de 99% de remoção para os dois metais isolados. Perlita foi utilizada por Mathialagan e Viraraghavan (2002) na remoção de cádmio apresentando um percentual de remoção de 55%. Cheung et al (2001) estudaram a cinética de adsorção de cádmio sobre carvão produzido a partir de ossos de animais, concluindo que o mesmo apresenta uma alta capacidade de remoção e pode ser utilizado na remoção de íons de cádmio de águas residuárias.

Benguella e Benaissa (2002) estudaram o efeito do tempo de contato, concentração inicial de cádmio, massa de quitina, tamanho das partículas, velocidade de agitação, temperatura e a natureza de sal de cádmio, na cinética de remoção de cádmio utilizando quitina como adsorvente. Os parâmetros que desempenham um papel importante no fenômeno de remoção são: concentração inicial de cádmio, tamanho da partícula e a massa de quitina.

Liu et al (2003) investigaram a viabilidade de grãos aeróbios, provenientes de biomassa bacteriana, como um tipo moderno de biossorvente para remoção de cádmio de rejeitos industriais. Ensaio em batelada foram realizados com diferentes concentrações iniciais de cádmio e de grãos. Os resultados mostraram que a biossorção de cádmio pelos grãos aeróbios sofre forte influência dos parâmetros estudados. A capacidade máxima de biossorção de cádmio foi de 566 mg de metal/g de biossorvente.

A cinza de bagaço proveniente da indústria de açúcar foi usada para a remoção de cádmio e níquel de águas residuárias por Gupta et al (2003), conseguindo até 90% remoção de cádmio e níquel, em aproximadamente 60 e 80 min, respectivamente, em ensaios em batelada. A adsorção máxima de cádmio e níquel aconteceu a uma concentração de 14 e 12 mg/l e a um valor de pH de 6,0 e 6,5, respectivamente.

Ahmed et al (1998) estudaram a remoção de chumbo e cádmio pela zeólita Na-Y e verificaram que a remoção de chumbo é muito maior que a de cádmio sob as mesmas condições. Curkovic et al (1997) estudaram a remoção de cádmio e chumbo com zeólita clinoptilolita. A remoção de chumbo foi de cerca de 90% enquanto a de cádmio ficou entre 45 e 70% para uma concentração inicial de 2,5 mmol/l de ambos os metais.

A partir dos últimos anos, estudos mais aprofundados das propriedades das Bentonitas vêm despertando interesses crescentes para sua utilização como material sorvente alternativo.

As esmectitas caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por Mg^{+2} ou Fe^{+3} , principalmente. Esta substituição isomórfica origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, além de apresentarem ligações quebradas nas extremidades, que deverão ser compensadas por cátions (LAGALY, 1981). 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 às zeólitas naturais (BETEJTIN, 1977; SLABAUGH, 1958).

A adsorção de Cd^{+2} e Zn^{+2} de soluções aquosas foi investigado por Pradas et al (1994), utilizando Bentonita natural. Observou-se que o Cd^{+2} foi duas vezes mais adsorvido que o Zn^{+2} , devido ao fato de os íons de cádmio apresentarem menor efeito de polarização sobre as cargas superficiais da Bentonita que os de zinco.

2.5 Planejamento experimental

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. Os experimentos são realizados em todas as combinações possíveis para os níveis selecionados.

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^{α} , onde " α " é o número de fatores " b " é o número de níveis escolhidos. Em função deste número de fatores e de níveis, um planejamento fatorial de 3 variáveis e 2 níveis pode ser indicado como sendo 2^3 , o que já sugere que são 8 os experimentos diferentes a serem realizados.

Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo 2^{α} são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis. Entretanto podemos observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em dois níveis é comum codificá-las usando sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interferem na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento.

Esta codificação de variáveis, embora pareça desnecessária, é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo. (BARROS NETO et al, 1995).

2.6 Adsorção

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido), chamados adsorbato, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente.

A teoria da adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Na mistura, há um composto que está diluído na fase fluida, e um sólido, o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto ou íon que está diluído se difunde indo da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do material sólido.

O fenômeno da adsorção envolve dois tipos de interações: quimissorção e fisissorção.

Na quimissorção ocorre uma interação química entre o sólido adsorvente e o soluto a ser adsorvido, o adsorbato, ou seja, ocorre transferência de elétrons entre as espécies. Esta ligação química gera a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, já que altera a natureza química do adsorbato.

A fisissorção ocorre através de forças intermoleculares entre as espécies, como forças de Van der Waals ou forças de valência secundária. Por serem interações de fraca intensidade, a fisissorção é um processo reversível.

Diversos fatores influenciam no processo de adsorção. Um dos fatores a ser observado é a velocidade de agitação: melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.

Outro fator a ser considerado é a temperatura: na maioria dos sistemas um aumento da temperatura implica em uma diminuição da quantidade adsorvida, o que significa que a adsorção é geralmente exotérmica.

O tamanho da partícula também deve ser estudado como uma variável: quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície de contato e maior a adsorção,

contudo as propriedades e as características estruturais e morfológicas têm se mostrado mais relevantes no estudo do processo (HOMEM, 2001).

O estudo sobre equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato em um processo de adsorção baseia-se na apresentação dos dados experimentais em forma de cinética e de isotermas de adsorção. As isotermas representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente, no equilíbrio, em uma dada temperatura.

Cada um dos tipos mostrados na Figura 2.4 é uma característica de um processo específico de adsorção. De acordo com o tipo de adsorção (quimissorção ou fisissorção), as forças predominantes (forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio), as características físico-químicas do adsorbato e as propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra.

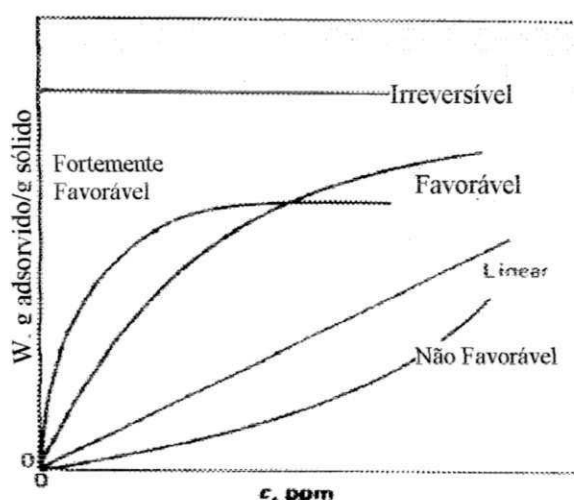


Figura 2.4 – Tipos de isotermas

Fonte: McCabe et. al., 2000

Para a isoterma linear da Figura 2.4, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma côncava para baixo é bastante favorável ao processo de adsorção, pois, é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. Para as isotermas que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato. Para baixas concentrações, não são satisfatórias, ao longo do leito, observa-se zona de transferência de massa muito grande. A isoterma que apresenta um comportamento constante

independente da concentração é um caso limite das isothermas favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção (MCCABE et al, 2000).

As isothermas podem ser representadas por modelos na forma de equações simples que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida, destacando-se os modelos de Freundlich e de Langmuir como os mais representativos na maioria dos processos.

Isoterma de Freundlich

O primeiro modelo empírico foi desenvolvido por Freundlich em 1926. A sua forma é dada pela Equação 2.1.

$$q_{eq} = kC_e^{1/n} \quad (2.1)$$

Essa expressão pode ser linearizada sob a forma da Equação 2.2.

$$\log q_{eq} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.2)$$

Ainda hoje esse modelo é considerado um dos que possui melhor ajuste em termos de modelos empíricos (RUTHVEN, 1984).

Isoterma de Langmuir

Entre os modelos representativos dessas relações de equilíbrio, o mais utilizado é o de Langmuir, que ocorre geralmente quando a natureza de interação do adsorbato com a fase sólida é química. No modelo de Langmuir, consideram-se as seguintes hipóteses:

A superfície é assumida como sendo homogênea, ou seja, composta por somente um tipo de sítio de adsorção;

As espécies metálicas adsorvidas interagem somente com um tipo de sítio ativo de forma que cada sítio pode acomodar somente uma molécula e que haja formação de uma monocamada;

A adsorção é limitada à monocamada;

Assume-se que não haja competição de espécies a serem adsorvidas, de forma que apenas uma pode ser adsorvida;

A energia de adsorção é idêntica em todos os sítios ativos e independe da presença de espécies adsorvidas em sítios ativos vizinhos;

A solução carregada de espécies metálicas é diluída;

O processo de adsorção ocorre de forma reversível.

A expressão matemática representativa da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 2.3:

$$q_{eq} = \frac{q_m C_e}{K_d + C_e} \quad (2.3)$$

Verifica-se que os desvios da idealidade do modelo de Langmuir são devidos à heterogeneidade da superfície e/ou interações laterais, ou seja, a superfície apresenta duas ou mais classes de sítios com diferentes afinidades, ou então, à medida que um sítio é ocupado por uma molécula, há uma diminuição ou aumento da probabilidade de que a molécula seguinte possa interagir com um sítio vizinho.

Dois situações limite podem ser consideradas para a isoterma de Langmuir.

Quando $K_d \gg C_e$ a equação toma a forma:

$$q_{eq} = \frac{q_m}{K_d} \cdot C_e \quad (2.4)$$

Esta dependência linear é característica das regiões de baixas concentrações da curva de adsorção.

Quando $C_e \gg K_d$, o que se verifica a concentrações elevadas ou velocidades de adsorção muito grandes, a isoterma reduz-se a:

$$q_{eq} = q_m \quad (2.5)$$

Formas Linearizadas

A equação de Langmuir pode ser linearizada por meio de transformações algébricas. Há três possíveis formas linearizadas:

Recíproco: É o método mais comumente empregado. Sua utilização é mais adequada quando C_e é próximo de K_d , Equação 2.6:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.6)$$

curva com a forma mostrada na Figura 2.5 chamada de curva de ruptura (breakthrough curves).

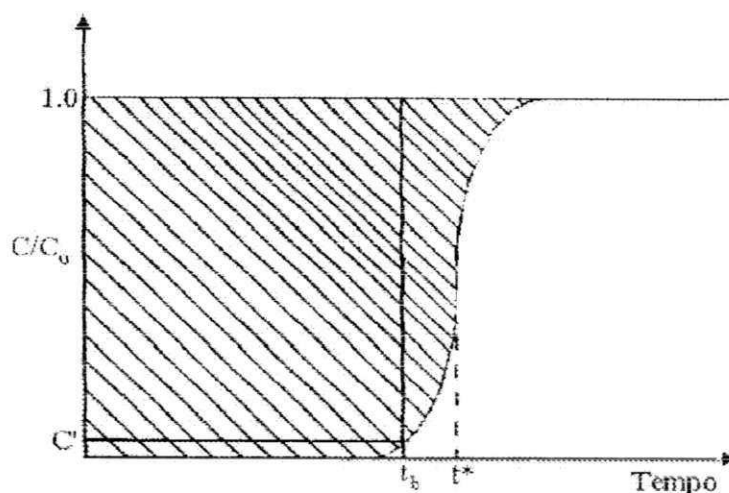


Figura 2.5 – Curva de ruptura

A Figura 2.5 representa a curva de ruptura típica para um sistema com um único componente. Pode-se observar nesta figura a representação do tempo de ruptura, t_b , e o tempo estequiométrico, t^* , os quais representam o ponto relativo ao momento em que o leito de adsorvente começa a saturar e o momento em que a capacidade máxima do sistema é alcançada, respectivamente, (TANTET, 1993).

Considerando-se que o sólido não contém nenhuma quantidade de adsorbato no início do processo a maior parte da adsorção ocorrerá na entrada do leito o que explica uma zona de adsorção restrita uma vez que nessa etapa a adsorção em função do comprimento do leito se dá de maneira exponencial tendendo rapidamente a uma concentração nula.

À medida que o adsorvente próximo da entrada satura, esse perfil tende a assumir um comportamento em forma de “s”, sendo que a maior parte da adsorção ocorre mais afastada da entrada. A região em que a maior parte da adsorção ocorre é chamada de zona de transferência de massa.

O formato em “s” característico das curvas de ruptura indica a resistência à transferência de massa, que é determinante do processo de adsorção, quanto mais aberto é o formato de s, maior é a resistência transferência de massa.

Com o passar do tempo essa zona de transferência de massa se transfere cada vez mais para baixo do leito evidenciando a saturação do mesmo nas regiões acima dessa zona.

Determina-se o instante de término do processo de adsorção quando a concentração de adsorbato à saída da coluna se iguala à concentração inicial da solução ou quando o material adsorvente encontra-se saturado, sendo esse instante denominado ponto de exaustão.

Geralmente, o tempo de ruptura diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial de soluto na alimentação.

A capacidade de remoção é dada pela Equação 2.9 característica para um processo em leito fixo: (MCCABE et. al., 2000).

$$q_{eq} = \frac{C_o Q}{1000m} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.9)$$

CAPITULO III

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

Argila bentonítica

Nitrato de Cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), Vetec

Ácido Clorídrico (HNO_3), Merck

Hidróxido de Sódio (NaOH), Merck

Pipetas

Erlenmeyers

Balões e Béqueres

Micro Pipeta

Shaker com controle de Temperatura

Medidor de pH

Balança analítica

Bomba peristáltica Masterflex

Sistema de leito fixo composto por uma coluna de acrílico de 12cm de comprimento e 1,4cm de diâmetro e mangueiras de silicone (Masterflex tamanho 14)

Espectrofotômetro de Absorção Atômica, Analyst 100 da Perkin Elmer

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação do adsorvente

3.2.1.1 Classificação granulométrica

A argila bentonítica, proveniente da Jazida Primavera, cidade Boa-Vista, Estado da Paraíba, cedida pela empresa BUN – Bentonita União Nordeste S/A foi moída e separada através da técnica de peneiração, no Laboratório de Análise Mineral da UFCG - Universidade Federal de Campina Grande.

A argila bentonítica proveniente do município de Toritama, estado de Pernambuco foi moída e separada através da técnica de peneiração, no Laboratório de Engenharia Ambiental da Unicamp – Universidade Estadual de Campinas.

A peneiração é uma técnica de separação mecânica e classificação de materiais sólidos, baseada exclusivamente no tamanho das partículas. O material é colocado em um conjunto de peneiras de diversas aberturas, passando uma parte e ficando outra retida, o diâmetro das partículas pode ser obtido através da média dos diâmetros das peneiras, entre as quais o material está retido.

$$\overline{dp} = \frac{d_{sup} + d_{inf}}{2} (mm) \quad (3.1)$$

As argilas foram utilizadas na faixa granulométrica 35 – 48 mesh, com diâmetros de partícula médios de 0,358 mm.

As Figuras 3.1 e 3.2 mostram as argilas (a) de Pernambuco e (b) Primavera após a preparação das mesmas, sendo as imagens das argilas em tamanho natural e ampliada em 4 vezes, respectivamente.



Figura 3.1 – Argilas (a) de Pernambuco e (b) Primavera após preparação (imagem das argilas em tamanho natural)



Figura 3.2 – Argilas (a) de Pernambuco e (b) Primavera após preparação (imagem das argilas em tamanho ampliado em 4 vezes)

3.2.1.2 Tratamento térmico das argilas

Observou-se em ensaios preliminares, que quando em solução aquosa e submetida à agitação, as argilas de Pernambuco e Primavera se dissolviam total e/ou parcialmente, desta forma foi realizado um tratamento térmico nas argilas visando torná-las mecanicamente mais estáveis. As amostras foram submetidas ao processo de calcinação em mufla a diferentes temperaturas entre 100 e 500°C por períodos de 24 horas, sendo que a argila Primavera tornou-se mecanicamente mais estável (não apresentou

dissolução), após a calcinação a 300°C e a de Pernambuco a 500°C, tendo sido estas as temperaturas escolhidas para o tratamento, e as argilas calcinadas utilizadas no processo de remoção do cádmio.

3.2.2 Caracterização das argilas

As amostras tanto calcinadas quanto *in natura* foram caracterizadas segundo os seguintes aspectos:

3.2.2.1 Análise química por espectrometria de raios-x por energia dispersiva (EDX)

A análise química a partir do espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea.

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios-X por Energia dispersiva EDX-700 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. O ensaio foi realizado no Centro de Tecnologia do Gás – CTGás/UNPA – Unidade de Pesquisa Aplicada – Laboratório de Ensaio de Materiais – Natal-RN.

3.2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que permite o estudo de um sólido a nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos.

Neste trabalho, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O

aparelho utilizado é da marca Philips X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. O ensaio foi realizado no Centro de Tecnologia do Gás – CTGás/UNPA – Unidade de Pesquisa Aplicada – Laboratório de Ensaio de Materiais – Natal-RN.

3.2.2.3 Fisissorção de nitrogênio (método BET)

A fisissorção de nitrogênio (método BET) permite avaliar a área superficial de diversos materiais por meio da adsorção de moléculas de nitrogênio (gás inerte) em função da quantidade de gás adsorvido.

A análise foi realizada em um equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics, no Laboratório de Engenharia Ambiental da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (LEA/DTF/FEQ/UNICAMP).

3.2.3 Preparação da solução de nitrato de cádmio

Foi preparada uma solução de Nitrato de Cádmio, utilizando-se $Cd(NO_3)_2$ e água destilada, a uma concentração de 1000 ppm, tendo sido preparadas por diluição desta, as soluções nas concentrações definidas para os ensaios.

Foram realizados os ensaios em banho finito e ao término deles, as soluções foram filtradas objetivando retirar todo o material sólido, para que as mesmas fossem analisadas por espectrofotometria de absorção atômica, quantificando então a absorção de cádmio II, removida, por grama de argila bentonítica.

Absorção Atômica

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

A absorção de energia radiante por átomos neutros não excitados, em estado gasoso, é a base da Absorção Atômica. 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 da Perkin Elmer, Analyst 100, do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA/DTF/FEQ/UNICAMP).

3.2.4 Isotermas de equilíbrio para a argila bentonítica em sistema de banho finito

Os ensaios foram realizados simultaneamente para cada argila, colocando-se 100 ml de solução de nitrato de cádmio, com concentrações entre 20 e 200 ppm, em erlenmeyers de 125 ml contendo 1g de argila bentonítica, e mantidos sob agitação com pH controlado em 4,5 e temperatura de 27°C, por 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

O equipamento utilizado nos ensaios de banho finito foi um shaker com controle de temperatura e agitação, Figura 3.3.

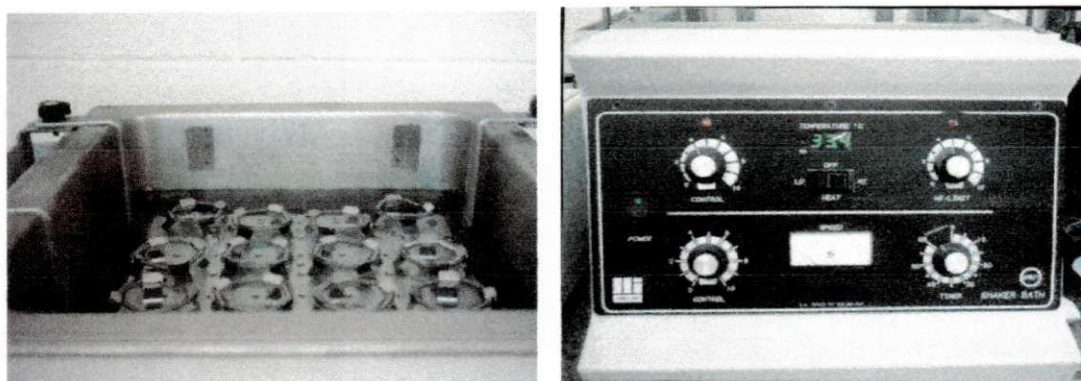


Figura 3.3 – Equipamento utilizado nos ensaios de banho finito

O pH foi definido partindo-se de um estudo de precipitação do cádmio, realizado em trabalhos anteriores no laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual de Campinas. O referido estudo encontra-se em anexo, Figura A1.

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

Foram realizados ensaios com as duas argilas propostas, e a percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção foram obtidas através das equações 3.2 e 3.3, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (3.2)$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (3.3)$$

3.2.5 Testes cinéticos para a argila bentonítica em sistema de banho finito

Foi utilizado sistema de banho finito na realização dos testes cinéticos, com as condições de pH definidas nos ensaios anteriores e com a concentração que forneceu a melhor percentagem de remoção de cádmio pela argila bentonítica para ambas as amostras em estudo.

O experimento consistiu em manter sob agitação constante um conjunto de béqueres de 250 ml, a temperatura constante de 27°C e pH de 4,5, uma mistura na proporção de 1/100 massa de argila/volume de solução de nitrato de cádmio.

Visando-se estudar a cinética de remoção, foram coletadas alíquotas de 2 ml de solução, em intervalos de tempos de 1; 4; 8; 12; 16; 20; 30; 40; 50; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240 minutos, para a obtenção da curva de concentração de cádmio em função do tempo de remoção, a fim de se avaliar o tempo de equilíbrio, tomando-se cuidado para que o volume retirado não ultrapassasse 8% do volume total.

3.2.6 Planejamento experimental em coluna de leito fixo

Foram realizados ensaios em um sistema de leito fixo, composto por uma coluna de acrílico com dimensões de 12 cm de comprimento e 1,4 cm de diâmetro, uma bomba peristáltica e mangueiras de silicone número 14, conforme o esquema da Figura 3.4.

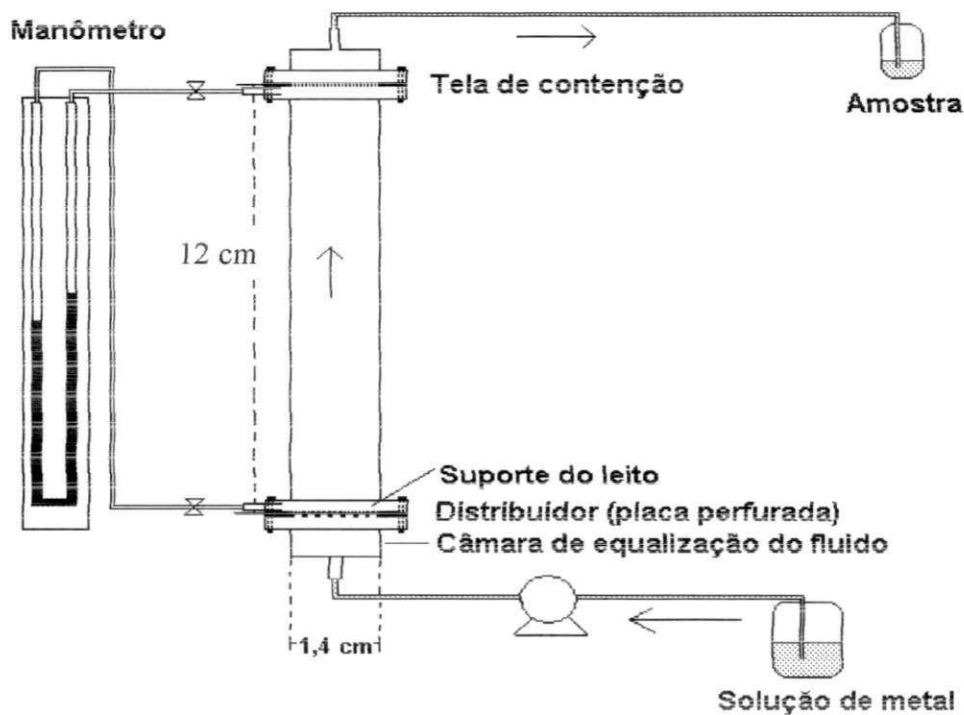


Figura 3.4 – Esquema do sistema experimental

Realizou-se um estudo hidrodinâmico medindo-se, com o auxílio de um manômetro de mercúrio, a queda de pressão no leito para diversos valores de vazão. Este estudo possibilitou analisar o comportamento fluidodinâmico do sistema e a escolha dos valores dos níveis para a vazão, de forma a desenvolver os experimentos dentro da região regida pela lei de Darcy, dada pela equação 3.4, que estabelece uma linearidade entre a perda de carga em função da altura do leito e a velocidade superficial ($\Delta P/L$ e v_s).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{K} \cdot v_s \quad (3.4)$$

Os níveis para a variável concentração foram escolhidos de acordo com resultados obtidos de ensaios preliminares.

O pH não foi considerado como variável no estudo pois resultados anteriores mostraram que o mesmo não apresenta influência significativa na remoção de metais, devendo apenas estar dentro da faixa onde não haverá precipitação do metal.

O modelo Fatorial foi do tipo 2^2 , com ponto central. De acordo com a literatura, escolheu-se duas variáveis de processo as quais foram analisadas, levando-se em consideração o seu efeito sobre a capacidade e a percentagem de remoção de cádmio das argilas em estudo.

Os valores do planejamento para os níveis (+) e (-) estão mostrados na Tabela 3.1. As variáveis escolhidas foram a concentração de cádmio no efluente e a vazão de alimentação da coluna, como citado anteriormente.

Tabela 3.1- Valores para os Níveis escolhidos

Variáveis	Níveis		
	-	+	0
Concentração (ppm)	150	300	225
Vazão (ml/min)	5	9	7

A matriz do planejamento é mostrada a seguir, na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Matriz de planejamento

Ensaio	Concentração	Vazão
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0

Os resultados de interesse, ou seja, as respostas, são a capacidade e a percentagem de remoção do cádmio, calculadas pelas equações (2.9) e (3.2) respectivamente. A influência das variáveis sobre as respostas foi analisada com o auxílio do software STATISTICA 5.0, fornecendo um modelo matemático para representar o processo de remoção.

CAPITULO IV

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos adsorventes

4.1.1 Composição química

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os resultados obtidos para a composição química das argilas Primavera e de Pernambuco respectivamente.

Tabela 4.1 – Composição química da argila Primavera

Elemento	Primavera Natural (%)	Primavera Calcinação (300°C) (%)
SiO ₂	58,318	59,681
Al ₂ O ₃	23,760	22,639
Fe ₂ O ₃	11,886	11,592
K ₂ O	0,471	0,454
MgO	2,681	2,811
CaO	1,705	1,638
Na ₂ O	-	-
TiO ₂	0,526	0,579
V ₂ O ₅	0,221	0,102
SO ₃	0,104	0,124
P ₂ O ₅	0,078	0,078
MnO	-	-
Cr ₂ O ₃	0,065	0,066
CuO	0,067	0,055
ZrO ₂	0,029	0,021
ZnO	0,034	0,024
NiO	0,030	0,035
SrO	0,024	0,026
CdO	-	-
Y ₂ O ₃	-	0,018
Nb ₂ O ₅	-	0,021

Tabela 4.2 – Composição química da argila de Pernambuco

Elemento	Pernambuco Natural (%)	Pernambuco Calcificada (500°C) (%)
SiO ₂	49,140	49,375
Al ₂ O ₃	26,179	27,242
Fe ₂ O ₃	10,662	9,787
K ₂ O	6,222	5,914
MgO	3,011	2,637
CaO	2,083	1,799
Na ₂ O	1,283	1,735
TiO ₂	0,520	0,715
V ₂ O ₅	0,212	0,277
SO ₃	0,130	0,113
P ₂ O ₅	0,134	0,099
MnO	0,122	0,082
Cr ₂ O ₃	0,038	0,049
CuO	0,059	0,044
ZrO ₂	0,055	0,042
ZnO	0,045	0,031
NiO	0,026	0,025
SrO	0,028	0,017
CdO	-	-
Y ₂ O ₃	0,028	-
Nb ₂ O ₅	0,022	-

A análise de composição química das argilas Primavera natural e de Pernambuco natural indica a presença de óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃) como principais constituintes dos materiais, além da presença dos óxidos de ferro (Fe₂O₃), potássio (K₂O), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), característicos dos argilominerais.

Com relação ao processo de calcinação a 300°C para a argila Primavera e a 500°C para a argila de Pernambuco não foram observadas variações significativas nas composições das referidas argilas.

Pode-se observar também que as duas argilas apresentam composições químicas semelhantes, e que a argila Primavera tanto natural quanto calcinada a 300°C não apresentam sódio em sua composição. A argila de Pernambuco apresenta um percentual relativamente pequeno de sódio (1,283% para a natural e 1,735% para a calcinada a 500°C) evidenciando que o processo predominante na remoção do cádmio é o de adsorção, pois o sódio é o cátion mais facilmente trocável.

4.1.2 Difração de Raios-X

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas das argilas Primavera natural e calcinadas a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C respectivamente.

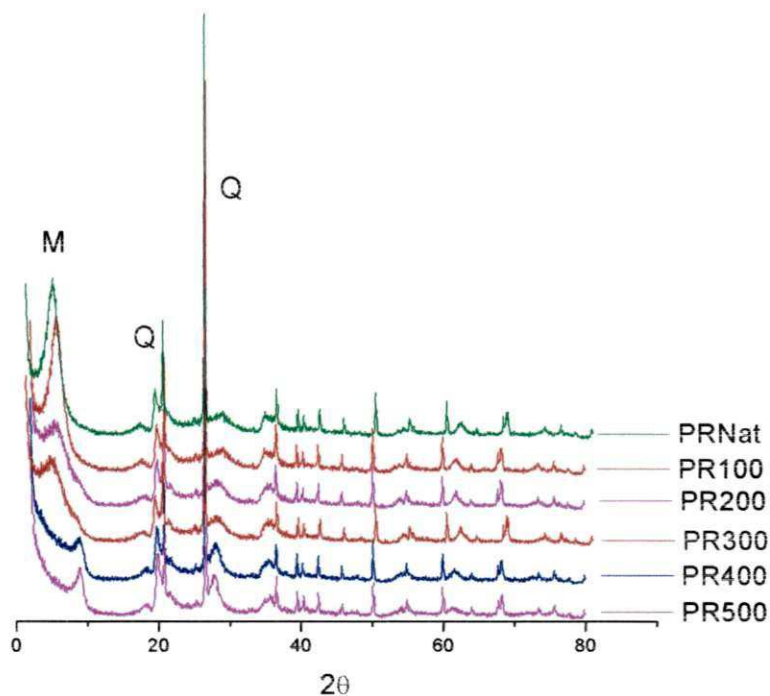


Figura 4.1 – Difratogramas das Argilas Primavera natural e calcinadas a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C.

Observa-se que o difratograma da argila Primavera natural apresenta os picos característicos da montmorilonita (M) e do quartzo (Q), principais componentes das argilas bentoníticas. Verifica-se também que o processo de calcinação não provoca a destruição da estrutura da argila Primavera, ocorrendo apenas a diminuição dos picos característicos. Desta forma pode-se utilizar a argila Primavera calcinada à temperatura de 300°C como adsorvente no processo de remoção de cádmio, visto que a estrutura da mesma foi preservada.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas das argilas de Pernambuco natural e calcinadas a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C respectivamente.

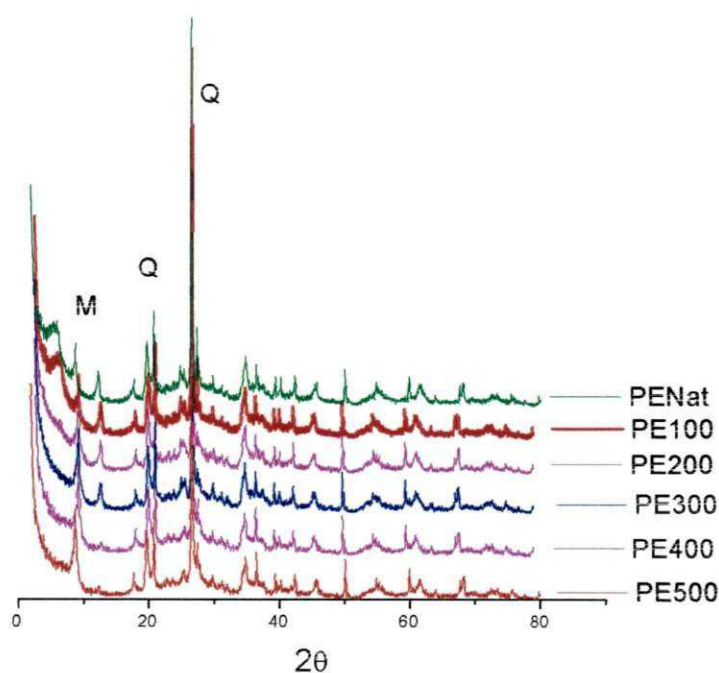


Figura 4.2 – Difratoograma das argilas de Pernambuco natural e calcinadas a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C.

Observa-se que o difratograma da argila de Pernambuco natural apresenta comportamento semelhante ao da argila Primavera, indicando que existe semelhança entre as duas estruturas, no entanto a argila de Pernambuco apresenta mais impurezas que a argila Primavera. Também para a argila de Pernambuco o processo de calcinação não provoca a destruição da estrutura, ocorrendo apenas a diminuição dos picos característicos. Desta forma pode-se utilizar a argila proveniente do estado de Pernambuco calcinada à temperatura de 500°C como adsorvente no processo de remoção de cádmio, visto que a estrutura da mesma foi preservada.

4.1.3 Área superficial

Os resultados obtidos para a área específica das amostras tanto in natura quanto calcinadas encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Área superficial das amostras pelo método BET

Argila	Área Superficial (m²/g)
Argila Primavera – PB in-natura	80,90
Argila Primavera – PB calcinada (300°C)	77,90
Argila de Pernambuco in natura	63,08
Argila de Pernambuco Calcinada (500°C)	58,73

Observa-se que, apesar da calcinação, o valor da área superficial da argila Primavera calcinada a 300°C, apresentou uma diminuição na área de aproximadamente 3% em relação à argila natural, e devido a sua grande área, esta alteração foi considerada pequena e não afeta o processo de adsorção de cádmio.

Com relação à argila de Pernambuco natural, a mesma apresenta área superficial cerca de 22% inferior em relação à argila Primavera natural e, após a calcinação a 500°C ocorre diminuição de aproximadamente 6,9% da sua área, sendo considerada uma perda significativa. A diferença entre as áreas das argilas em estudo (Primavera calcinada a 300°C e Pernambuco calcinada a 500°C) é de 24,6%.

O fato da diminuição da área superficial apresentada pela argila proveniente de Pernambuco, ter sido maior que o apresentado pela argila Primavera era esperado, devido a primeira ter sido submetida à temperatura de calcinação (500°C) superior que a Primavera (300°C).

As argilas foram calcinadas a temperaturas diferentes, pois a argila Primavera tornou-se mecanicamente estável após ter sido submetida à temperatura de 300°C, enquanto que a argila de Pernambuco só atingiu a estabilidade mecânica quando submetida à temperatura de 500°C.

As isotermas de fisissorção de N₂ para as argilas Primavera e Pernambuco naturais e calcinadas encontram-se nas Figuras 4.3 e 4.4.

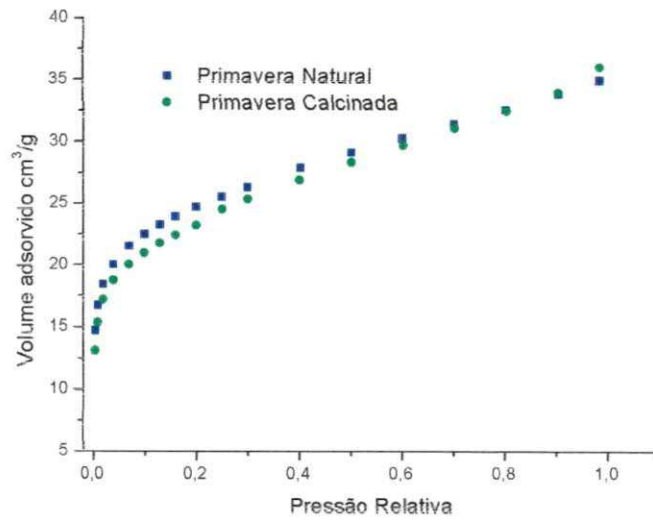


Figura 4.3 – Isotermas de fisissorção de N_2 das Argilas Primavera – PB Natural e Calcinação ($300^\circ C$)

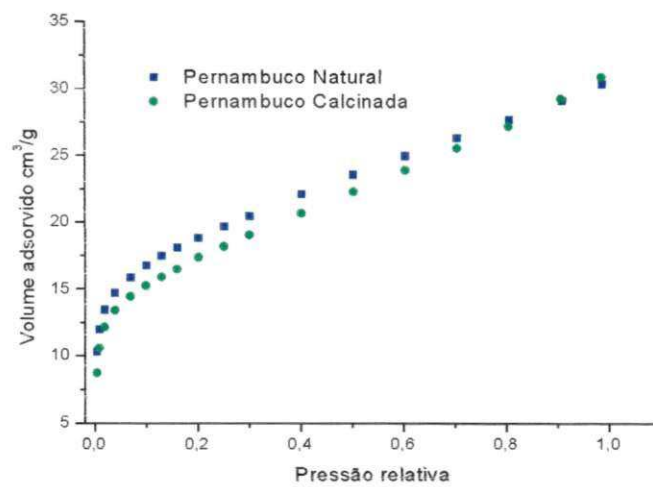


Figura 4.4 – Isotermas de fisissorção de N_2 das Argilas de Pernambuco Natural e Calcinação ($500^\circ C$)

Através dos resultados encontrados verifica-se que tanto as isotermas das argilas in natura como as amostras calcinadas seguem o comportamento de isoterma do tipo I da classificação BET, que é típica de sólidos microporosos (GREGG, 1982).

A distribuição de poros das argilas in natura e calcinadas estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Distribuição de poros das argilas Primavera e de Pernambuco

Argila Primavera in natura		Argila Primavera Calcificada (300°C)	
Faixa de diâmetros (Å)	Diâmetro Médio (Å)	Faixa de diâmetros (Å)	Diâmetro Médio (Å)
1195,9 – 212,2	238,5	1301,8 – 213,4	238,3
212,2 – 104,4	123,4	213,4 – 104,9	124,2
104,4 – 69,0	79,0	104,9 – 68,5	78,7
69,0 – 50,6	56,7	68,5 – 50,2	56,2
50,6 – 39,3	43,4	50,2 – 38,6	42,7
39,3 – 31,5	34,4	38,6 – 30,6	33,5
31,5 – 25,2	27,5	30,6 – 24,5	26,8
25,2 – 22,6	23,8	24,5 – 21,9	23,0
22,6 – 20,2	21,2	21,9 – 19,5	20,5
20,2 – 18,3	19,1	19,5 – 17,6	18,4
Argila de Pernambuco in natura		Argila de Pernambuco Calcificada (500°C)	
Faixa de diâmetros (Å)	Diâmetro Médio (Å)	Faixa de diâmetros (Å)	Diâmetro Médio (Å)
1334,3 – 219,9	245,8	1231,1 – 216,2	243,1
219,9 – 105,4	124,8	216,2 – 104,0	123,3
105,4 – 68,5	78,7	104,0 – 67,9	78,1
68,5 – 50,1	56,1	67,9 – 49,3	55,4
50,1 – 38,5	42,6	49,3 – 37,8	41,9
38,5 – 30,5	33,5	37,8 – 29,8	32,7
30,5 – 24,4	26,7	29,8 – 23,7	25,9
24,4 – 21,8	22,9	23,7 – 21,0	22,2
21,8 – 19,3	20,4	21,0 – 18,6	19,7
19,3 – 17,4	18,3	18,6 – 16,7	17,5

A partir dos dados de distribuição de poros para as argilas in natura e calcificadas observa-se que o processo de calcinação não provoca destruição dos poros, verificando-se apenas uma diminuição nos limites das faixas de diâmetros.

4.2 Ensaio em sistema de banho finito

4.2.1 Isotermas de equilíbrio em sistema de banho finito

Os resultados de percentual e capacidade de remoção de cádmio, obtidos com os ensaios em sistema de banho finito, para as argilas provenientes da Paraíba e de Pernambuco encontram-se nas Tabelas 4.5 e 4.6 respectivamente.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção da Argila Primavera calcinada (300°C)

Concentração Inicial (mg/L)	%Removida	Capacidade de remoção (mg/g)
18,47	88,20	1,63
62,81	87,39	5,49
107,67	81,13	8,74
149,85	74,77	11,20
185,52	71,79	12,60

Tabela 4.6 – Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção da Argila de Pernambuco calcinada (500°C)

Concentração Inicial (mg/L)	%Removida	Capacidade de remoção (mg/g)
18,47	82,17	1,52
62,81	58,59	3,68
107,67	48,55	5,23
149,85	42,90	6,43
185,52	33,99	6,18

Observa-se que tanto para a argila Primavera como para a argila de Pernambuco a capacidade de remoção aumenta para maiores valores de concentração de cádmio na solução. Ao comparar os diferentes tipos de argilas, este crescimento é

maior com a argila Primavera que com a de Pernambuco, sendo que a primeira apresenta um máximo para a capacidade de remoção de 12,60 mg de cádmio/g de argila para a concentração da solução de 185,52 ppm de cádmio, enquanto a segunda apresenta um valor de apenas 6,18 mg de cádmio/g de argila nas mesmas condições.

Com relação à percentagem de remoção, a argila Primavera também fornece resultados bastante superiores aos da argila proveniente de Pernambuco atingindo 88,20% de remoção de cádmio para a concentração da solução de 18,47 ppm de cádmio contra 82,17% apresentado pela Argila de Pernambuco nas mesmas condições. Verifica-se ainda que o desempenho da argila Primavera é superior ao da argila de Pernambuco, pois esta última apresenta uma remoção mínima de apenas 33,99% enquanto a Primavera remove cerca de 71,79% de cádmio para a concentração de 185,52 ppm, ocorrendo diferença também com relação as demais concentrações estudadas, o que pode ser visto nas Tabelas anteriores.

Provavelmente esta diferença entre as argilas ocorre em função da argila Primavera apresentar área superficial cerca de 25% maior que a argila proveniente de Pernambuco, já que as argilas apresentam composição e estrutura semelhantes como foi constatado através das análises químicas e de DRX (Tabelas 4.1 e 4.2).

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as isotermas de remoção em sistemas de banho finito para as argilas Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C, respectivamente.

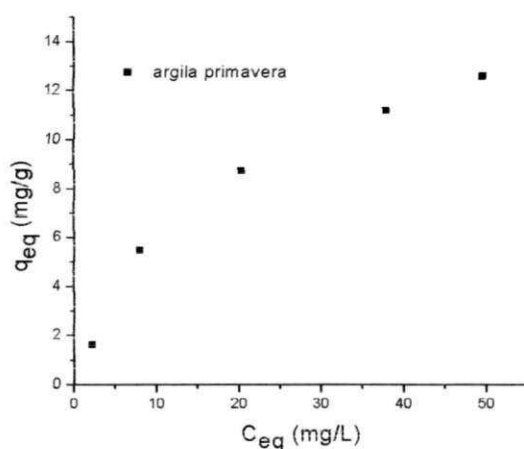


Figura 4.5 – Isoterma de adsorção de cádmio para Argila Primavera calcinada a 300°C

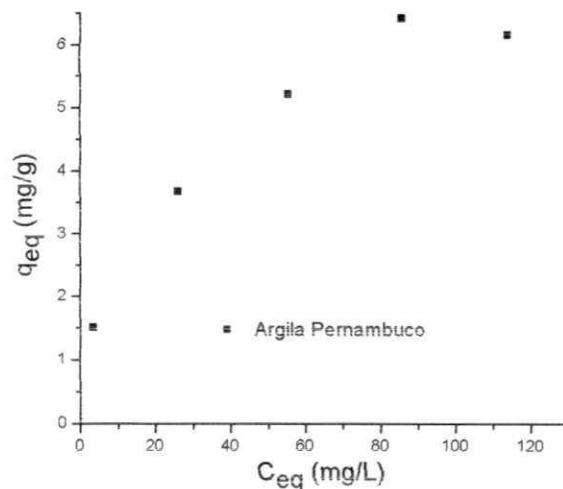


Figura 4.6 – Isoterma de adsorção de cádmio para Argila de Pernambuco calcinada a 500°C

Observa-se que a argila Primavera apresenta capacidade de remoção superior à argila de Pernambuco, onde para um valor de concentração de equilíbrio de 40 ppm a capacidade de remoção apresentada pela argila Primavera é de aproximadamente 11 mg de metal/g de adsorvente e nas mesmas condições a Argila de Pernambuco apresenta capacidade de remoção de 4,5 mg de metal/g de adsorvente

As isotermas para as argilas Primavera e de Pernambuco foram linearizadas tanto para o modelo de Langmuir dado pela Equação 2.6 quanto para o modelo de Freundlich dado pela Equação 2.2. Os resultados encontram-se nas Figuras 4.7 e 4.8.

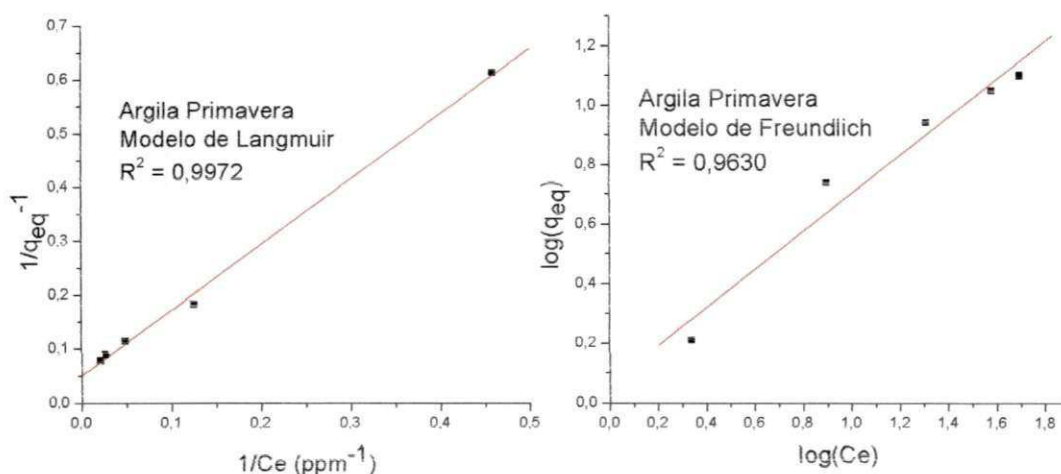


Figura 4.7 – Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para a Argila Primavera calcinada a 300°C

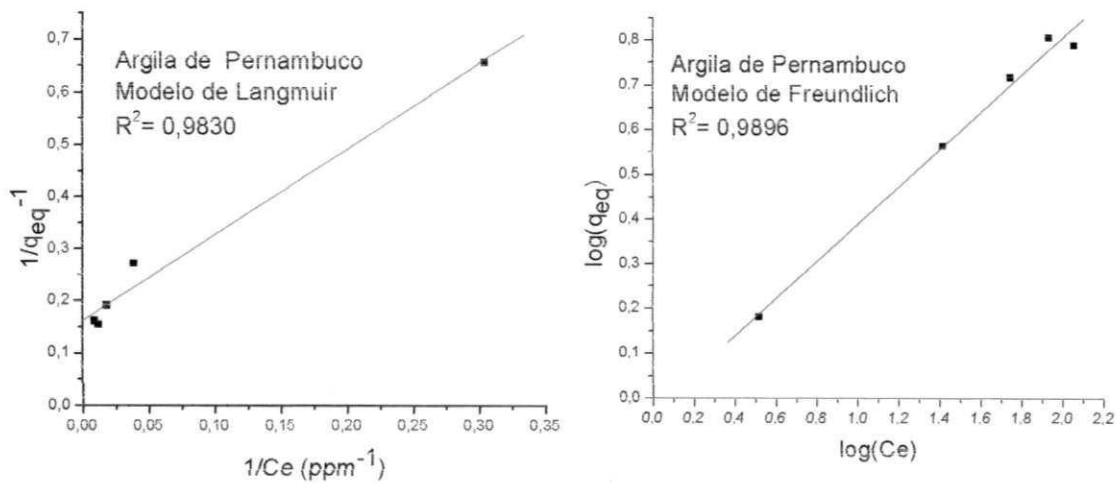


Figura 4.8 – Linearização da isoterma de adsorção de cádmio para Argila de Pernambuco calcinada a 500°C

Observa-se que os dados se ajustam mais adequadamente ao modelo de Langmuir linearizado para a argila Primavera enquanto que a argila de Pernambuco se ajusta melhor ao modelo de Freundlich linearizado, como mostram os coeficientes de correlação. Os parâmetros obtidos para as equações linearizadas encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e de Freundlich

Argila	Langmuir	Freundlich
Primavera	$q_m = 20,05$	$k = 1,16$
	$K_d = 24,41$	$n = 1,56$
Pernambuco	$q_m = 6,16$	$k = 0,94$
	$K_d = 10,13$	$n = 2,39$

São apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10 os ajustes dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais obtidos para as argilas Primavera e de Pernambuco.

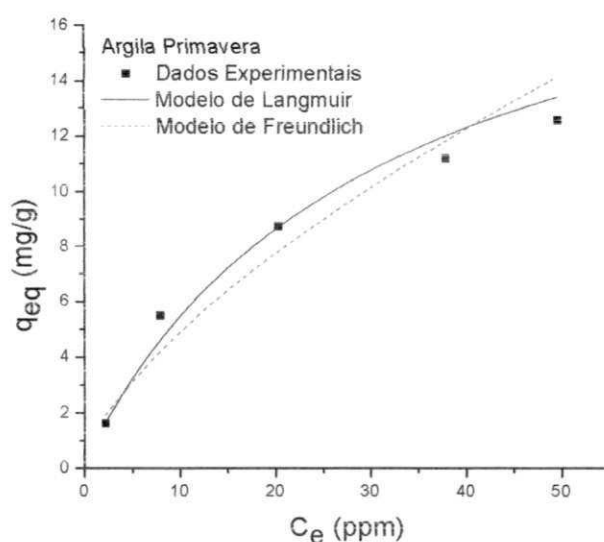


Figura 4.9 – Ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais obtidos com a argila Primavera calcinada a 300°C

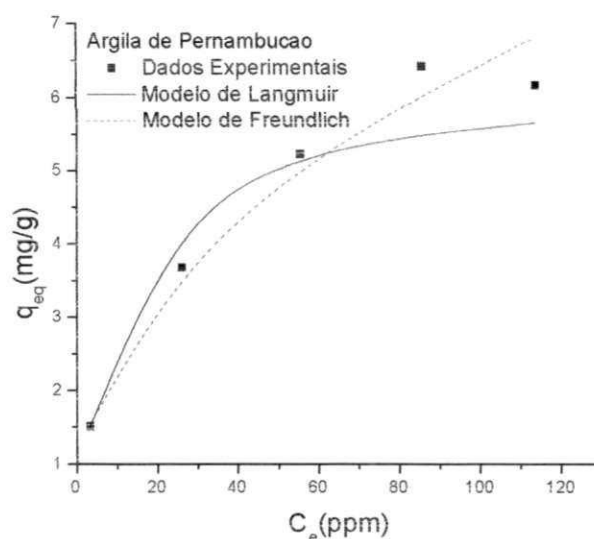


Figura 4.10 – Ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais obtidos com a argila de Pernambuco calcinada a 500°C

Como o ajuste pelo modelo da isoterma de Langmuir é mais representativo para a argila Primavera e o modelo de Freundlich para a argila de Pernambuco tem-se que os modelos que representam o processo de remoção de cádmio, em banho

finito, pelas argilas Primavera e de Pernambuco respectivamente, podem ser dados pelas seguintes equações:

$$\text{Modelo para Argila Primavera: } q_{eq} = \frac{20,05 * C_e}{24,41 + C_e}$$

$$\text{Modelo para Argila de Pernambuco: } q_{eq} = 0,94C_e^{1/2,39}$$

4.2.2 Cinética de remoção

A cinética de remoção de cádmio pelas argilas Primavera e de Pernambuco encontram-se nas Figuras 4.11 e 4.12.

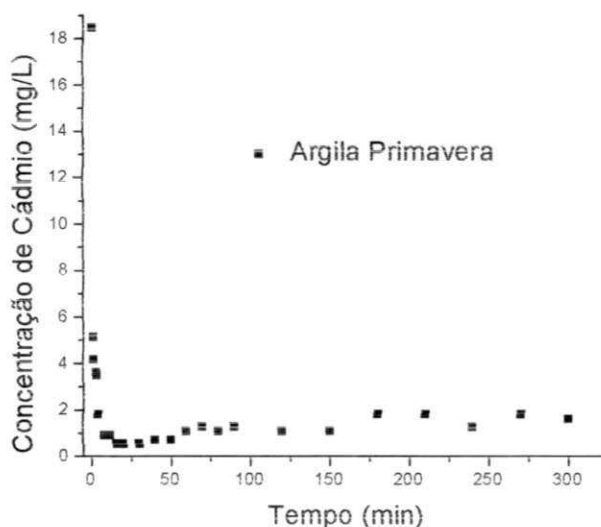


Figura 4.11 – Cinética de adsorção de cádmio para a Argila Primavera calcinada a 300°C com concentração inicial de 18,47 ppm de cádmio

Pode-se observar através da Figura 4.11 que há uma queda brusca na concentração de cádmio na solução, atingindo um mínimo de 0,55 ppm de cádmio entre 16 e 30 minutos. Verifica-se ainda um pequeno aumento na concentração após esse período, provavelmente devido à dessorção de cádmio pela argila em função do equilíbrio com a solução.

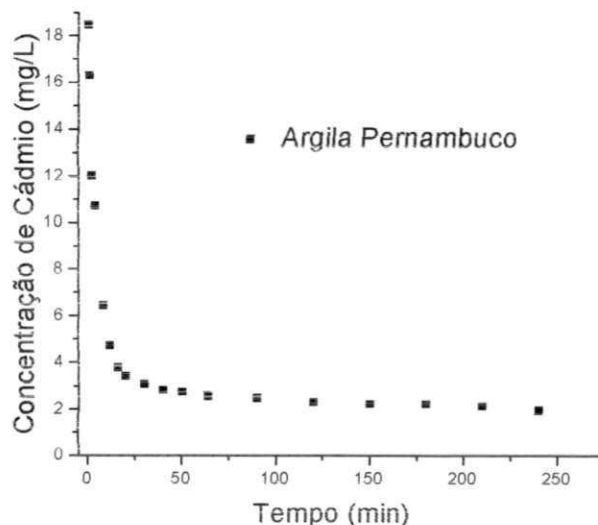


Figura 4.12 – Cinética de adsorção de cádmio para a Argila de Pernambuco calcinada a 500°C com concentração inicial de 18,47 ppm de cádmio

O gráfico da argila de Pernambuco apresenta um comportamento semelhante ao da Argila Primavera com uma rápida remoção de cádmio no início, apresentando uma cinética bem definida, tendo sido removidos 84% do cádmio nos primeiros 50 minutos.

Provavelmente este comportamento é devido às grandes áreas superficiais apresentadas pelas argilas, sendo que mais uma vez se observa um maior rendimento da argila Primavera, que atinge o equilíbrio em aproximadamente 20 minutos enquanto que a argila de Pernambuco apresenta tendência ao equilíbrio decorridos 60 minutos de ensaio.

4.3 Ensaios em coluna de leito fixo – planejamento experimental

Os ensaios em sistema de leito fixo foram desenvolvidos considerando o planejamento fatorial conforme tabelas 3.1 e 3.2

4.3.1 Estudo hidrodinâmico da coluna de leito fixo

A Figura 4.13 apresenta os dados obtidos para a queda de pressão no leito composto pela argila de Pernambuco calcinada a 500°C.

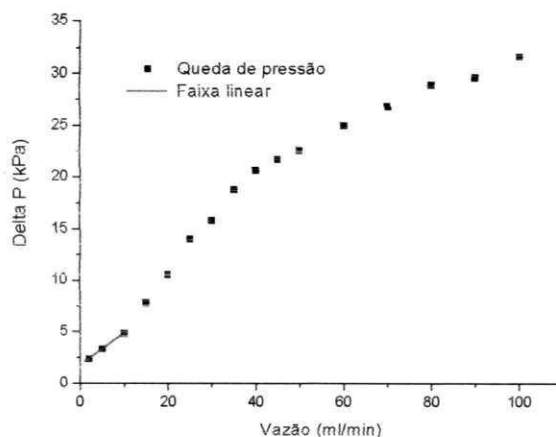


Figura 4.13 – Queda de Pressão no leito composto pela Argila de Pernambuco calcinada a 500°C em função da vazão

Observa-se que o intervalo de dados de vazão até 10 ml/min apresenta-se linear com um coeficiente de correlação $R^2 = 1$, e, portanto, as vazões de trabalho foram definidas dentro deste intervalo e de forma que o ponto central fosse um número inteiro, visto que a bomba possui um ajuste unitário. As vazões de trabalho, em ml/min, definidas foram:

Limite superior – 9

Limite inferior – 5

Ponto Central – 7

Não foi possível a realização de um estudo hidrodinâmico para a Argila Primavera, pois a mesma apresenta elevada queda de pressão mesmo para pequenas vazões, sendo de 30 cm a diferença entre as colunas no manômetro de mercúrio para uma vazão de 2 ml/min, e para a vazão de 5 ml/min esta diferença excedeu a altura da coluna do manômetro.

Verificou-se em testes preliminares que a Argila Primavera calcinada a 300°C quando em contato com líquidos apresenta expansão, tendo seu volume duplicado.

Dessa forma para não provocar a quebra da coluna de acrílico preencheu-se a mesma parcialmente, observando-se que, ao ser atravessada pela solução do efluente, a argila incha, preenchendo completamente a coluna, como pode ser observado na Figura 4.14. Este comportamento não foi observado na Argila de Pernambuco.

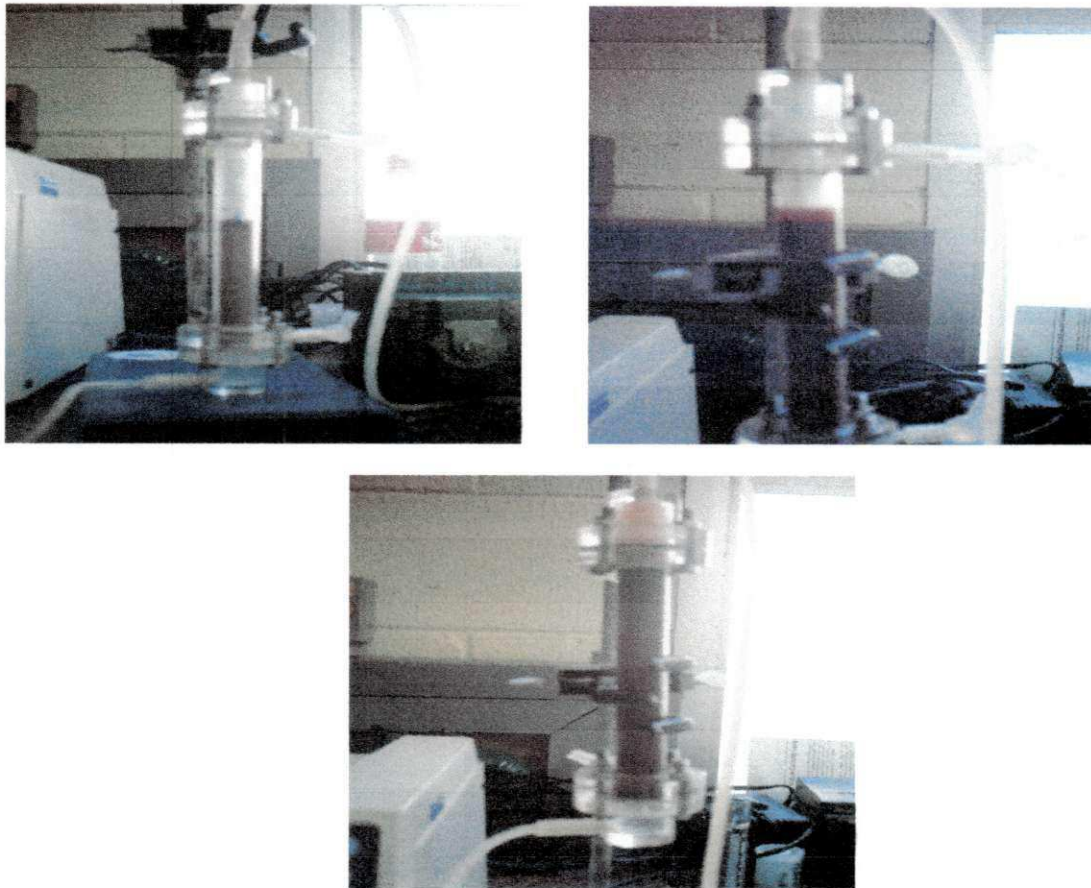


Figura 4.14 – Expansão da Argila Primavera na coluna

Outro aspecto observado foi a instabilidade do leito constituído pela Argila Primavera, que por muitas vezes bloqueou a coluna, impossibilitando a continuidade dos experimentos. Desta forma tornou-se impossível a execução de experimentos longos, os quais são necessários para atingir a exaustão do leito, condição requerida para a obtenção da isoterma de equilíbrio.

Inglezakis e Grigoropoulou (2004) estudaram a remoção de diversos metais (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , e Fe^{+3}) pela zeólita Clinoptilolita em coluna de leito fixo, considerando o término dos ensaios ao se atingir na saída da coluna uma concentração final equivalente a 10% do valor da concentração inicial. Sendo assim, devido aos problemas apresentados na coluna, foi adotada esta condição de parada

(concentração final igual a 10% da inicial), para todos os ensaios, sendo considerada a ruptura do leito ao se atingir na saída da coluna a concentração de 5% da inicial.

4.3.2 Processo de remoção de cádmio em coluna de leito fixo

As Figuras 4.15 a 4.19 apresentam as curvas de ruptura da remoção de cádmio para as argilas Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C, segundo as condições de operação definidas para o planejamento experimental.

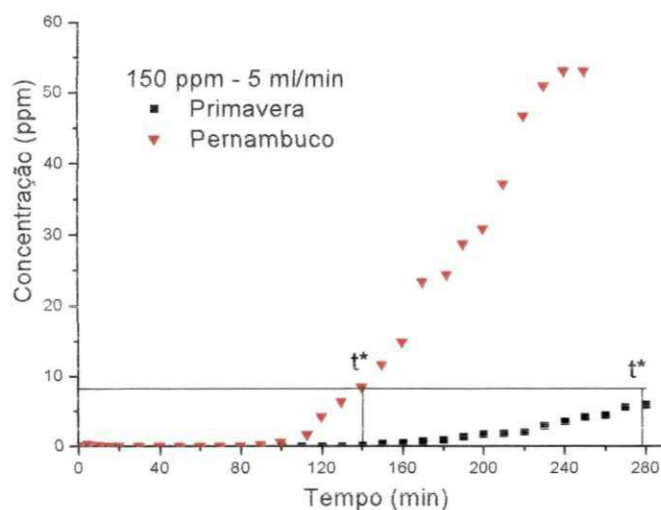


Figura 4.15 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 150 ppm e vazão de 5 ml/min – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C

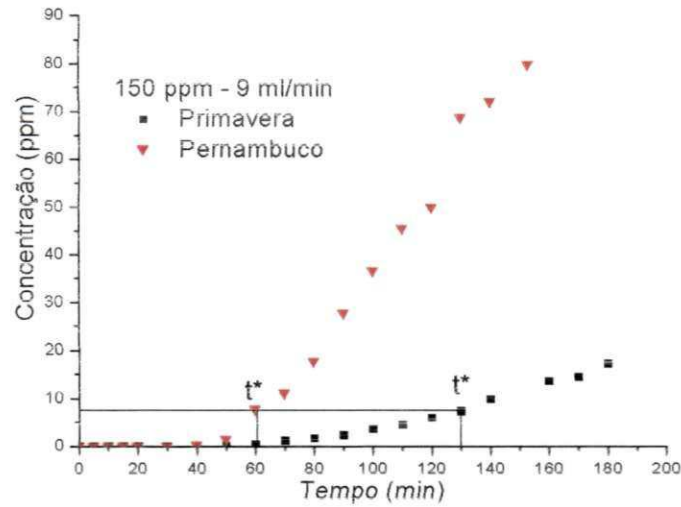


Figura 4.16 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 150 ppm e vazão de 9 ml/min – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C

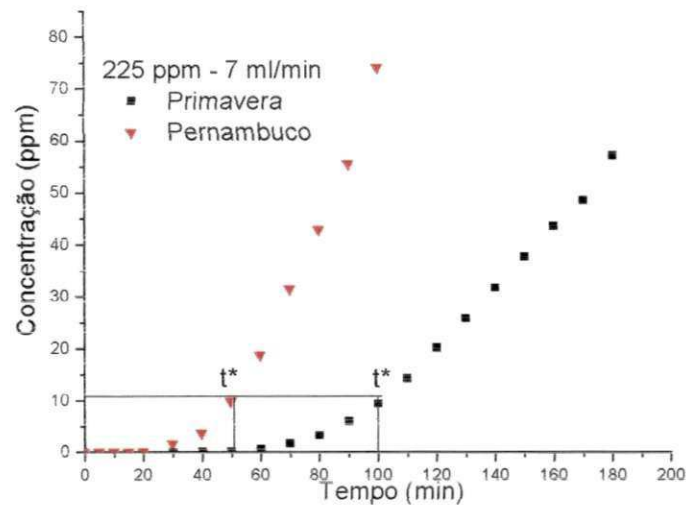


Figura 4.17 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 225 ppm e vazão de 7 ml/min (média do ponto central) – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C

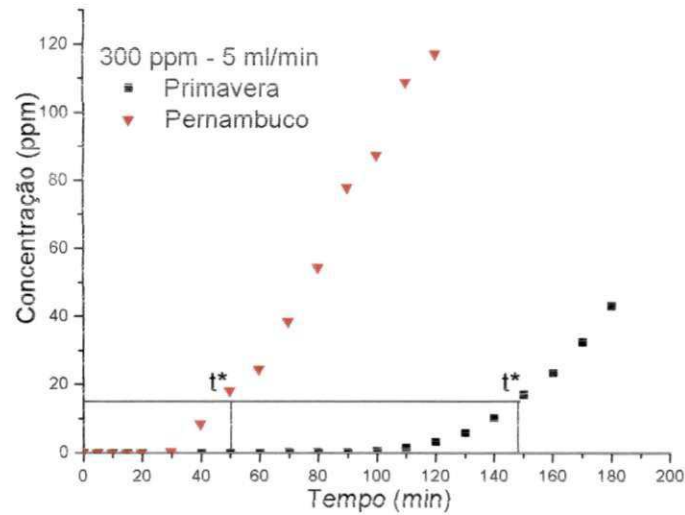


Figura 4.18 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 300 ppm e vazão de 5 ml/min – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C

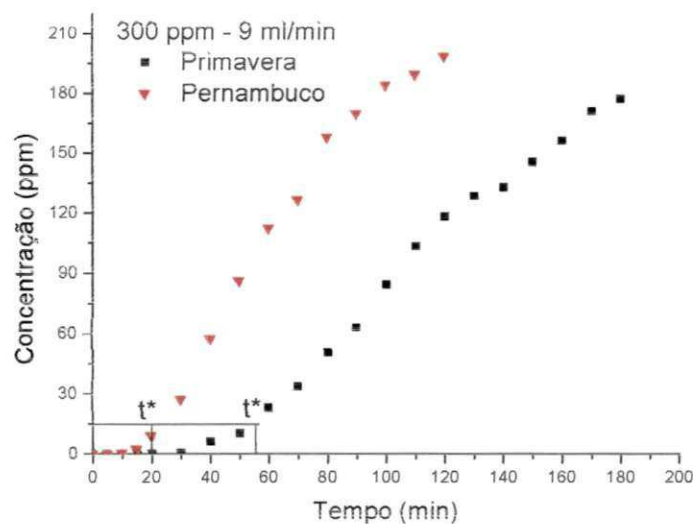


Figura 4.19 – Curva de ruptura da remoção de Cd^{+2} para concentração de 300ppm e vazão de 9 ml/min – Argila Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C

Pode-se observar através das figuras 4.15 a 4.19 que o processo de remoção de cádmio em coluna de leito fixo apresenta, para ambas as argilas, comportamento cinético esperado segundo a literatura (MCCABE, 2000), onde no início a

concentração de metal na saída da coluna é nula, aumentando ao longo do tempo e tendendo à saturação total do leito.

Comparando-se as duas argilas observa-se que as curvas de ruptura da argila Primavera calcinada a 300°C apresenta o chamado “ponto de ruptura”, no tempo t^* , após tempos de ensaios superiores aos apresentados pela argila de Pernambuco calcinada a 500°C, como também apresentam maior resistência à transferência de massa.

Verifica-se ainda, através das curvas apresentadas, que enquanto o leito constituído pela argila Primavera está na fase de ruptura, o da argila de Pernambuco encontra-se na fase de saturação.

Como foi observado nos experimentos em banho finito, a argila Primavera fornece melhores resultados que a de Pernambuco, provavelmente devido a sua maior área superficial.

Os resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção, através do planejamento fatorial 2^2 para o sistema de remoção de Cd^{+2} de efluentes sintéticos pelas argilas Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C, são apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9 respectivamente.

Tabela 4.8 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 para Argila Primavera.

Ensaio	Vazão	Concentração	Capacidade de remoção	% Removida Cd^{+2}
1	-1	-1	4,91	100
2	1	-1	4,90	98,40
3	-1	1	10,59	100
4	1	1	10,29	96,29
5	0	0	7,19	98,95
6	0	0	7,38	99,48

Tabela 4.9 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 para Argila de Pernambuco.

Ensaio	Vazão	Concentração	Capacidade de remoção	% Removida Cd^{+2}
1	-1	-1	1,20	99,98
2	1	-1	1,46	99,97
3	-1	1	2,35	98,10
4	1	1	2,49	96,74
5	0	0	1,99	99,85
6	0	0	1,77	99,83

Partindo-se da análise realizada com o STATISTICA 5.0, foi proposto um modelo que relaciona a capacidade e a porcentagem de remoção de Cd^{+2} pelas argilas Primavera e de Pernambuco, com os fatores estudados, os quais são representados pelas equações 4.1 a 4.4.

Estes modelos usam valores codificados para as variáveis, ou seja, valores -1, e 1.

Argila Primavera calcinada a 300°C

$$\%REM = 98,85 - 1,33 \cdot \text{vazão} - 0,53 \cdot \text{conc} - 0,53 \cdot \text{vazão} \cdot \text{conc} \quad (4.1)$$

$$R^2 = 0,9457$$

$$q_{eq} = 7,54 - 0,08 \cdot \text{vazão} + 2,77 \cdot \text{conc} - 0,77 \cdot \text{vazão} \cdot \text{conc} \quad (4.2)$$

$$R^2 = 0,9929$$

Argila de Pernambuco calcinada a 500°C

$$\%REM = 99,08 - 0,34 \cdot \text{vazão} - 1,28 \cdot \text{conc} - 0,34 \cdot \text{vazão} \cdot \text{conc} \quad (4.3)$$

$$R^2 = 0,8107$$

$$q_{eq} = 1,88 + 0,10 \cdot \text{vazão} + 0,54 \cdot \text{conc} - 0,03 \cdot \text{vazão} \cdot \text{conc} \quad (4.4)$$

$$R^2 = 0,9807$$

Observa-se que os modelos propostos para a capacidade de remoção apresentam coeficientes de correlação elevados, indicando que os mesmos podem representar o processo, considerando um nível de confiança de 95%, entretanto para a resposta percentagem de remoção, não foram obtidos modelos representativos ao nível de 95% confiança.

A influência das variáveis vazão e concentração sobre a capacidade e a percentagem de remoção de cádmio pode ser vista através dos gráficos de Pareto, onde a variável apresenta uma influência estatisticamente significativa, quando seu efeito ultrapassa a linha de $p = 0,05$.

As Figuras 4.20 e 4.21 estão relacionadas com a Argila Primavera e as Figuras 4.22 e 4.23 com a Argila de Pernambuco.

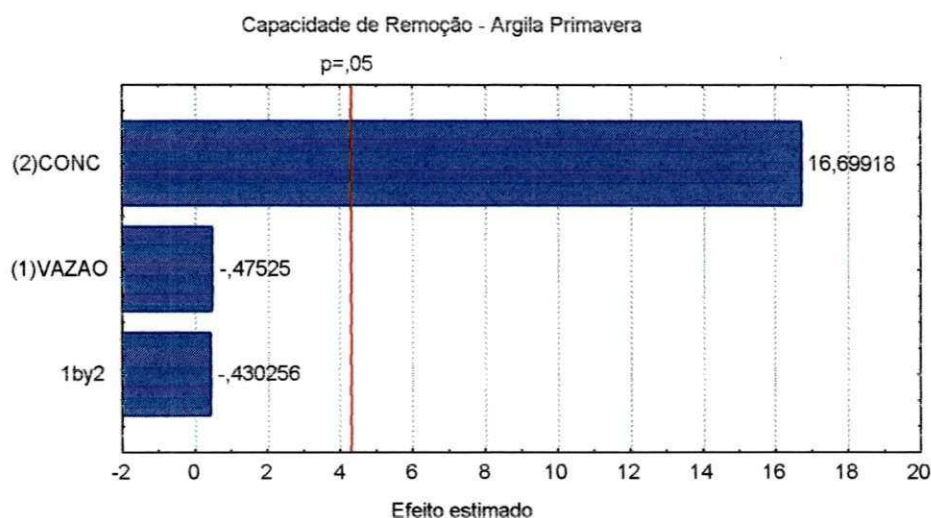
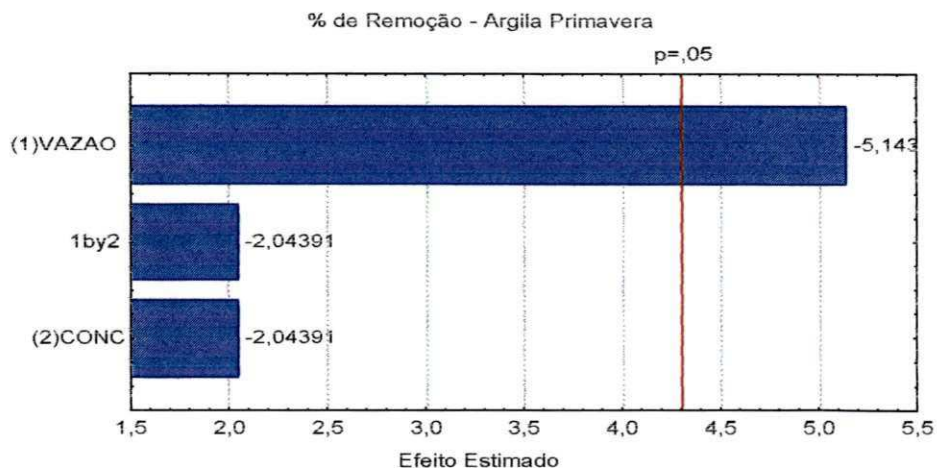


Figura 4.20 – Gráfico de Pareto para capacidade de remoção da Argila Primavera calcinada a 300°C



Figuras 4.21 – Gráfico de Pareto para percentagem de remoção da Argila Primavera calcinada a 300°C

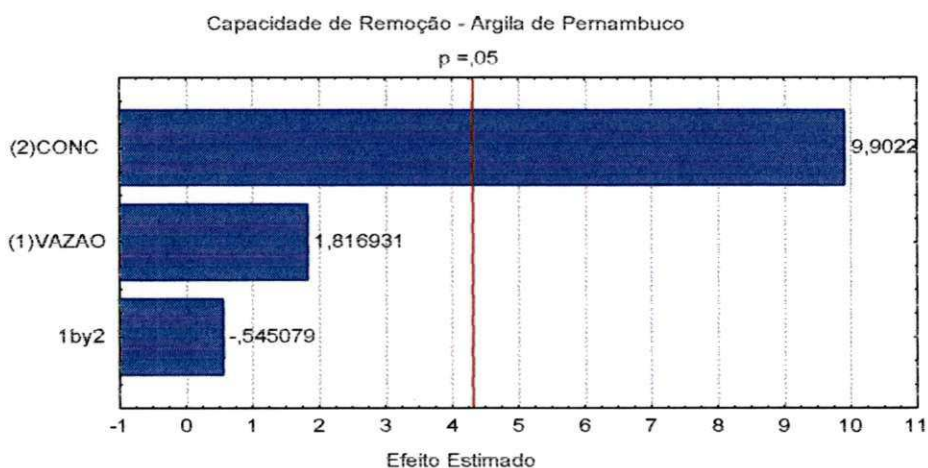


Figura 4.22 – Gráfico de Pareto para capacidade de remoção da Argila de Pernambuco calcinada a 500°C

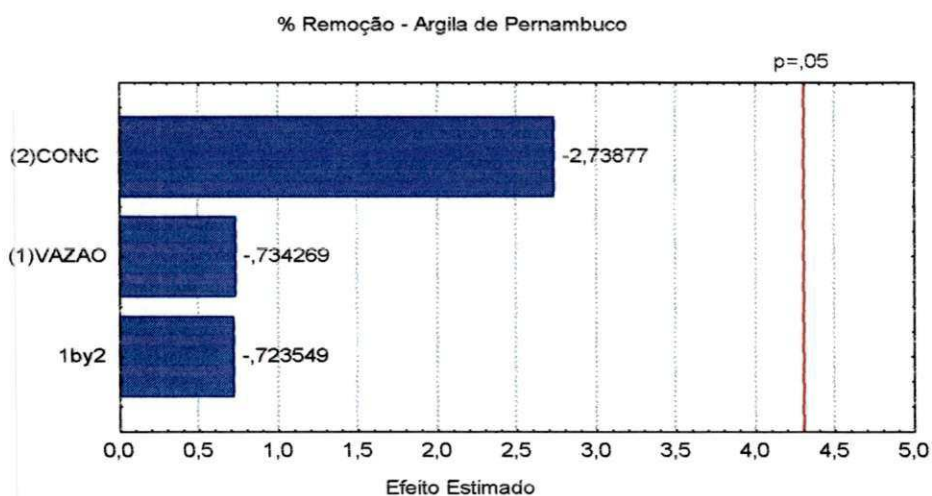


Figura 4.23 – Gráfico de Pareto para percentagem de remoção da Argila de Pernambuco calcinada a 500°C

Com relação à capacidade de remoção das argilas Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C, a concentração apresenta uma influência positiva, ou seja, quando se aumenta a concentração de 150 ppm (nível -1) para 300 ppm (nível +1), obtém-se um valor superior para a capacidade de remoção.

A variável vazão não apresentou influência estatisticamente significativa, ao nível de 95% de confiança, sobre a capacidade de remoção de cádmio para nenhuma das argilas em questão.

Considerando a influência sobre a percentagem de remoção, verifica-se que a variável vazão interfere negativamente no processo para a argila Primavera calcinada a 300°C, ou seja, quando se passa do nível inferior (5 ml/min) para o nível superior (9 ml/min), há redução no valor apresentado para a percentagem de remoção. Já a variável concentração não influenciou estatisticamente, dentro da faixa estudada, a percentagem de remoção. Para a argila de Pernambuco calcinada a 500°C, nenhuma das variáveis, dentro da faixa em estudo, apresenta influência significativa ao nível de 95% de confiança.

De acordo com os resultados obtidos com o planejamento experimental fatorial 2², quanto maior a concentração de cádmio na solução, maior a capacidade de remoção para ambas as argilas. Com relação à percentagem de remoção, o aumento da vazão implica na diminuição da eficiência do processo, verificando-se que o melhor valor a ser utilizado é o de 5 ml/min, tanto para a argila Primavera calcinada a 300°C quanto para a de Pernambuco calcinada a 500°C.

Como o objetivo é alcançar a maior percentagem de remoção aproveitando ao máximo a argila, devem-se utilizar baixas vazões para valores de concentração quaisquer até o limite da faixa estudada.

De posse dessas informações realizaram-se experimentos em diferentes concentrações de metal, com o objetivo de avaliar qual é a tendência da isoterma de equilíbrio para a remoção de cádmio num efluente sintético, visto que não foi possível a realização dos experimentos até a saturação do leito como foi exposto anteriormente.

As concentrações escolhidas foram 150, 200, 250, 300 e 400 ppm de cádmio.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam as tendências das isotermas de equilíbrio para a remoção de cádmio, em sistema de leito fixo, pelas argilas Primavera e de Pernambuco respectivamente.

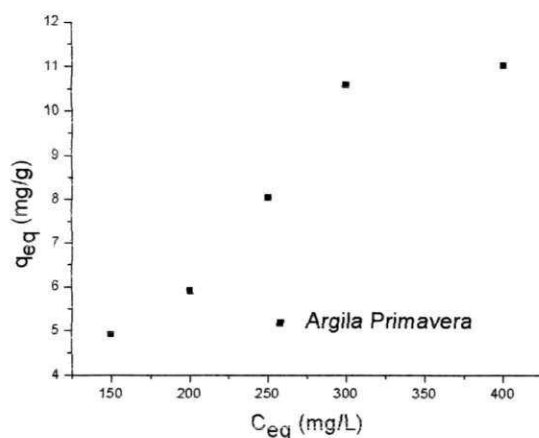


Figura 4.24 – Tendência da isoterma de equilíbrio para a remoção de Cd^{+2} pela Argila Primavera calcinada a $300^{\circ}C$ em sistema de leito fixo, com vazão de 5 ml/min

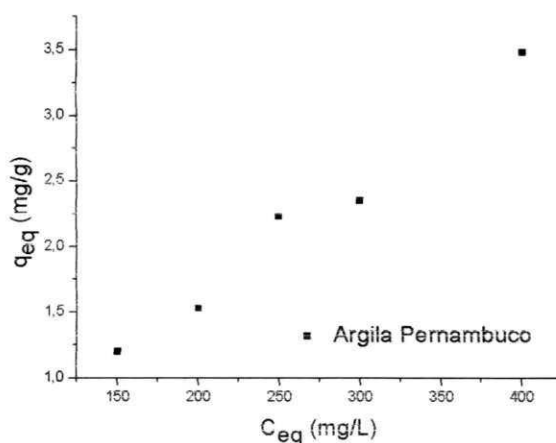


Figura 4.25 – Tendência da isoterma de equilíbrio para a remoção de Cd^{+2} pela Argila de Pernambuco calcinada a $500^{\circ}C$ em sistema de leito fixo, com vazão de 5 ml/min

Comparando-se as Figuras 4.24 e 4.25 com as Figuras 4.9 e 4.10, observa-se que há semelhança entre os comportamentos apresentados pelas argilas no leito fixo com o comportamento apresentado no sistema de banho finito, onde a argila

Primavera se ajustou melhor ao modelo de Langmuir e a de Pernambuco ao modelo de Freundlich.

Isto que sugere que as isotermas para as argilas no leito fixo, se comportam da mesma forma que no sistema de banho finito.

4.3.3 Composição química das argilas após utilização

As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam a composição química das argilas Primavera calcinada a 300°C e de Pernambuco calcinada a 500°C antes e após o processo de remoção de cádmio em coluna de leito fixo.

Tabela 4.10 – Composição química da argila Primavera calcinada a 300°C antes e após o ensaio na coluna de leito fixo

Elemento	Primavera Calcinada (300°C) (%)	Primavera Calcinada (300°C) (%)
	Antes	Depois
SiO ₂	59,681	56,974
Al ₂ O ₃	22,639	23,731
Fe ₂ O ₃	11,592	11,526
K ₂ O	0,454	0,901
MgO	2,811	2,160
CaO	1,638	1,397
Na ₂ O	-	1,622
TiO ₂	0,579	0,697
V ₂ O ₅	0,102	0,141
SO ₃	0,124	0,077
P ₂ O ₅	0,078	0,064
MnO	-	0,042
Cr ₂ O ₃	0,066	0,057
CuO	0,055	0,049
ZrO ₂	0,021	0,029
ZnO	0,024	0,030
NiO	0,035	0,027
SrO	0,026	0,021
CdO	-	0,455
Y ₂ O ₃	0,018	-
Nb ₂ O ₅	0,021	-

Tabela 4.11 – Composição química da argila de Pernambuco calcinada a 500°C antes e após o ensaio na coluna de leito fixo

Elemento	Pernambuco Calcinada (500°C) (%) Antes	Pernambuco Calcinada (500°C) (%) Depois
SiO ₂	49,375	51,697
Al ₂ O ₃	27,242	28,194
Fe ₂ O ₃	9,787	9,719
K ₂ O	5,914	3,073
MgO	2,637	3,274
CaO	1,799	1,606
Na ₂ O	1,735	-
TiO ₂	0,715	1,260
V ₂ O ₅	0,277	0,083
SO ₃	0,113	0,118
P ₂ O ₅	0,099	0,158
MnO	0,082	0,135
Cr ₂ O ₃	0,049	-
CuO	0,044	-
ZrO ₂	0,042	0,049
ZnO	0,031	0,038
NiO	0,025	-
SrO	0,017	0,020
CdO	-	0,575
Y ₂ O ₃	-	-
Nb ₂ O ₅	-	-

Observa-se que após o processo de remoção de cádmio em coluna de leito fixo as argilas apresentam pequena variação em suas composições como pode ser visto nas tabelas 4.10 e 4.11.

A argila Primavera apresenta um discreto aumento no teor de óxido de potássio (K₂O) e de sódio (Na₂O), sendo que o sódio foi proveniente da adição de hidróxido de sódio à solução para o controle do pH, enquanto que a de Pernambuco apresenta comportamento contrário, havendo diminuição desses teores. Ambas as argilas apresentaram teores de cádmio em sua composição, como era esperado.

Esta foi uma análise semi-quantitativa, pois as amostras foram coletadas ao acaso, não tendo sido utilizadas nas mesmas condições de concentração de cádmio e de vazão de alimentação da coluna.

CAPITULO V

5.0 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O estudo desenvolvido para o processo de remoção de Cádmiu com argila bentonítica permitiu chegar as seguintes conclusões:

1. As argilas Primavera e de Pernambuco apresentam composição química e estrutura semelhantes de acordo com a análise química e o difratograma de Raios-X.
2. O tratamento térmico à que as amostras foram submetidas não provocou alterações significativas nas composições e estruturas das mesmas, porém acarretou diminuição em suas áreas superficiais, efeito mais pronunciado na argila de Pernambuco.
3. Os dados experimentais para o sistema de banho finito se ajustaram satisfatoriamente aos modelos estudados, no entanto a argila Primavera se ajustou melhor ao modelo de Langmuir, enquanto a argila de Pernambuco se ajustou melhor ao modelo de Freundlich.
4. O equilíbrio do processo de remoção de cádmio pelas argilas bentoníticas, em sistema de banho finito, ocorre rapidamente para a argila Primavera, sendo que nos primeiros 20 minutos 96,86% do cádmio já havia sido removido, enquanto que a argila de Pernambuco só atinge o equilíbrio, decorridos 120 minutos de experimento e apresenta um percentual de cerca de 86,78% de remoção de cádmio.
5. No sistema de coluna de leito fixo, a vazão de alimentação da coluna interfere significativa e negativamente na percentagem de remoção do cádmio, enquanto que a concentração influi significativa e positivamente na capacidade de remoção, para ambas as argilas.

6. O comportamento das argilas na coluna se assemelha ao comportamento apresentado pelas mesmas quando em sistema de banho finito.
7. Comparando-se a Argila Primavera calcinada a 300°C e a de Pernambuco calcinada a 500°C conclui-se que a argila Primavera apresenta resultados superiores aos apresentados pela argila de Pernambuco, provavelmente devido à sua maior área superficial.
8. Apesar de fornecer melhores resultados que a Argila de Pernambuco, tanto de percentual quanto de capacidade de remoção em ambos os sistemas, a Argila Primavera mostra-se problemática por sofrer expansão no interior da coluna de leito fixo, tornado inviável sua aplicação neste sistema.

5.2 Sugestões

- Estudar o comportamento com partículas maiores da Argila Primavera na coluna de leito fixo.
- Estudar o processo em coluna de leito fluidizado com ambas as argilas.
- Estudar o comportamento de um leito misto, formado pelas duas argilas em diferentes proporções.
- Avaliar o desempenho das argilas e a competitividade na presença de mais de um metal em solução.
- Utilização de modelos matemáticos.
- Utilização de efluentes reais.

Referências Bibliográficas

ABREU, L. D. V. de. **Estudo da pilarização, com alumina, de argilas esmectíticas brasileiras**. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 135p., 1997.

ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**, v. 1, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 2ª ed., 324p., 1973.

AHMED, S.; CHUGHTAI, S.; KEANE, M. A.; **The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na—Y zeolite**, Separation and Purification Technology, Volume 13, Issue 1, p. 57-64, 1998.

BAILEY, S. E; OLIN, T. J.; BRICKA, M.; ADRIAN, D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals**, Water Research . v. 33, n. 11, p. 2469 - 2479, 1999.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**, Ed. da UNICAMP, 1995.

BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H., **Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies**, Water Research, v. 36, Issue 10, p.2463-2474, 2002.

BETEJTIN, A, **Curso de Mineralogia**, Editorial Mir, Moscú, 1977.

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G., **Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char**, Water Research, v. 35, Issue 3, p. 605-612, 2001.

CONAMA – **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE Lei nº. 20 de 31 de Julho de 1986**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama>

LAGALY, G., **Characterization of clays by organic compounds**, Clay Minerals, v.16, p. 1 - 21, 1981.

LAWS, E. A., **Aquatic Pollution: an introductory text**, ed. John Wiley & Sons, Inc., p. 388 – 389, 1993.

LEE, J. D., **Química inorgânica não tão concisa**, tradução da 4ª edição inglesa, ed. Edgar Blücher LTDA, p.363-370, 1997.

LIDE, D. R., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 77th Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1996.

LIU, Y.; YANG, S.; XU, H.; WOON, K.; LIN, Y.; TAY, J.; **Biosorption kinetics of cadmium(II) on aerobic granular sludge**, Process Biochemistry, v. 38, Issue 7, p. 997-1001, 2003

MCCABE, W. L, SMITH, J. C., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6ª edição, McGraw-Hill Book Company, p. 816-817, 2000.

MACKENZIE, R. C. N **The classification and nomenclature of clay minerals**. Clays Min. Bull., v. 4, p. 52, 1959.

MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford University Press, 332p., 1989.

MATHIALAGAN, T.; VIRARAGHAVAN, T., **Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite**, Journal of Hazardous Materials, v. 94, Issue 3, p.291-303, 2002.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. M., **comportamento de cobre, cádmio e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**, Tese (livre docência) Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Piracicaba , Universidade de São Paulo p.197, 1994.

NERBITT, C. C.; DAVIS, T. E. **Removal of Heavy Metals from Metallurgical Effluents by the Simultaneous Precipitation and Flotation of Metal Sulfides Using Column Cells.** In: **Extraction and processing for the treatment and minimization of waste**, The Mineral, Metals and Materials Society, Pennsylvania, p. 331, 1994.

PADRAS, E. G.; SANCHEZ, M. V.; CRUZ, F. C.; VIVIANA, M. S.; PEREZ, M. F., *Journal of Chem. Technol. Biotechnol*, 59, p. 289-295, 1994, in: BABEL, S., KURNIAWAN, T. A., **Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review**, *Journal of Hazardous Materials*, B97, p. 219-243, 2003.

PAVAN, C, Meio Ambiente Questão de Consciência, **Ciência Hoje**, v..8, N°45, p.68-70, 1988.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa.** *Quím. Nova*, v. 23, no.4, p.477-481, 2000.

REED, B. E; LIN, W.; MATSUMOTO, M. R. ; JENSEN, J. N., **Physicochemical processes**, *Water Environment Research*. v. 69, n. 4, p. 444 - 462, 1997.

ROBINSON, W.D., **The Solid Waste Handbook, a Pratical Guide**, 1986.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL J., SING, K., **Adsorption by Powders and Porous Solids**, Academic Press, London, U.K. 1999.

RUTHVEN, D. M., **Principals of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons, p. 436, 1984.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO J., **Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes.** *Environmental Science and Technology* . v. 33, n. 13, p. 2213 - 2217, 1999.

SCORZELLI, I. B.; FRAGOMENI, A. L.; and TOREM, M. L.; **Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation**, *Minerals Engineering*, v. 12, Issue 8, p.905-917, 1999.

SLABAUGH, W. H., **Cation exchange properties of bentonite**. Journal of Physical Chemistry . v. 58, p. 162 - 165, 1958.

SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de Argilas**, v. 2, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 1975.

SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia das Argilas aplicada às argilas brasileiras**, v. 1, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 340p., 1975a.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 1, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 2ª ed., 408p., 1989.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 3, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 2ª ed., 1992.

SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO, Departamento Nacional de Produção Mineral, 41-42, 2004. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/sm2004.html

TANTET, J., **Removal of sulphur dioxide from flue gases using hydrophobic zeolites**. 1993. Master thesis, The University of New Brunswick, Canada, 1993, Apud, MEDEIROS, S. H. W. **Estudo da cinética de adsorção de SO₂ em sistema de leito fluidizado**. 2001. 162 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

VALENZUELA-DÍAS, F. R.; SOUZA SANTOS, P; SOUZA SANTOS, H., **A importância das argilas industriais brasileiras**, Química Industrial, v. 44, p. 31-37, 1992.

VALENZUELA-DÍAS, F. R.; **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do al quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75”**, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.

VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P., Argilas como catalisadores industriais - uma revisão - 1ª parte - **Revista Brasileira de Eng. Química**, 11, (2), 35-44, 1988.

ANEXOS

Estudo de precipitação do cádmio

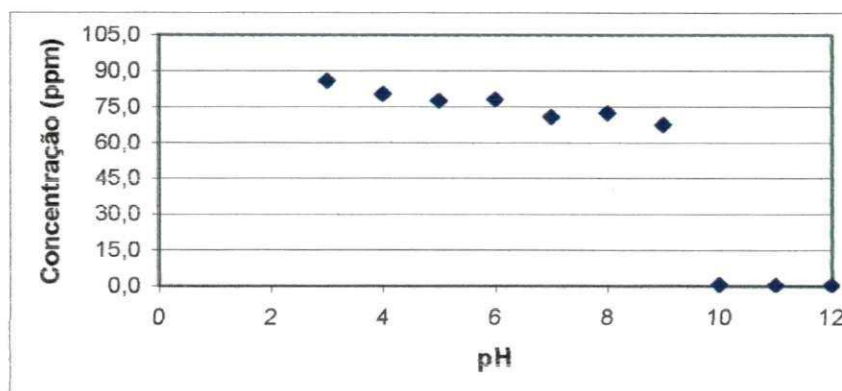


Figura A1 – Concentração de cádmio em função do pH da solução

Verifica-se que para valores de pH de 4 a 6 não há variação grande na concentração do sal e, portanto deve-se trabalhar nesta faixa de pH para garantir que não haja precipitação.

Processo de remoção de cádmio em sistema de banho finito

Tabela A1 – Dados obtidos para o processo de remoção de cádmio em sistema banho finito

Concentração inicial (ppm)	Argila Primavera Concentração final (ppm)	Argila de Pernambuco Concentração final (ppm)
18,47	2,17891	3,29
62,81	7,92007	26,01
107,67	20,31523	55,39
149,85	37,80453	85,57
185,52	49,5093	113,71

Tabela A2 – Dados obtidos para o estudo cinético da remoção de cádmio em sistema de banho finito

Argila Primavera - concentração de 20ppm		Argila de Pernambuco - concentração de 20ppm	
Tempo (min)	Concentração (ppm)	Tempo (min)	Concentração (ppm)
0	18,47	0	18,47
1	5,17	1	16,31
1,5	4,19	2	12,02
3	3,63	4	10,73
3,5	3,49	8	6,44
4	1,83	12	4,72
8	0,91	16	3,78
12	0,91	20	3,43
16	0,55	30	3,09
20	0,55	40	2,83
30	0,55	50	2,75
40	0,73	64	2,58
50	0,73	90	2,49
60	1,1	120	2,32
70	1,28	150	2,23
80	1,1	180	2,23
90	1,28	210	2,15
120	1,1	240	1,97
150	1,1		
180	1,83		
210	1,83		
240	1,28		
270	1,83		
300	1,64		

Processo de remoção de cádmio em coluna de leito fixo

Tabela A3 – Dados obtidos para a perda de carga no leito em função da vazão

Vazão	ΔH_1 (cm)	ΔH_1 (cm)	ΔH (cm)	ΔP (kPa)
2	2	1,9	2,0	2,40
5	2,8	2,6	2,7	3,32
10	3,7	4,2	4,0	4,86
15	6,4	6,3	6,4	7,81
20	8,5	8,7	8,6	10,58
25	11,3	11,5	11,4	14,02
30	12,8	12,9	12,9	15,81
35	15,1	15,5	15,3	18,82
40	16,9	16,7	16,8	20,67
45	17,7	17,6	17,7	21,71
50	18,2	18,5	18,4	22,57
60	20,3	20,4	20,4	25,03
70	21,8	21,9	21,9	26,88
80	23,7	23,4	23,6	28,97
90	24,5	23,7	24,1	29,65
100	25,9	25,6	25,8	31,68

Tabela A4 – Dados obtidos para a cinética da remoção de cádmio em coluna de leito fixo

Argila Primavera						
	<i>150 ppm</i>	<i>150 ppm</i>	<i>225 ppm</i>	<i>225ppm</i>	<i>300 ppm</i>	<i>300ppm</i>
	<i>5 ml/min</i>	<i>9 ml/min</i>	<i>7 ml/min</i>	<i>7ml/min</i>	<i>5 ml/min</i>	<i>9ml/min</i>
<i>Tempo</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>
5	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,16
10	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,16
15	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,16
20	0,00	0,00	0,04	0,02	0,00	0,21
30	0,00	0,00	0,13	0,04	0,00	0,69
40	0,00	0,00	0,15	0,10	0,00	6,34
50	0,00	0,00	0,32	0,12	0,00	10,57
60	0,00	0,22	1,04	0,39	0,03	23,24
70	0,00	0,45	2,35	1,20	0,13	33,81
80	0,00	1,23	3,74	2,85	0,16	50,71
90	0,00	1,67	6,62	5,48	0,26	63,39
100	0,00	2,28	10,04	8,88	0,70	84,52
110	0,00	3,57	15,38	13,27	1,62	103,54
120	0,00	4,46	23,77	16,67	3,34	118,33
130	0,00	6,02	26,17	25,50	5,99	128,89
140	0,10	7,36	33,11	30,43	10,24	133,12
150	0,31	9,81	39,52	35,91	16,98	145,80
160	0,47		45,67	41,67	23,46	156,36
170	0,67	13,65	52,61	44,69	32,62	171,15
180	0,88	14,49	61,24	53,19	43,14	177,49
190	1,35					
200	1,66					
210	1,76					
220	2,07					
230	2,90					
240	3,53					
250	4,15					
260	4,46					
270	5,60					
280	5,91					

Tabela A5 – Dados obtidos para a cinética da remoção de cádmio em coluna de leito fixo

Argila Primavera			
	200 ppm	250 ppm	400 ppm
	5 ml/min	7 ml/min	5 ml/min
<i>Tempo</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>
5	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,19	0,00
15	0,00	0,19	0,00
20	0,00	0,28	0,00
30	0,00	0,65	0,10
40	0,00	0,65	0,10
50	0,00	0,56	0,31
60	0,10	0,74	0,51
70	0,20	1,39	1,23
80	0,20	2,13	3,38
90	0,20	2,69	6,76

Tabela A6 – Dados obtidos para a cinética da remoção de cádmio em coluna de leito fixo

Argila de Pernambuco						
	<i>150 ppm</i>	<i>150 ppm</i>	<i>225 ppm</i>	<i>225ppm</i>	<i>300 ppm</i>	<i>300ppm</i>
	<i>5 ml/min</i>	<i>9 ml/min</i>	<i>7 ml/min</i>	<i>7ml/min</i>	<i>5 ml/min</i>	<i>9ml/min</i>
<i>Tempo</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>
5	0,30	0,11	0,11	0,11	0,03	0,06
10	0,17	0,09	0,15	0,04	0,11	0,64
15	0,10	0,06	0,10	0,10	0,09	2,62
20	0,09	0,04	0,11	0,25	0,12	9,15
30	0,02	0,09	0,77	2,67	0,53	27,46
40	0,03	0,36	2,43	5,07	8,54	57,54
50	0,03	1,49	9,19	10,67	18,16	86,30
60	0,03	7,79	18,38	19,20	24,56	112,46
70	0,06	11,12	31,09	32,00	38,45	126,84
80	0,11	17,80	40,82	45,07	54,47	158,22
90	0,24	27,81	52,98	58,31	77,96	169,99
100	0,63	36,71	80,02	68,27	87,58	184,38
110	1,67	45,60			108,94	189,61
120	4,25	50,05			117,48	198,76
130	6,38	68,96				
140	8,51	72,30				
150	11,70	80,09				
160	14,89					
170	23,40					
180	24,46					
190	28,72					
200	30,84					
210	37,23					
220	46,80					
230	51,05					
240	53,18					
250	53,18					

Tabela A7 – Dados obtidos para a cinética da remoção de cádmio em coluna de leito fixo

Argila de Pernambuco			
	200 ppm	250 ppm	400 ppm
	5 ml/min	7 ml/min	5 ml/min
<i>Tempo</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>	<i>Conc (ppm)</i>
5	0,00	0,00	0,25
10	0,00	0,17	0,17
15	0,00	0,25	0,34
20	0,00	0,50	0,84
30	0,00	0,67	8,23
40	0,00	0,67	13,58
50	0,00	1,01	26,93
60	0,03	3,53	65,06
70	0,04	8,15	94,53
80	0,07	9,04	133,81
90	0,10	10,89	181,68