

.+

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

**DESEMPENHO DE ARGILAS BENTONÍICAS NA REMOÇÃO DE
CÁTIONS DE CÁDMIO E COBRE EM COLUNAS DE LEITO FIXO**

AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO

**Campina Grande - PB
Fevereiro de 2007**

DESEMPENHO DE ARGILAS BENTONÍICAS NA REMOÇÃO DE CÁTIONS DE CÁDMIO E COBRE EM COLUNAS DE LEITO FIXO

AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO

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 em Engenharia Química.

Área de Concentração: **Operações e Processos**

Orientadoras: **Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)**

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

**Campina Grande - PB
Fevereiro de 2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A447d Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de
2007 Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo/ Ambrósio Florêncio de Almeida Neto. — Campina Grande, 2007.
92f.: il.

Inclui bibliografia.

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

Orientadores: Meiry Gláucia Freire Rodrigues e Meuris Gurgel Carlos da Silva.

1— Argila - Adsorção 2 — Argila Bentonítica 3— Leito Fixo – Processo I—
Título

CDU 666.32:531.743.54

**DESEMPENHO DE ARGILAS BENTONÍTIICAS NA REMOÇÃO DE
CÁTIONS DE CÁDMIO E COBRE EM COLUNAS DE LEITO FIXO**

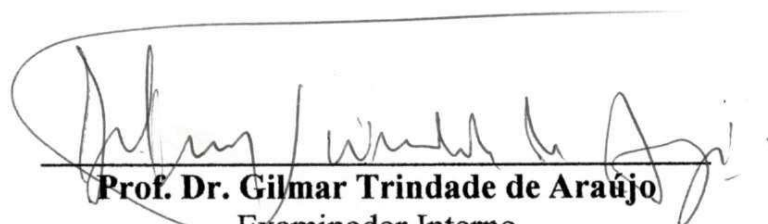
AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO

DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: 35 / 02 / 2007

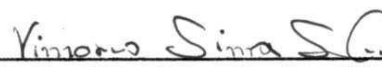
EXAMINADORES:



Prof. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
- Orientadora -



Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
- Examinador Interno -



Prof. Dr. Vimário Simões Silva
- Examinador Externo -

Dedico a Deus e à memória de meu pai José Florêncio de Almeida.

Agradecimentos

A Deus por sua infinita bondade.

À Prof^ª Dra. Meiry Gláucia pela orientação e apoio durante todos os dias de convívio.

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

À minha mãe que desde o começo da minha vida zela pelo meu bem.

À minhas tias Cleonice e Jandira com quem muito aprendi.

À minha avó Auta que sempre esteve ao meu lado.

À minha irmã Andréa que sempre contribuiu nas horas de dúvidas.

Ao meu tio Otoniel, durante esta longa caminhada desde a graduação.

À Marta Lígia que sempre esteve presente nos momentos mais difíceis.

À Candice, Gislayne, Rosane e Siumara pelo carinho e atenção que me dedicaram.

À Bianca Viana pelos conhecimentos práticos adquiridos e em geral a todos do LABNOV que me receberam de braços abertos.

A Jaiana, Carlo, Cristiane, Fernando, Mônica, Mirla, Regina, Sebastião e Alice 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 Carmel e Ianglio Márcio pelo acolhimento em Campinas.

À Waneide e Karinne pela amizade incondicional que me dedicaram.

À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química com quem tive a oportunidade de conviver e aprender.

À Maricé, que esteve sempre atenciosa e dedicada.

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

À Capes pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A adsorção tornou-se um processo de separação bastante atraente nos últimos tempos, principalmente após a descoberta de novos adsorventes. Mas para que se possa projetar e otimizar equipamentos de adsorção, é imprescindível a caracterização do adsorvente e o conhecimento da dinâmica de adsorção dos componentes em sistema experimental. Neste trabalho foi analisado a adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} , individualmente, de efluente sintético em coluna de leito fixo e tendo como adsorventes argilas bentoníticas (denominadas Bofe e Verde-Lodo), provenientes de Boa Vista – PB. Os métodos de caracterização utilizados foram Fluorescência de Raios-X (XRF), Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fisissorção de N_2 (método de BET). A coluna de leito fixo construída em acrílico possuía 13,3cm de altura e 1,4cm de diâmetro interno. Através da técnica de planejamento experimental com 3 pontos centrais foi possível um estudo mais abrangente dos fatores operacionais. Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, BET e GAB no ajuste dos dados de equilíbrio. De acordo com a caracterização, as argilas bentoníticas estudadas apresentaram composição química de acordo com a maioria das argilas deste grupo. A presença de água nos espaços interlamelares das argilas, foi confirmada por Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG). As curvas TG, das argilas Bofe e Verde-Lodo indicaram uma perda de massa de 12,15% e 14,3% respectivamente. A argila Bofe, calcinada a 500°C , apresentou área superficial $83,18\text{m}^2/\text{g}$, enquanto que a argila Verde-Lodo, calcinada a 500°C , apresentou uma área de $51,9\text{m}^2/\text{g}$. Mediante análise das curvas de ruptura obtidas em todos os sistemas de adsorção, a variável que mais influenciou foi a concentração inicial de alimentação. Os resultados finais dos planejamentos experimentais mostraram que: a adsorção de Cu^{2+} sobre a argila Bofe apresentou bom desempenho sob diâmetro de partícula 0,46mm e concentração inicial de Cu^{2+} 50ppm; a adsorção de Cd^{2+} sobre a argila Bofe apresentou bom desempenho sob diâmetro de partícula 0,65mm e concentração inicial de Cd^{2+} 100ppm; a adsorção de Cd^{2+} sobre a argila Verde-Lodo apresentou bom desempenho sob diâmetro de partícula 0,46mm, concentração inicial de Cu^{2+} 250ppm e vazão de 4mL/min. O Cu^{2+} não foi removido pela argila Verde-Lodo. Os dados de equilíbrio de adsorção do Cd^{2+} e Cu^{2+} sobre a argila Bofe foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir. Os dados de equilíbrio de adsorção do Cd^{2+} sobre a argila Verde-Lodo foram melhor ajustados pelo modelo de GAB. **Palavras Chave:** adsorção, argila bentonítica, leito fixo, remoção de metais

ABSTRACT

The adsorption became a separation process more attractive in the last times, mainly after the discovery of new adsorbents. In order to be possible to project and to optimize the adsorption equipments, it is indispensable the characterization of the adsorbent and the knowledge of the adsorption of the components dynamics in a experimental system. In this work it was analyzed the adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} cations, individually, from the synthetic effluent in fixed bed column and having the bentonite clays (be called Bofe and Verde Lodo ones), originating from the Boa Vista-PB town. The characterization methods that were used in the work are the following ones: X-ray Fluorescence (XRF), Differential Thermal Analysis (DTA), Thermogravimetry (TG), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Nitrogen Physisorption to determine the B. E. T. surface area of the samples. The fixed bed column that was built in acrylic had height of 13.3 cm and internal diameter of 1.4 cm. From the experimental projection technique with three central points it was possible to realize a more including study of the operational factors. Were utilized to adjust the balance data the following models: Langmuir, Freundlich, BET and GAB. In agreement with the characterization, the studied bentonite clays presented chemical composition in agreement with the most clays of their group. The presence of water in the interlamellar spaces of the clays, it was confirmed by DTA and TG. The Bofe and Verde-Lodo TG curves indicated a weight loss of 12.15 wt.% and 14.3 wt.% respectively. The Bofe clay, calcined at 500°C , presented surface area of $83.18\text{m}^2/\text{g}$, while the Verde-Lodo clay, which was calcined at 500°C , showed a surface area of $51.9\text{m}^2/\text{g}$. From the rupture curves obtained in all the adsorption systems, the incognita that most influences is the initial feeding concentration. The experimental projections last results showed that: the Cu^{2+} adsorption on the Bofe clay presented good performance under particle diameter of 0.46mm and Cu^{2+} initial concentration of 50ppm; the Cd^{2+} adsorption on the Bofe clay presented good performance under particle diameter of 0.65mm and Cd^{2+} initial concentration of 100ppm; the Cd^{2+} adsorption on the Verde-Lodo clay presented good performance under particle diameter of 0.46mm, Cu^{2+} initial concentration of 250ppm and flow of 4mL/min. The Verde-Lodo clay did not remove the Cu^{2+} cation. The adsorption balance data of the Cd^{2+} and Cu^{2+} cations on the Bofe clay were better adjusted through the Langmuir model. The adsorption balance data of the Cd^{2+} cation on the Verde-Lodo clay were better adjusted through the GAB model. **Key Words:** adsorption, bentonitic clay, fixed bed, metals removal

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	02
LISTA DE TABELAS.....	04
NOMENCLATURA.....	05
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	06
1.1 OBJETIVOS.....	07
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	09
2.1 METAIS PESADOS.....	09
2.1.1 Cádmiio.....	09
2.1.2 Cobre.....	11
2.2 ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA.....	12
2.2.1 Tipos de Adsorção.....	14
2.2.2 Isotermas de Adsorção.....	15
2.3 ARGILAS.....	20
2.3.1 Classificação.....	21
2.3.2 Propriedades.....	22
2.3.3 Argilas Esmectíticas.....	23
2.3.4 Bentonitas.....	24
2.4 REMOÇÃO DINÂMICA EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	27
2.4.1 Curva de Ruptura.....	29
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	32
3.1.1 Fluorescência de Raios-X.....	32
3.1.2 Análises Térmicas (DTA e TG).....	32
3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	33
3.1.4 Fisissorção de N ₂ (Método de BET).....	33
3.2 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	33
3.2.1 Pelletização e Tratamento Térmico das Argilas.....	34
3.2.2 Preparação do Efluente Sintético.....	34
3.2.3 Absorção Atômica.....	34

3.3 ANÁLISE DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM).....	35
3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	36
3.4.1 Planejamento Fatorial 2 ²	36
3.4.2 Planejamento Fatorial 2 ³	37
3.4.3 Metodologia de Superfície de Resposta.....	38
3.4.4 Significância Estatística da Regressão (Teste F).....	40
3.5 CÁLCULO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA COLUNA.....	40
3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	41
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS ARGILAS BOFE E VERDE-LODO.....	42
4.1.1 Composição Química.....	42
4.1.2 Análises Térmicas (DTA e TG).....	43
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	44
4.1.4 Fisissorção de N ₂ (Método de BET).....	46
4.1.5 Massa Específica.....	48
4.2 ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM) PARA ADSORÇÃO DE COBRE SOBRE A ARGILA BOFE.....	48
4.3 REMOÇÃO DO COBRE PELA ARGILA BOFE.....	49
4.3.1 Reprodutibilidade dos Dados Experimentais.....	49
4.3.2 Efeito da Concentração Inicial sobre as Curvas de Ruptura (Cobre sobre a Argila Bofe).....	50
4.3.3 Efeito do Diâmetro de Partícula do Adsorvente sobre as Curvas de Ruptura (Cobre sobre a Argila Bofe).....	51
4.3.4 Análise Estatística das Variáveis de Resposta.....	52
4.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO COBRE NA ARGILA BOFE.....	56
4.5 ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM) PARA ADSORÇÃO DE CÁDMIO SOBRE A ARGILA BOFE.....	58
4.6 REMOÇÃO DO CÁDMIO PELA ARGILA BOFE.....	59
4.6.1 Reprodutibilidade dos Dados Experimentais.....	59

4.6.2 Efeito da Concentração Inicial sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Bofe).....	60
4.6.3 Efeito do Diâmetro de Partícula do Adsorvente sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Bofe).....	61
4.6.4 Análise Estatística das Variáveis de Resposta.....	62
4.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO CÁDMIO NA ARGILA BOFE.....	62
4.8 AFINIDADE DA ARGILA BOFE.....	64
4.8 REMOÇÃO DO COBRE PELA ARGILA VERDE-LODO.....	64
4.9 REMOÇÃO DO CÁDMIO PELA ARGILA VERDE-LODO.....	64
4.9.1 Reprodutibilidade dos Dados Experimentais.....	65
4.9.2 Efeito do Diâmetro de Partícula do Adsorvente sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Verde-Lodo).....	65
4.9.3 Efeito da Concentração Inicial sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Verde-Lodo).....	67
4.9.4 Efeito da Vazão de Operação sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Verde-Lodo).....	67
4.9.5 Análise Estatística das Variáveis de Resposta.....	68
4.10 TENDÊNCIA DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO CÁDMIO SOBRE A ARGILA VERDE-LODO.....	72
4.11 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	76
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
ANEXOS.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – a) Representação das forças atuantes sobre as partículas de um sólido; b) Interação entre as moléculas de um fluido e a superfície sólida; (CARDOSO, 1987).....	13
Figura 2.2 – Tipos de isotermas, (McCABE <i>et al.</i> , 2000).....	15
Figura 2.3 – Os cinco tipos de isotermas de adsorção segundo Brunauer, (RUTHVEN, 1984).....	17
Figura 2.4 – 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; (GOMES, 1988).....	21
Figura 2.5 – Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros. (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). (ABREU, 1997).....	22
Figura 2.6 – Estrutura cristalina da bentonita, (RODRIGUES-FRANCO modificada por JOSÉ, 2001).....	25
Figura 2.7 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo, (BARROS <i>et al.</i> , 2001).....	30
Figura 2.8 – Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla.....	31
Figura 3.1 – Esquema da coluna de leito fixo.....	33
Figura 4.1 – Curvas de DTA e TG da argila Bofe.....	43
Figura 4.2 – Curvas de DTA e TG da argila Verde-Lodo.....	44
Figura 4.3 – Micrografias da argila Bofe com ampliação de (a) 50X, (b) 500X.....	45
Figura 4.4 – Micrografias da argila Verde-Lodo com ampliação de (a) 50X, (b) 500X.....	45
Figura 4.5 – Espectroscopias por energia dispersiva das argilas (a) Bofe e (b) Verde-Lodo..	46
Figura 4.6 – Isotermas de fisissorção de N ₂ da argila Bofe calcinada e <i>in natura</i>	47
Figura 4.7 – Isotermas de fisissorção de N ₂ da argila Verde-Lodo calcinada e <i>in natura</i>	47
Figura 4.8 – Curvas de ruptura para o sistema Cu ²⁺ /argila Bofe em diferentes vazões e 150ppm de cobre em solução.....	48
Figura 4.9 – Reprodutibilidade das curvas de ruptura.....	50
Figura 4.10 – Efeito da concentração inicial de Cu ²⁺ para adsorção sobre a argila Bofe com diâmetro de partícula (A) 0,46mm e (B) 0,855mm.....	51
Figura 4.11 – Efeito do diâmetro de partícula do adsorvente para adsorção do Cu ²⁺ sobre a argila Bofe nas concentrações de (A) 50ppm e (B) 150ppm.....	51
Figura 4.12 – Diagrama de Pareto dos efeitos de quantidade útil adsorvida de cobre pela argila Bofe.....	53

Figura 4.13 – Relação entre as respostas de q_u previstas pelo modelo e observadas no processo de adsorção de cobre pela a argila Bofe.....	54
Figura 4.14 – Superfície de resposta da capacidade útil de remoção do sistema em função do diâmetro médio de partícula e concentração de Cu^{2+}	54
Figura 4.15 – Diagrama de Pareto dos efeitos de porcentagem total de remoção do cobre pela argila Bofe.....	55
Figura 4.16 – Regressão não-linear da isoterma de adsorção de cobre sobre a argila Bofe. (A) Modelo de Langmuir. (B) Modelo de Freundlich.....	57
Figura 4.17 – Curvas de ruptura para o sistema Cd^{2+} /argila Bofe em diferentes vazões e 150ppm de cádmio em solução.....	58
Figura 4.18 – Reprodutibilidade das curvas de ruptura.....	60
Figura 4.19 – Efeito da concentração inicial de Cd^{2+} para adsorção sobre a argila Bofe com diâmetro de partícula (A) 0,46mm e (B) 0,855mm.....	60
Figura 4.20 – Efeito do diâmetro de partícula do adsorvente para adsorção do Cd^{2+} sobre a argila Bofe nas concentrações de (A) 50ppm e (B) 150ppm.....	61
Figura 4.21 – Regressão não-linear da isoterma de adsorção de cádmio sobre a argila Bofe. (A) Modelo de Langmuir. (B) Modelo de Freundlich.....	63
Figura 4.22 – Reprodutibilidade das curvas de ruptura.....	65
Figura 4.23 – Efeito do diâmetro de partícula do adsorvente para adsorção do Cd^{2+} sobre a argila Verde-Lodo nas concentrações e vazões de: (A) 50ppm e 4mL/min; (B) 150ppm e 4mL/min; (C) 50ppm e 6mL/min; (D) 150ppm e 6mL/min.....	66
Figura 4.24 – Efeito da concentração inicial de Cd^{2+} para adsorção sobre a argila Verde-Lodo com vazão (A) 4mL/min e (B) 6mL/min.....	67
Figura 4.25 – Efeito da vazão de operação para adsorção sobre a argila Verde-Lodo com concentração inicial de cádmio em solução (A) 50ppm e (B) 250ppm.....	68
Figura 4.26 – Diagrama de Pareto dos efeitos de quantidade útil adsorvida de cádmio pela argila Verde-Lodo.....	69
Figura 4.27 – Diagrama de Pareto dos efeitos de quantidade total de remoção do cádmio pela argila Verde-Lodo.....	70
Figura 4.28 – Relação entre as respostas de q_u previstas pelo modelo e observadas no processo de adsorção de cobre pela a argila Bofe.....	71
Figura 4.29 – Superfícies de resposta da quantidade total de remoção do sistema em função das variáveis de entrada.....	72
Figura 4.30 – Regressão não-linear da tendência de isoterma de adsorção de cádmio sobre a argila Verde-Lodo utilizando o modelo de GAB.....	73
Figura A1 – Resultado do teste de precipitação dos metais, (Kleinübing, 2006).....	86
Figura A2 – Regressão não-linear da tendência de isoterma de adsorção de cádmio sobre a argila Verde-Lodo utilizando os modelos de (A) Langmuir, (B) Freundlich e (C) BET.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2	37
Tabela 3.2 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^3	38
Tabela 3.3 – Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo linear nos parâmetros pelo método dos mínimos quadrados.....	39
Tabela 4.1 – Constituintes químicos das argilas Bofe e Verde-Lodo obtidos através da fluorescência de raios-X.....	42
Tabela 4.2 – Área superficial das amostras pelo método BET.....	46
Tabela 4.3 – Volume de microporos das amostras.....	47
Tabela 4.4 – Massa específica das amostras.....	48
Tabela 4.5 – Valores da ZTM para adsorção de cobre sobre a argila Bofe.....	49
Tabela 4.6 – Matriz do planejamento fatorial 2^2	52
Tabela 4.7 – Resultados obtidos de quantidade total adsorvida de cobre pela argila Bofe.....	57
Tabela 4.8 – Parâmetros obtidos pela regressão não-linear das equações de Langmuir e Freundlich.....	58
Tabela 4.9 – Valores da ZTM para adsorção de cobre sobre a argila Bofe.....	59
Tabela 4.10 – Matriz do planejamento fatorial 2^2	62
Tabela 4.11 – Resultados obtidos de quantidade total adsorvida de cádmio pela argila Bofe.....	63
Tabela 4.12 – Parâmetros obtidos pela regressão não-linear das equações de Langmuir e Freundlich.....	63
Tabela 4.13 – Matriz do planejamento fatorial 2^3	68
Tabela 4.14 – Resultados de quantidade total adsorvida de cádmio pela argila Verde-Lodo.....	73
Tabela 4.15 – Parâmetros obtidos pela regressão não-linear da equação de GAB.....	74
Tabela A1 – Dados obtidos do estudo de vazão para remoção de cobre pela argila Bofe.....	86
Tabela A2 – Dados da remoção de cobre pela argila Bofe no planejamento experimental 2^2	87
Tabela A3 – Dados da remoção de cobre pela argila Bofe referentes ao ponto central.....	87
Tabela A4 – Dados obtidos do estudo de vazão para remoção de cádmio pela argila Bofe.....	88
Tabela A5 – Dados da remoção de cádmio pela argila Bofe no planejamento experimental 2^2	89
Tabela A6 – Dados da remoção de cádmio pela argila Bofe referentes ao ponto central.....	90
Tabela A7 – Dados da remoção de cádmio pela argila Verde-Lodo – Parte I.....	90
Tabela A8 – Dados da remoção de cádmio pela argila Verde-Lodo – Parte II.....	91
Tabela A9 – Dados da remoção de cádmio pela argila Verde-Lodo referentes ao ponto central.....	91

NOMENCLATURA

b - constante da isoterma de Langmuir ou GAB, relacionada a energia de adsorção [L/mg]

C_0 - concentração inicial de metal na fase líquida [mg de metal/volume de solução (ppm)]

C_b - concentração no ponto de ruptura [ppm]

C_e - concentração de metal na fase fluida não adsorvida em equilíbrio com a fase sólida [ppm]

$C/z=L$ - concentração do metal em solução na saída da coluna [ppm]

H_t - altura total da coluna [cm]

H_u - altura útil da coluna [cm]

k - constante relacionada à capacidade do adsorvente

K - constante relacionada com a energia nas várias camadas

m - massa seca de argila [g]

MQ_R - média quadrática devido à regressão

MQ_r - média quadrática residual

n - número total de observações

n - constante relacionada à intensidade de adsorção

p - número de parâmetros do modelo

q - quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente [mg de metal/g de adsorvente]

q_m - quantidade máxima de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa de adsorção [mg de metal/g de adsorvente]

q_u - quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente até o ponto de ruptura

SQ_R - soma quadrática devido à regressão

SQ_r - soma quadrática residual

SQ_T - soma quadrática em torno da média ou total

t - tempo de remoção total [min]

t_b - tempo até o ponto de ruptura [min]

t_u - tempo útil de remoção do metal [min]

t_i - tempo de saturação [min]

V - vazão volumétrica da solução [mL/min]

τ - tempo adimensional t_u/t_i

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os metais pesados presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses microorganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. Com isso ocorre um aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização (FELLENBERG, 1980). Por estes motivos é muito importante a utilização de processos para reduzir ou eliminar metais como antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, níquel, selênio, prata, zinco, e outros, presentes em efluentes industriais.

A remoção dos metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos, tais como precipitação por via química (METCALF e EDDY, 1991), osmose reversa (METCALF e EDDY, 1991), adsorção em carvão ativado ou alumina (OLIVEIRA *et al.*, 1992), etc.

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimulam as pesquisas nesta área, visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos. Dentre os vários processos existentes, o da adsorção apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados presentes em baixas concentrações. Com isto, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar adsorventes naturais, como por exemplo, as argilas, as quais apresentam baixo custo e alta disponibilidade (OLIVEIRA *et al.*, 1992).

As argilas esmectíticas caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca catiônica e também por apresentarem uma intensa expansão quando estão em suspensão. São materiais importantes para as indústrias, porque são encontrados em abundância na natureza e, portanto, tem um baixo custo (SOUZA SANTOS, 1992). No conceito moderno, consideram-

se as argilas como compostas essencialmente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de um certo grupo de substâncias denominadas argilominerais (BEKKUN *et al.*, 1991), que são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura peculiar dos argilominerais que geram uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos (SOUZA SANTOS, 1992).

Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes, não somente das argilas como dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também muito estudadas (LUNA e SCHUCHARDT, 1999). Diversas argilas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de troca para vários metais pesados e, por esta razão, estão sendo estudadas para remoção dos mesmos de efluentes industriais e para recuperação de preciosos e/ou semipreciosos (PRADAS *et al.*, 1994, VIRAGHAVAN e KAPOOR, 1994). Através do processo de adsorção, a argila bentonítica, apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados presentes em baixas concentrações (ABREU, 1973). Todavia, os minerais argilosos, devido à dimensão pequena dos seus cristais aliada à variabilidade das suas formas e ordem-desordem estrutural, requerem para a respectiva função como adsorvente a sua identificação, caracterização e quantificação (GOMES, 1988).

1.1 OBJETIVOS

As últimas pesquisas desenvolvidas com as argilas bentoníticas do Brasil são com as argilas do município de Boa Vista - PB, por serem as mais utilizadas nas indústrias beneficiadoras e onde estas se apresentam em maior abundância (VIEIRA COELHO e SOUZA SANTOS, 1988). Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo de remoção de cádmio e cobre individualmente, tendo como sólidos adsorventes duas argilas bentoníticas da Paraíba (argilas Bofe e Verde-Lodo), em um sistema de leito fixo.

Este objetivo geral encontra-se dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Estudo da zona de transferência de massa para determinar a vazão de operação do sistema de leito fixo.

- Avaliação dos efeitos da concentração inicial de metal em solução e diâmetro médio de partícula do adsorvente sobre a cinética de remoção.
- Avaliação do potencial de remoção dos metais cádmio e cobre, utilizando a técnica de planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais, pelas argilas isoladamente.
- Estudo cinético e de equilíbrio da adsorção dos metais individualmente sobre cada argila, em sistema de leito fixo.
- Ajuste dos dados experimentais aos modelos de equilíbrio de adsorção de cada metal sobre cada argila.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METAIS PESADOS

Os metais pesados são elementos químicos que possuem peso específico superior a 5g/cm^3 e são geralmente associados com envenenamentos (ALLOWAY, 1990). Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, causando várias doenças e desordens (BAILEY *et al.*, 1999).

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 à 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 (FELLENBERG, 1980).

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 e câncer. A natureza química de muitos metais, e espécies metálicas adicionais permitem movimentos de transferência levando a embriotoxicidade e a teratogenicidade (FELLENBERG, 1980).

2.1.1 Cádmi

O uso de cádmio na indústria tem sido significativo somente neste século, diferentemente dos metais chumbo e cobre que vêm sendo utilizados a séculos, sendo que mais da metade da quantidade de cádmio foi produzida nos últimos 20 anos (ALLOWAY, 1990).

O cádmio é usado em grande variedade de processos, como na produção de pneus e plásticos que em geral consomem 20% de metal; banhos eletrolíticos, 5%; pigmentos na indústria de tintas, 25%; produção de ligas e condutores, 15% e fabricação de baterias, 35% (HOMEM, 2001).

As principais vias de exposição ao cádmio são os alimentos, a água para o consumo humano, ar, cigarros e exposição industrial. Se ingerido, o cádmio pode causar disfunções renais, hipertensão, lesões no fígado e danos ao trato respiratório. Se inalado, pode causar, além das enfermidades citadas, fibroses e edemas na faringe.

A Legislação Brasileira, através da resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para emissão de cádmio em efluentes o valor de 0,2 mg/L.

Petroni *et al.* (2000), estudaram a remoção de cádmio em turfa, obtendo cerca de 99% de remoção para este metal isolado. 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 2,5mmol/L de ambos os metais.

Os fatos mencionados acima mostram claramente que os resultados dos trabalhos anteriores sobre a remoção dos cátions Cd^{2+} variam com o adsorvente utilizado e necessitam de investigações mais precisas sobre a adsorção Cd^{2+} .

2.1.2 Cobre

O cobre possui propriedades como, maleabilidade, ductilidade, condutividade e resistência à corrosão, que lhe confere caráter universal em diversas aplicações, como, na indústria automobilística, construção civil e em equipamentos elétricos, sendo que este último é responsável pelo consumo de mais de 50% de todo o metal utilizado na indústria. Nesta categoria deve-se incluir transformadores, geradores, equipamentos eletrônicos e de transmissão de energia (HOMEM, 2001).

O cobre é um elemento essencial usado em processos de formação do sangue e utilização do ferro, com um requerimento humano diário de 0,03mg/Kg para adultos (ALLOWAY, 1990). Para os seres humanos é um dos metais menos tóxicos, podendo ser considerado não tóxico em diversas situações de exposição, isso se explica devido seu caráter anfôtero. Em caso de toxicidade aguda, o cobre pode se alojar no cérebro, fígado, estômago e urina, os sintomas são úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais.

Para os peixes o cobre é o elemento mais tóxico depois do mercúrio, sendo que para os de água salgada esta toxicidade é amenizada devido à alta capacidade de complexação deste meio (HOMEM, 2001).

A legislação Brasileira, através da resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para emissão de cobre dissolvido em efluentes o valor de 1,0 mg/L.

A adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} de soluções aquosas foi investigada por Sousa *et al.* (2001), utilizando Alumina AL-55. Observou-se que o Cu^{2+} foi mais adsorvido que o Cd^{2+} e o Ni^{2+} . Em sistemas onde há a presença dos cátions Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , a adsorção dos cátions Cd^{2+} e Ni^{2+} foram reduzidas significativamente, quando comparada com o processo de adsorção realizada em soluções contendo um único cátion.

Lagaly (1994) estudou a capacidade de remoção de Cu^{2+} de uma solução onde este metal foi misturado com o íon Mn^{2+} , por diferentes argilas. Foi observado que a preferência da argila pelo íons Cu^{2+} diminuiu com o aumento da fração molar dos íons Cu^{2+} na solução.

Silva *et al.* (1999) estudaram a influência do ânion na remoção do íon Cu^{2+} pela argila brasileira F-II. Os resultados indicaram que, para soluções diluídas (6 ppm), os ânions não influenciaram no processo, visto que o cátion deve estar totalmente dissociado na solução aquosa, podendo ser trocado com facilidade pelos cátions interlamelares da argila.

A influência da área superficial na remoção de íons Cu^{2+} de soluções sintéticas foi reportada por Silva *et al.* (1997) utilizando duas argilas brasileiras, F-I e F-II, com áreas específicas distintas. Foi observado que a argila F-II, de maior área específica, removeu bem mais íons Cu^{2+} do que a argila F-I.

Foi pouco reportada, nos trabalhos envolvendo argilominerais, a remoção de Cu^{2+} em sistemas de leito fixo. Este fato demonstra a necessidade de se pesquisar argilas na remoção de Cu^{2+} em colunas de adsorção.

2.2 ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido a presença de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Os sólidos e líquidos são também chamados estados agregados da matéria. Nesses sistemas, as partículas das superfícies ou as interfaces com outros sistemas estão submetidas a forças diferentes das forças que partículas que estão no interior. As partículas do interior, como ilustra a Figura 2.1a, são submetidas a forças em todas as direções dando uma força resultante nula, já as da superfície possuem uma força resultante dirigida para o interior, como mostra a Figura 2.1a. O que impede que as partículas da superfície sejam puxadas para o

interior é o fato de a interação com as forças subjacentes serem maior que a força resultante, isso faz com que as partículas da superfície apresentem um excesso de energia chamada de energia superficial. É essa a energia responsável pela tensão superficial dos líquidos.

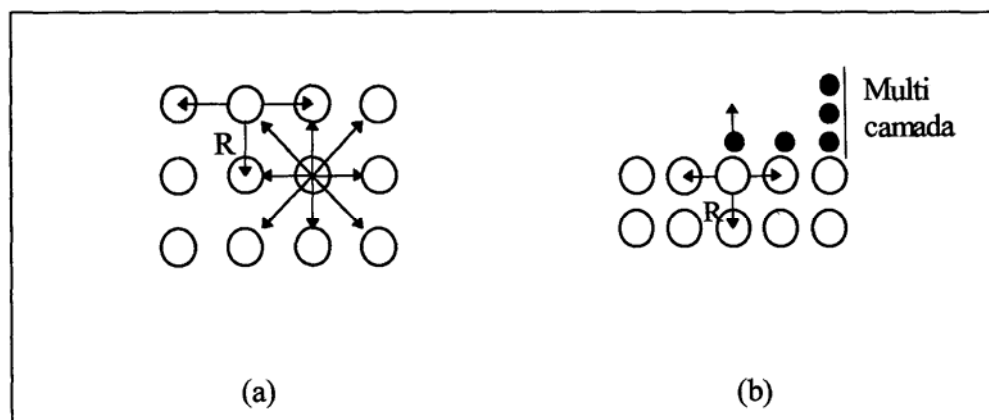


Figura 2.1 – a) Representação das forças atuantes sobre as partículas de um sólido; b) Interação entre as moléculas de um fluido e a superfície sólida; (CARDOSO, 1987).

Assim, quando moléculas de um fluido entram em contato com a superfície de um sólido e nela se depositam espontaneamente (Figura 2.1b), ocorre o fenômeno físico conhecido como adsorção. Embora o mecanismo que explique esta concentração de moléculas sobre um sólido não esteja perfeitamente elucidado, sabe-se que ele resulta da ocorrência de forças não balanceadas na superfície do sólido, do tipo das descritas por van der Waals, que retém determinadas espécies químicas por um tempo finito. É um fenômeno exotérmico, espontâneo e que, portanto, ocorre com uma diminuição da energia livre do sistema (RUTHVEN, 1984).

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 (RUTHVEN, 1984).

Visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, só os sólidos que contenham grandes porções de superfície interna é que tem probabilidades de serem úteis como adsorventes. Mesmo quando um sólido está finamente dividido a sua superfície externa é pequena

comparada com as áreas totais que se encontram nos adsorventes comerciais (RUTHVEN, 1984).

A estrutura do sólido pode limitar de tal modo o número de moléculas que podem ser admitidas num só poro que é difícil pensar em qualquer fase adsorvida distinta. Os espaços nesse caso são apenas lacunas numa rede cristalina, e a parte íntima do processo é mais afim da absorção. Em troca iônica, por exemplo, troca-se um íon numa fase líquida por uma resina sólida à idéia clássica de adsorção, pelo que é necessário um termo mais apropriado. Em 1909 McBain usou o termo adsorção para descrever a transferência de moléculas entre sólido e fluido. Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado por dessorção simultânea de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como troca iônica (DABROWSKI, 2001).

2.2.1 Tipos de Adsorção

O fenômeno da adsorção envolve dois tipos de interações: quimissorção e fisissorção. O termo adsorção é utilizado para descrever adsorção física ou fisissorção, adsorção química ou quimissorção, troca iônica. Esta terminologia está de acordo com a prática corrente de engenharia.

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. Ocorre a baixas temperaturas com possibilidade de formação de multicamada de moléculas na fase adsorvida. Por serem interações de fraca intensidade, a fisissorção é um processo reversível. Em decorrência das altas capacidades de retenção alcançadas com a multicamada e a facilidade de recuperação do adsorvente, a fisissorção é empregada na maioria dos processos de separação e purificação por adsorção (RUTHVEN, 1984).

Na fisissorção o calor de adsorção é da ordem de grandeza de 2 à 6 Kcal/mol, já na quimissorção o calor de adsorção é mais elevado, da ordem de grandeza de reações químicas. Além das diferenças entre a magnitude do calor de adsorção para os dois casos, há um outro aspecto relevante que está relacionado à velocidade de adsorção. A adsorção física por não ser

ativada é muito rápida, praticamente instantânea, enquanto a química por ser ativada, pode demorar dias ou semanas para alcançar o equilíbrio (RUTHVEN, 1984).

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).

2.2.2 Isotermas de Adsorção

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 2.2 é uma característica de um processo de adsorção.

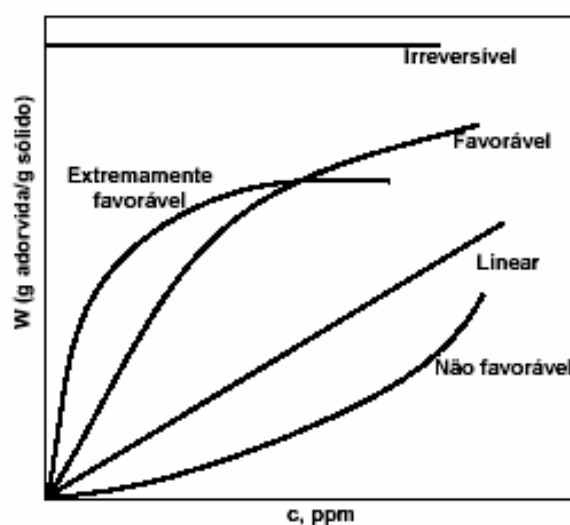


Figura 2.2 – Tipos de isotermas, (McCABE *et al.*, 2000).

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 (McCABE *et al.*, 2000).

Para a isoterma linear da Figura 2.2, 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 (McCABE *et al.*, 2000).

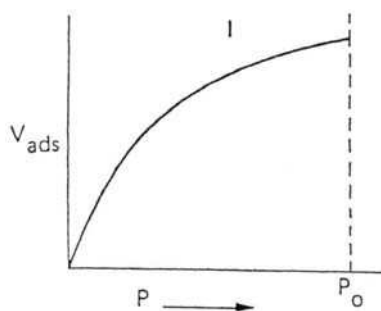
Para as isotermas que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato. Para baixas concentrações, não são satisfatórias, ao longo do leito, observa-se zona de transferência de massa muito grande (McCABE *et al.*, 2000).

A isoterma que apresenta um comportamento constante independente da concentração é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção (McCABE *et al.*, 2000).

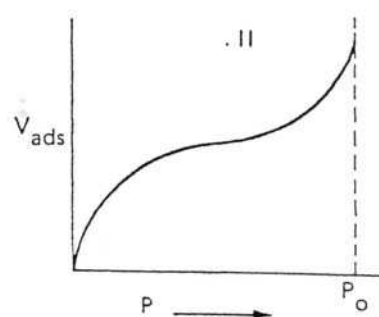
As isotermas podem ser representadas por modelos na forma de equações simples que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida, destacando-se os modelos de Freundlich e de Langmuir como os mais representativos na maioria dos processos.

2.2.2.1 Classificação das Isotermas de Adsorção

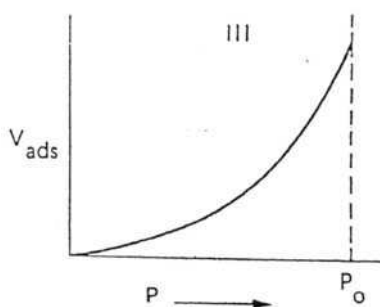
Em 1940, foi proposta uma classificação de isotermas conhecidas, a qual consistia em cinco formas apresentadas na Figura 2.3, apenas os sistemas gás-sólido proporcionam exemplos de todas as formas e nem todas ocorrem freqüentemente. Não é possível prever a forma de uma isoterma para um dado sistema, mas verificou-se que algumas estão muitas vezes associadas com propriedades especiais do adsorvente.



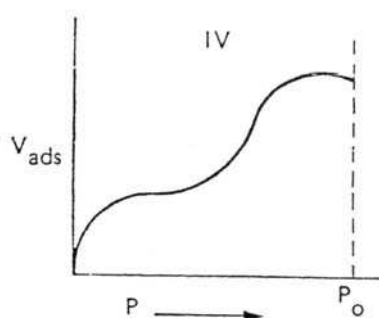
ISOTERMAS DO TIPO I - Ocorrem quando a adsorção é limitada a uma ou, na pior das hipóteses, a poucas camadas moleculares. São geralmente obtidas por adsorção química. Adsorção física, que produz as isotermas do tipo I, indica que os poros são microporos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.



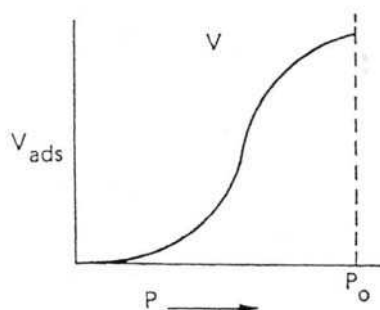
ISOTERMAS DO TIPO II - São encontradas quando a adsorção ocorre em pós não-porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.



ISOTERMAS DO TIPO III - São caracterizadas principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.



ISOTERMAS DO TIPO IV - Ocorrem com adsorventes porosos com diâmetro de poros entre 15 e 1000 angströms. A inclinação (a menores valores de P/P_0) corresponde também à cobertura de uma monocamada. A segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar.



ISOTERMAS DO TIPO V - Resultam quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas **que produzem** o mesmo joelho que nas isotermas de tipo IV.

Figura 2.3 – Os cinco tipos de isotermas de adsorção segundo Brunauer, (CIOLA, 1981).

2.2.2.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar sorção química, sem sítios distintos de adsorção, de gases e vapores em sólidos.

Uma das características da isoterma de Langmuir é presumir a formação de uma monocamada e assumir uma aproximação da quantidade limite de adsorção.

Esta teoria assume as seguintes hipóteses:

- O sólido adsorvente possui um número definido de sítios disponíveis para a adsorção de determinadas espécies;
- Todos os sítios possuem o mesmo nível de atividade;
- A adsorção em um sítio não influencia os sítios vizinhos;
- Cada sítio pode ser ocupado por somente um molécula da espécie a ser adsorvida, a adsorção é limitada a uma monocamada.

Para casos em que a adsorção ocorre em fase líquida, a equação que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 2.1.

$$q = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Sendo: q - quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente, mg de metal/g de adsorvente;

q_m - quantidade máxima de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa de adsorção, mg de metal/g de adsorvente;

b - constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção, L/mg;

C_e - concentração de metal na fase líquida não adsorvida em equilíbrio com a fase sólida, mg de metal/volume de solução.

Os parâmetros b e q_m são constantes que apresentam significado físico. O parâmetro b representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Altos valores de b indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro q_m representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente. Assim ambos os parâmetros refletem adequadamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. Apesar de todas as limitações, o modelo de Langmuir tem sido muito utilizado nos estudos de adsorção devido a sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção.

Verifica-se também, 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 um íon, há uma diminuição ou aumento da probabilidade de que o íon seguinte possa interagir com um sítio vizinho.

A teoria clássica de Langmuir para adsorção é frequentemente aplicada para o tratamento qualitativo de adsorção. No entanto, tal aplicação é inapropriada dada a grande diferença no mecanismo de adsorção envolvendo íons. Essas diferenças resultam principalmente de dois fatores:

- Existência de múltiplos sítios de ligação em argilas, o que resulta frequentemente em adsorção irreversível.
- Natureza heterogênea da maioria das superfícies sólidas, ou seja, ocorrência simultânea de cargas positivas, cargas negativas ou até mesmo regiões hidrofóbicas (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

2.2.2.3 Isoterma de Freundlich

A teoria de Freundlich foi desenvolvida com o objetivo de suprir a limitação da equação de Langmuir por assumir que a adsorção em um ponto da superfície do sólido adsorvente não influencia na adsorção do ponto (sítio) vizinho e que cada sítio pode reter somente uma molécula do adsorbato.

É representado por uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, este modelo não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncava ao eixo da concentração.

O primeiro modelo empírico foi desenvolvido por Freundlich em 1926. A sua forma é dada pela Equação 2.2.

$$q = (kC_e)^n \quad (2.2)$$

Sendo: k – constante relacionada à capacidade do adsorvente;

n – constante relacionada à intensidade de adsorção.

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

2.2.2.4 A isoterma de BET (Brunauer, Emmet e Teller)

O modelo de BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir. A isoterma de BET é expressa pela Equação 2.3 (RUTHVEN, 1984):

$$q = \frac{q_m k C_e}{(1 - C_e)(1 + C_e(k - 1))} \quad (2.3)$$

Em que q e q_m têm o mesmo significado que a de Langmuir, k está relacionada com a saturação em todas as camadas e C_e é a concentração de metal na fase líquida não adsorvida em equilíbrio com a fase sólida. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S”.

2.2.2.5 A isoterma de GAB (Guggenhein, Anderson e De Bôer)

O modelo de GAB inclui, ao modelo de BET, o fator que corresponde às propriedades das multicamadas com respeito ao volume do fluido. Cada camada adsorve de acordo com um nível de energia, que diminui ao longo das camadas. A isoterma de GAB é expressa pela Equação 2.4 (PARK *et al.*, 2001).

$$q = \frac{q_m b K C_e}{(1 - K C_e)(1 - K C_e + b K C_e)} \quad (2.4)$$

Em que q e q_m têm o mesmo significado que a de Langmuir, b está relacionada com a saturação na monocamada, K esta relacionada com a energia nas várias camadas e C_e é a concentração de metal na fase líquida não adsorvida em equilíbrio com a fase sólida. As isotermas de GAB também são caracterizadas pela forma de “S”.

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. Há variação considerável na terminologia das argilas e argilominerais nos diversos setores científicos e tecnológicos que se utilizam deste material (SOUZA SANTOS, 1992).

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 (SOUZA SANTOS, 1992).

Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais (SOUZA SANTOS, 1992).

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, 1992):

- 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 3meq e 150meq por 100g de argila.

2.3.1 Classificação

As camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraedros ou octaedros. Na folha de tetraedros, Figura 2.4b, o cátion dominante é o Si^{4+} , mas o Al^{3+} o substitui freqüentemente e o Fe^{3+} ocasionalmente.

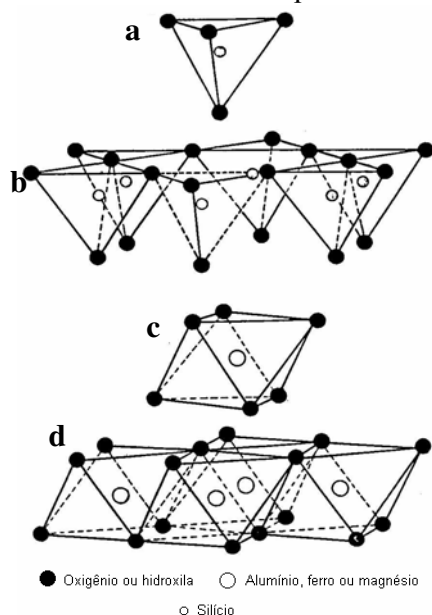


Figura 2.4 – a. Tetraedro de SiO_4 ; b. folha de tetraedros (os tetraedros de SiO_4 associam-se em arranjos hexagonais); c. octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; d. folha de octaedros; (GOMES, 1988).

A folha de octaedros, Figura 2.4d, 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).

O Comitê Internacional para o Estudo de Argilas (SOUZA SANTOS, 1992) 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 2.5), 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, 1992).

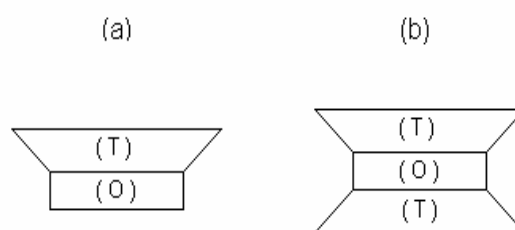


Figura 2.5 – Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros. (a) camada tipo 1:1 – agrupamento de 1 folha de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O). (b) camada tipo 2:1 – agrupamento de 2 folhas de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros (O). (ABREU, 1997).

2.3.2 Propriedades

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 eletrocinético, viscosidade de suspensões, plasticidade e outras. Essas diferenças levam a 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.

2.3.3 Argilas esmectíticas

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 as zeólitas naturais (BETEJTIN, 1977).

As argilas esmectíticas são policatiônicas no seu estado natural. 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 esmectitas varia de 180 a 150meq/100g de argila (SOUZA SANTOS, 1992).

A área específica é definida como a área da superfície das partículas por unidade de massa. A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da área específica do reagente sólido. A área específica é avaliada normalmente através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção na temperatura do N_2 líquido (método de BET-Brunauer, Emmett e Teller).

Segundo Souza Santos (1992), 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 preponderantemente cálcicas, isto é, não contém nenhum cátion interlamelar ou contém cálcio como cátion interlamelar preponderante.

As argilas que expandem, são caracterizadas por sua propriedade específica de expandir até vinte vezes o volume da argila seca, quando imersas em água (SOUZA SANTOS, 1992). 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).

As argilas que não expandem, podem ter a composição mineralógica das argilas que expandem, diferindo nos cátions trocáveis (SOUZA SANTOS, 1992), predominantemente Ca^{2+} e Mg^{2+} , e ainda por não evidenciar tixotropia. Embora haja usos que são comuns a ambos os tipos de argilas, 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 esmectitas produzem argilas ativadas, que são utilizadas no descoramento ou branqueamento de óleos e gorduras minerais, vegetais e animais (SOUZA SANTOS, 1992).

A troca do sódio por cálcio ou magnésio em uma argila 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).

2.3.4 Bentonitas

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 esmectítica 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.

O nome bentonita foi dado em função do depósito descoberto em folhelhos argilosos do Fort Benton, Wyoming (EUA), onde essa argila foi pela primeira vez caracterizada como um tipo especial (SOUZA SANTOS, 1992). Apresentam aspecto de cera, podem ser cortadas em finas fatias; molhadas adquirem uma untuosidade semelhante à do sabão molhado (ABREU, 1973). São argilas de granulação muito fina, compostas por minerais do grupo das esmectitas (Souza Santos, 1992), 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 2.6 mostra a estrutura cristalina dos argilominerais esmectíticos, constituintes essenciais das bentonitas.

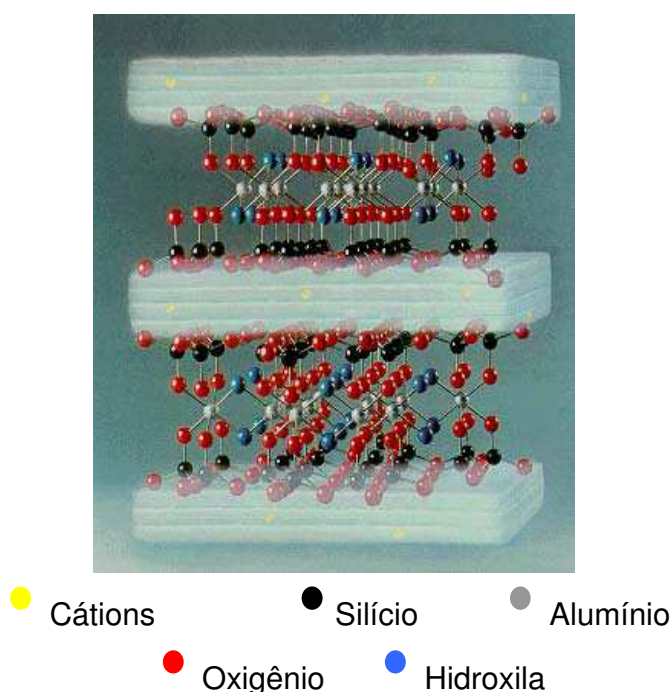


Figura 2.6 – Estrutura cristalina da bentonita, (RODRIGUES-FRANCO modificada por JOSÉ, 2001).

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, 1992).

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).

Esses sorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial, tais como altas capacidades de sorção, abundância e baixo custo (BAILEY *et al.*, 1999; COSTA *et al.*, 1999; REED *et al.*, 1997; SCHNEIDER e RUBIO, 1999). Desta forma, trabalhos envolvendo o estudo da adsorção de metais pesados, pelas argilas bentoníticas, foram desenvolvidos nos últimos anos.

Hu e Xia (2006) estudaram o efeito antibactericida da Na-montmorilonita modificada pela adsorção de cobre. Segundo os autores foi observado uma porcentagem de redução, da colônia de bactérias *Escherichia coli* K₈₈, de 92,6%.

Dal Bosco *et al.* (2006) estudaram o desempenho de duas argilas brasileiras na remoção de cádmio e manganês. Os resultados mostraram uma adsorção rápida durando em média 5 minutos e atingindo o equilíbrio em 60 minutos. Abollino *et al.* (2003) observaram que uma Na-montmorilonita adsorve Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ou Zn mesmo na presença de substâncias orgânicas (ligantes).

Tahir e Rauf (2003) estudaram a influência da temperatura na adsorção de Ni²⁺ sobre uma bentonita comercial. De acordo com os autores a espontaneidade do processo aumenta com um certo aumento de temperatura.

Segundo Kaya e Ören (2005) o enriquecimento de sódio de uma bentonita natural aumentou a capacidade de adsorção de zinco deste material. Argilas bentoníticas ativadas termicamente, foram utilizadas por Nassem e Tahir (2001) na adsorção de chumbo em solução. O processo atingiu um máximo de eficiência de 96% de remoção de Pb²⁺.

Já foram recentemente realizados no Laboratório de Novos Materiais pesquisas sobre a caracterização da argila Chocolate utilizada na remoção de Pb²⁺ (RODRIGUES *et al.*, 2004).

É interessante continuar pesquisas semelhantes sobre a caracterização de outros tipos de argilas (argilas Bofe e Verde-Lodo), bem como sua utilização na adsorção de cátions de outros metais pesados, o cobre (Cu^{2+}) e o cádmio (Cd^{2+}) em efluentes sintéticos.

2.4 REMOÇÃO DINÂMICA DE METAIS PESADOS EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Existem numerosos processos industrialmente importantes em que ocorrem transferência de massa entre um fluido e um sólido granular, como por exemplo: recuperação de vapores orgânicos por adsorção sobre carvão ativado, extração de cafeína de grãos de café, separação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos por adsorção seletiva sobre gel de sílica, etc. Em geral, o sólido se mantém fixo e o fluido se percola através dele. A operação é por si só não estacionária e é preciso regenerar periodicamente o sólido, isto é, voltar as condições originais mediante aquecimento ou outro tratamento adequado (BIRD, 1978).

Em um processo contínuo tem-se que circular com uma velocidade volumétrica de fluxo constante Q , através de uma coluna de recheio, uma solução que contem um único soluto A dissolvido em B e cuja fração molar é x_{A1} . O recheio da coluna consiste em um sólido granular que adsorve A . Ao iniciar a percolação os interstícios do leito estão totalmente vazios do líquido B puro e o sólido não contem A . O líquido de percolação desloca uniformemente o solvente, de forma que a concentração da solução de A é sempre uniforme em qualquer seção transversal. Para maior simplicidade supõe-se que a concentração de equilíbrio de A adsorvido sobre o sólido é proporcional a concentração local de A na solução. Supõe-se também que a concentração de A na solução de percolação é sempre pequena e que a resistência a transferência de massa é desprezível (BIRD, 1978).

O estudo de adsorção em sistemas dinâmicos reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento dinâmico envolve, a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente (VOLESKY, 2001), enquanto que, nos experimentos em batelada variam somente com o tempo (SÁNCHEZ *et al.*, 1999).

O projeto de colunas de adsorção ou troca iônica, apesar de serem ocorrências distintas, segue basicamente os mesmos procedimentos. O comportamento de troca iônica ou adsorção pode ser evidenciado de maneira dinâmica, nestes casos longe do equilíbrio, a troca ocorre de forma mais semelhante aos processos industriais. Os sistemas contínuos mais comumente

utilizados são os de leito fixo. Trata-se de uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (BARROS *et al.*, 2001).

O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a força da gravidade sobre o sólido é maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, não ocorrendo a fluidização.

Em um leito fixo o fluido geralmente entra pela parte inferior e flui pelo leito até a parte superior, por onde deixa o sistema. Em alguns sistemas, principalmente quando o adsorvente é mais frágil utiliza-se o fluxo de cima para baixo porque o fluxo ascendente a altas velocidades poderia fluidizar as partículas, causar atrito destas com a parede do leito e arrastar o adsorvente.

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é geralmente o mais empregado e tem como vantagens: pequeno espaço, simples operação, tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, rendimento considerável, capacidade de acomodar variações na concentração de metais na alimentação e a fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (COSTA, 1999).

Alguns trabalhos têm reportado, a remoção de metais pesados em colunas de leito fixo, utilizando vários tipos de adsorventes.

Chen e Wang (2000) observaram que a adsorção de Cu^{2+} em colunas de carvão ativado foi melhor desenvolvida na presença de EDTA, pois este, aumentando a força iônica do efluente, diminui a complexação dos íons Cu^{2+} em água.

Cossich *et al.* (2004) empregaram os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos em sistema batelada para o íon cromo na modelagem e simulação dos dados das curvas de ruptura em regime contínuo, e os dados obtidos representaram adequadamente os dados de equilíbrio em coluna. Chu (2004) estudaram um modelo para bioadsorção de metais pesados em leito fixo. Os resultados mostraram que o modelo representa satisfatoriamente a bioadsorção do cádmio e cobre em coluna. A bioadsorção em coluna de leito fixo tem reportado a remoção de mistura de íons de metais pesados como Cr^{4+} e Fe^{3+} (SÃG *et al.*, 2000).

Em um estudo com uma sepiolita (silicato com estrutura fibrosa) para adsorção de alguns metais pesados em leito fixo, Brigatti *et al.* (2000) encontraram que o aluminossilicato

adsorve cobre, zinco, cádmio e chumbo, independente das interações entre os cátions, enquanto que a interação do argilomineral com o cobalto é menor na presença dos outros metais.

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.

Argilas modificadas por tratamento com ácido foram estudadas por Vengris *et al.* (2001) em colunas de leito fixo. A adsorção de níquel, cobre e zinco foi obtida, de tal forma que a dessorção destes metais com soluções ácidas foi desprezível.

Vijayaraghavan *et al.* (2005) estudaram a regeneração da alga *Ulva reticulata* após a adsorção de cobre, cobalto e níquel em colunas de recheio. Para todos os íons de metal, foi observado como os ciclos de regeneração progrediu, a medida em que também a zona de transferência de massa foi alargada.

2.4.1 Curva de Ruptura

A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam tanto em leito fixo como fluidizado. O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção, conforme mostrado na Figura 2.8.

Esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre. O acompanhamento da forma das ZTM's é realizado por meio do movimento da concentração do efluente na saída da coluna. A curva de ruptura é representada graficamente por $C_{saída}/C_0$ versus t , em que $C_{saída}/C_0$ corresponde à razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial, e t corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna.

A Figura 2.7 exemplifica um caso de fluxo ascendente. No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorbato no primeiro contato (Figura 2.7a).

Com o decorrer do processo, a ZTM vai se deslocando para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo,

caracterizado pela Figura 2.7b, praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração de efluente é ainda praticamente igual a zero.

Quando a ZTM alcançar a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, ponto PR (*breaktroungh*), conforme mostrado na Figura 2.7c. Geralmente o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto.

O ponto de exaustão, PE, representado na Figura 2.7d ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente em torno de 0,5 e então mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução.

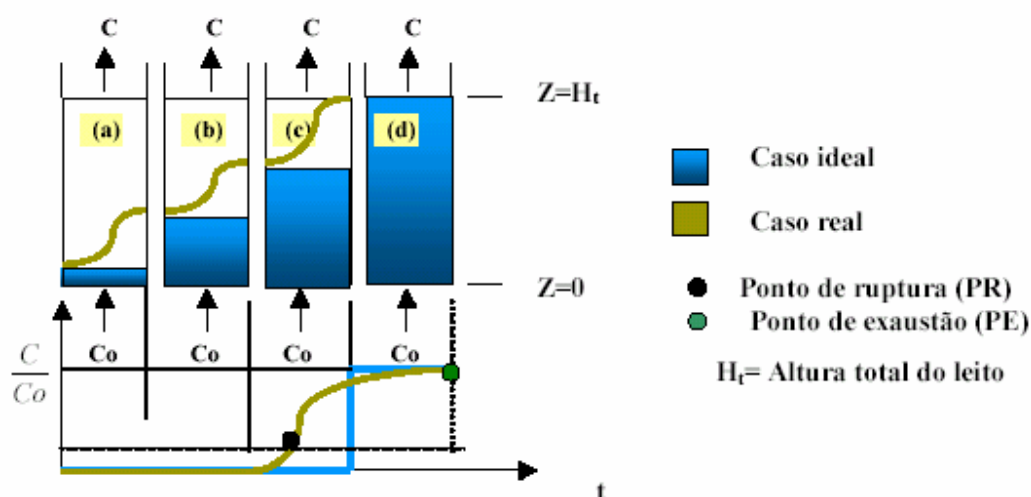


Figura 2.7 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo, (BARROS *et al.*, 2001).

A ZTM se move de maneira homogênea e velocidade constantes quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção.

Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva será mais inclinada, como pode ser observado na Figura 2.8a, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada, como pode ser observado pela Figura 2.8b.

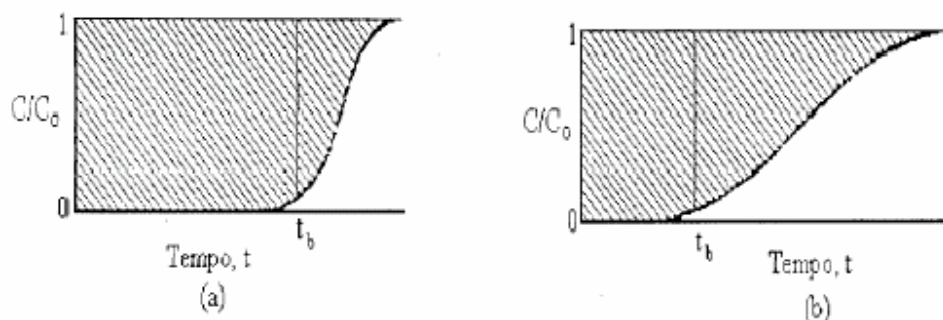


Figura 2.8 – Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla.

A curva de ruptura e o ponto de ruptura dependem das propriedades do adsorvente, da composição da solução alimentada e das condições de operação (HELFFERICH, 1995).

A faixa de tamanho da partícula e a densidade de empacotamento têm que assumir valores que permitam o sistema operar corretamente, tamanho de partícula muito pequeno e densidade de empacotamento elevada resulta em excessiva perda de carga, bem como, tamanho de grão muito pequeno em conjunto com densidade de empacotamento muito baixo resultam na formação de caminhos preferenciais (PANSINI, 1996).

A ZTM depende da isoterma de equilíbrio, pois sofre influência da temperatura e da concentração dos componentes, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula (McCABE *et al.*, 2000). Microscopicamente, o aumento da vazão resulta em uma diminuição do tempo de resistência do fluido no leito, e conseqüentemente em baixa utilização da capacidade do leito. Microscopicamente, é esperado que o aumento da vazão diminua a resistência à difusão no filme externo, sem alterar a difusão dos íons no interior da partícula.

Isotermas muito favoráveis (convexas) originam pequenos comprimentos de ZTM, quando a coluna é operada com mínimas resistências difusionais. Para esse tipo de isoterma um comportamento de remoção quase como um degrau é esperado e ocorrem as seguintes etapas: Difusão dos íons da fase líquida para a superfície do sólido; Difusão dos íons da superfície para o interior do sólido até o sítio de troca; Adsorção dos íons no sítio ativo; Difusão dos íons substituídos do interior do sólido para sua superfície; Difusão dos íons da superfície do sólido para o interior da fase líquida.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

As argilas denominadas de Bofe e Verde-Lodo, provenientes do município de Boa Vista – PB, foram fornecidas pela Dolomil Ltda. As argilas passaram pelo processo de moagem e peneiramento para atingir várias granulometrias e foram caracterizada por diversas técnicas e métodos analíticos, tais como Fluorescência de Raios-X, Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Fisissorção de N₂.

3.1.1 Fluorescência de Raios-X

A Fluorescência de Raios-X, foi utilizada para determinação das composições químicas das argilas. A base técnica da fluorescência é a seguinte: todos os elementos químicos presentes numa amostra, são excitados por um feixe policromático de raios-X com energia conveniente, emitindo radiações características, ou secundárias, ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais adequados de modo que as radiações características dos elementos possam ser captadas por detectores. As composições químicas das argilas, foram determinadas por um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X da Shimadzu, empregando amostras fundidas em matriz de borato.

3.1.2 Análises Térmicas (DTA e TG)

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da Shimadzu, com uso de vazão de 100mL/min. de ar, desde temperatura ambiente até 1000°C, utilizando razão de aquecimento de 10°C/min. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de DTA.

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As micrografias para análise da morfologia das argilas foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX equipado com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). As amostras receberam recobrimento em ouro *sputtering* e foram tiradas micrografias com aumento de 50 e 500X para cada amostra.

3.1.4 Fisissorção de N₂ (Método de BET)

A área superficial de cada argila, bem como o volume de microporos, foram obtidos por fisissorção de N₂ (método BET). Esta análise foi realizada em um equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics.

3.2 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Foram realizados ensaios em um sistema de leito fixo, composto por uma coluna de acrílico de dimensões 13,3 cm de comprimento e 1,4 cm de diâmetro interno, interligada por mangueiras de silicone número 14 a uma bomba peristáltica Masterflex L/S modelo n° 7524-40, conforme o esquema da Figura 3.1.

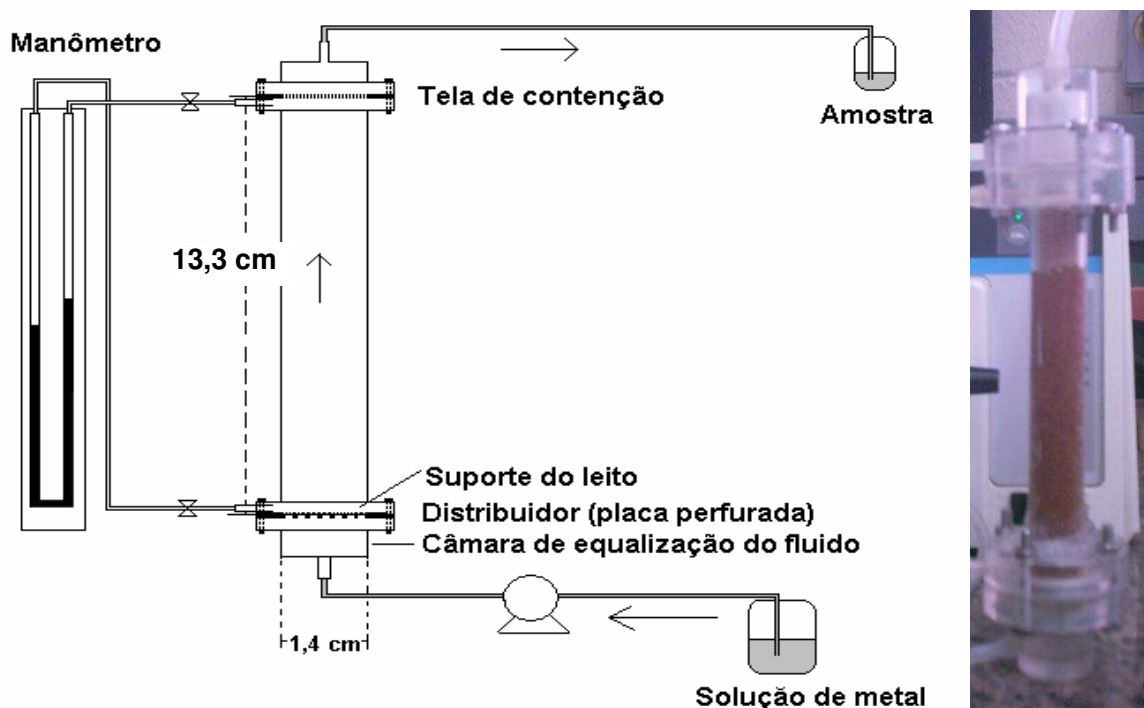


Figura 3.1 – Esquema da coluna de leito fixo e imagem real da coluna.

3.2.1 Pelletização e Tratamento Térmico das Argilas

As argilas bentoníticas, foram moídas e separadas através da técnica de peneiração. A peneiração é uma técnica de separação mecânica e classificação de materiais sólidos, baseada exclusivamente no tamanho das partículas (pellets). O material é colocado em um conjunto de peneiras de diversas aberturas (1,0; 0,71; 0,59; 0,5 e 0,42 mm), passando uma parte e ficando outra retida, o diâmetro dos pellets pode ser obtido através da média dos diâmetros das peneiras, entre as quais o material está retido.

Observou-se em ensaios preliminares, que quando em solução aquosa, os pellets das argilas Bofe e Verde-Lodo se dissolviam total e/ou parcialmente, desta forma foi realizado um tratamento térmico nos pellets das argilas, com base nas análises térmicas, visando torná-los mecanicamente mais estáveis. As amostras foram submetidas ao processo de calcinação em mufla a 500°C por períodos de 24 horas, sendo estas argilas calcinadas utilizadas no processo de adsorção do cádmio e cobre em solução.

3.2.2 Preparação do Efluente Sintético

Para realização desses experimentos foram utilizadas soluções mãe (1000ppm) de cobre e cádmio respectivamente, preparadas a partir dos sais nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

As faixas de pH nas quais não ocorrem a precipitação dos metais cádmio e cobre, para este sistema, foram determinadas por Kleinübing (2006). Assim, foi utilizado o pH natural de cada solução de metal em contato com o sólido, pois este sempre se encontrava dentro das faixas de pH determinadas respectivamente para os metais cádmio e cobre (ver anexos, Figura A1). O pH das soluções foi medido pelo pH-metro marca Quimis, com compensação automática de temperatura.

3.2.3 Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada na determinação do teor de metal 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. As análises de concentração de metal foram feitas em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo Analyst 100.

3.3 ANÁLISE DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM)

Os ensaios para determinação de uma boa vazão de operação foram realizados com o cobre e cádmio sobre a argila Bofe em várias vazões e à concentração de 150 ppm, reduzindo assim o tempo dos ensaios, avaliando a zona de transferência de massa.

Geankoplis (1993), apresenta um método simplificado para o cálculo do comprimento da ZTM. Inicialmente é necessário calcular os tempos equivalente a quantidade útil adsorvida da coluna (t_u) e o tempo de saturação (t_t). Considerando o ponto de ruptura como a coordenada (C_b, t_b), na qual t_b corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação. Realizando um balanço de massa na coluna, o tempo equivalente à quantidade útil adsorvida do leito (t_u) até o tempo do ponto de ruptura (t_b) pode ser calculado pela Equação 3.1. Da mesma forma, o tempo equivalente à quantidade de soluto trocada se todo o leito estivesse em equilíbrio com a alimentação (t_t) pode ser calculado pela Equação 3.2.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.1)$$

$$t_t = \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.2)$$

Sendo:

t_u – tempo útil de remoção do metal (min);

t_t – tempo de saturação (min);

$C|_{Z=L}$ – concentração do metal em solução na saída da coluna (ppm);

C_0 – concentração inicial do metal em solução (ppm);

t_b – tempo até o ponto de ruptura (min);

t – tempo de remoção total (min).

O tempo adimensional $\tau = t_u/t_t$ é considerado como a fração do comprimento útil da coluna, assim a altura útil (H_u) da coluna é dada pela Equação 3.3.

$$H_u = \tau \cdot H_t \quad (3.3)$$

Sendo, $H_t = H_u + ZTM$

A ZTM que corresponde à diferença entre a altura total (H_t) e útil (H_u) do leito pode ser obtida pela Equação 3.4.

$$ZTM = (1 - \tau) \cdot H_t \quad (3.4)$$

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um tipo particular de planejamento experimental é o planejamento fatorial de dois níveis (BOX *et al.*, 1978). Planejamentos desse tipo são de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm, ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa dessa influência. São planejamentos muito simples de executar e podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se quer conhecer melhor a relação funcional existente entre a resposta e os fatores (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Para executar um planejamento fatorial precisa-se em primeiro lugar especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as versões, nos casos qualitativos) que serão empregados nos experimentos. Um *planejamento fatorial* requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um *ensaio* experimental (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isso obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é portanto o mais simples de todos eles. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de 2^k ensaios diferentes, sendo chamado por isso de *planejamento fatorial* 2^k (BARROS NETO *et al.*, 1996).

3.4.1 Planejamento Fatorial 2^2

A metodologia de planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais foi utilizada para avaliar o processo de adsorção dos metais Cd e Cu de forma individualizada sobre a argila Bofe. Analisou-se a influência de duas variáveis, diâmetro médio de partícula da argila (d_p) e concentração inicial do metal em solução (C_0), sobre as respostas quantidade útil adsorvida de metal sobre a argila (q_u), quantidade total adsorvida de metal sobre a argila (q), porcentagem de remoção útil (%RU) e porcentagem de remoção total (%RT).

O método envolveu $2^2 = 4$ ensaios, além de três no ponto central, totalizando 7 experimentos para cada metal. A Tabela 3.1 apresenta as variáveis de entrada utilizadas no

planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais de cada variável do sistema de adsorção em leito fixo, para o cádmio e o cobre sobre a argila Bofe.

Tabela 3.1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Diâmetro de Partícula (dp, mm)	(0,46 ± 0,04)	(0,65 ± 0,06)	(0,855 ± 0,145)
Concentração de Metal (Cd ou Cu) em Solução (C_0 , ppm)	50	100	150

O nível inferior (-1) de diâmetro médio de partícula foi o mínimo obtido que não atravessava a tela de contenção da coluna. O nível superior (+1) de diâmetro médio de partícula foi o máximo permitido pelo diâmetro interno da coluna que não originava caminhos preferenciais.

Os níveis para concentração inicial de metal em solução foram escolhidos de acordo com resultados obtidos de ensaios preliminares. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático. Os resultados deste planejamento foram avaliados através do programa computacional Statistica 5.0 for Windows®.

3.4.2 Planejamento Fatorial 2^3

Ao realizar testes preliminares com a argila Verde-Lodo, verificou-se que esta não remove os metais em estudo, com base nos limites de concentração inicial do metal em solução (C_0) determinados para a argila Bofe. Para verificar a necessidade ou não, de um estudo de vazão baseado na zona de transferência de massa, incluiu-se a vazão no novo planejamento experimental construído para argila Verde-Lodo. Assim, no estudo da remoção de cobre e cádmio pela argila Verde-Lodo foi realizado um planejamento experimental 2^3 com outros níveis de concentração inicial de metal em solução e incluindo a vazão como a terceira variável de entrada.

Em um trabalho onde se deseja estudar três fatores em dois níveis cada, o planejamento fatorial completo passará a necessitar da realização de $2^3 = 8$ ensaios (BARROS NETO *et al.*, 1996). Tendo como finalidade avaliar quantitativamente a influência das variáveis de entrada, diâmetro médio de partícula da argila (dp), concentração inicial do metal em solução (C_0) e vazão (V), sobre as respostas quantidade útil adsorvida de metal sobre a argila (q_u), quantidade

total adsorvida de metal sobre a argila (q), porcentagem de remoção útil (%RU), porcentagem de remoção total (%RT) e zona de transferência de massa (ZTM), bem como as suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 , com 3 experimentos no ponto central, totalizando 11 experimentos.

A Tabela 3.2 apresenta as variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em leito fixo, para o cádmio sobre a argila Verde-Lodo.

Tabela 3.2 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^3

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Diâmetro de Partícula (dp, mm)	(0,46 ± 0,04)	(0,65 ± 0,06)	(0,855 ± 0,145)
Concentração de Metal (Cd ou Cu) em Solução (C_0 , ppm)	50	150	250
Vazão (V, mL/min)	4	5	6

Os níveis para a vazão foram escolhidos de acordo com resultados obtidos da análise de zona de transferência de massa realizados para adsorção dos metais em estudo sobre a argila Bofe. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi utilizado o aplicativo Statistica 5.0.

3.4.2 Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta (ou RSM, de *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais. A metodologia de superfície de resposta é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais (BARROS NETO *et al.*, 1996).

O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. O procedimento usual de avaliação do desempenho de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação à média global. Utilizando os conceitos básicos das teorias da estatística podem-se obter os itens da Tabela 3.3:

Tabela 3.3 – Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo linear nos parâmetros pelo método dos mínimos quadrados

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	SQ_R	$P - 1$	$MQ_R = SQ_R / (p - 1)$	MQ_R / MQ_r
Resíduos	SQ_r	$N - p$	$MQ_r = SQ_r / (n - p)$	---
Total	SQ_T	$N - 1$	---	---
% de Variação Explicada	$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$	---	---	---
Coefficiente de Correlação	R	---	---	---
F tabelado	---	---	---	$F_{\text{confiança, } p-1, n-p}$

Onde: SQ_R é a soma quadrática devido à regressão;

SQ_r é a soma quadrática residual;

SQ_T é a soma quadrática em torno da média ou total;

MQ_R é a média quadrática devido à regressão;

MQ_r é a média quadrática residual;

p é o número de parâmetros do modelo;

n é o número total de observações.

As somas quadráticas nada mais são que as somas dos quadrados dos desvios.

Sabendo que: $SQ_T = SQ_R + SQ_r$ (3.5)

Assim, uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Podem-se quantificar as somas quadráticas devido à regressão e a total através da equação abaixo:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (3.6)$$

O maior valor possível para R^2 é 1, o que significa que, entre a curva e os pontos experimentais, não houve resíduo algum e que toda a variação em torno da média é explicada pela regressão. Logo, quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Cada soma quadrática esta associada a um número que indica quantos valores independentes envolvendo as observações são necessários para determiná-la. Chamamos este

número de grau de liberdade. Ao dividirmos a soma quadrática pelo grau de liberdade estamos calculando as médias quadráticas, como está descrito na Tabela 3.1. Estas médias têm uma interpretação estatística, o que permite submetê-las a testes como por exemplo, o Teste F (BARROS NETO *et al.*, 1996).

3.4.3 Significância Estatística da Regressão (Teste F)

Através da Análise de Variância podemos testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa utilizando cálculos feitos com as médias quadráticas. As razões entre as médias quadráticas devido à regressão e a residual seguem uma distribuição normal F:

$$F_{p-1, n-p} = MQ_R / MQ_r \quad (3.7)$$

Onde: $p - 1$ é o grau de liberdade da média quadrática devido à regressão;

$n - p$ é o grau de liberdade residual.

Se verificarmos que o valor calculado de F é maior que o valor de F tabelado tem-se evidências estatísticas suficientes para acreditar na existência de uma relação entre as respostas do problema e as variáveis de entrada. Portanto, é interessante que F calculado seja o maior possível. Pode acontecer, porém que uma regressão embora significativa do ponto de vista do teste F, não seja útil para realizar previsões, por cobrir uma pequena faixa de variação dos fatores em estudo. Para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor de F calculado (F_c) deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de F tabelado (F_t) de acordo com o nível de confiança adotado (BARROS NETO *et al.*, 1996). Para pontos de percentagem da distribuição F, com 95% de confiança, tem-se que:

Se $F_c > F_t \Rightarrow$ modelo estatisticamente significativo;

Se $F_c < F_t \Rightarrow$ modelo insatisfatório;

Se $F_c/F_t > 4 \Rightarrow$ modelo estatisticamente significativo e preditivo;

Se $F_c/F_t > 5 \Rightarrow$ modelo altamente preditivo.

3.5 CÁLCULO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA COLUNA

A quantidade de metal retida no leito (q) até a saturação foi obtida por balanço de massa na coluna usando os dados de saturação da mesma, a partir das curvas de ruptura, podendo demonstrar que a área da curva $(1-C/C_0)$ é proporcional à quantidade do metal retida,

essa quantidade retida é calculada pela Equação 3.8. A quantidade de metal retida no leito até o ponto de ruptura, que corresponde a quantidade útil adsorvida (q_u) de metal pela coluna, foi calculada pela Equação 3.9.

$$q = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.8)$$

$$q_u = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.9)$$

Sendo:

m – massa seca de argila (g);

V – vazão volumétrica da solução (mL/min);

$C|_{z=L}$ – concentração do metal em solução na saída da coluna (ppm);

C_0 – concentração inicial do metal em solução (ppm);

t_b – tempo até o ponto de ruptura (min);

t – tempo de remoção total (min).

A porcentagem de remoção útil (%RU) foi obtida através da seguinte equação:

$$\%RU = \left(\frac{C_0 - C_b}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (3.10)$$

Onde: C_0 – concentração inicial do metal em solução (ppm);

C_b – concentração no ponto de ruptura (ppm).

A porcentagem de remoção total (%RT) foi obtida considerando a fração de metal em solução que ficou retida no sólido de todo efluente que foi utilizado no processo até a saturação do leito.

3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isotermas foram obtidas a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura até a completa saturação do leito. Os ensaios foram realizados variando as concentrações iniciais do metal em solução na alimentação. As condições operacionais empregadas foram aquelas indicadas pelos respectivos planejamentos experimentais.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS DAS ARGILAS BOFE E VERDE-LODO

Características como composição química, temperatura de perda de alguns constituintes, desagregação e área superficial das argilas devem ser estudadas, porque estas podem mostrar a potencialidade deste material para o processo de adsorção, bem como as desvantagens encontradas no uso das argilas como adsorventes, ou ainda, o controle de algumas propriedades dependendo do fim ao qual este material se destina.

4.1.1 Composição Química

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises químicas a partir da fluorescência de raios-X, para as amostras de argilas Bofe e Verde-Lodo.

Tabela 4.1 – Constituintes químicos das argilas Bofe e Verde-Lodo obtidos através da fluorescência de raios-X

Componentes	Argila	
	Bofe	Verde-Lodo
SiO ₂ (%)	70,10	54,29
TiO ₂ (%)	0,63	1,30
Al ₂ O ₃ (%)	13,64	19,71
Fe ₂ O ₃ (%)	5,44	9,27
MnO (%)	0,01	0,03
MgO (%)	2,08	3,30
CaO (%)	0,31	0,76
Na ₂ O (%)	0,58	0,64
K ₂ O (%)	0,16	1,94
P ₂ O ₅ (%)	0,03	0,06
L. O. I.* (%)	7,09	8,72
Soma	100,06	100,01

* L. O. I. (*loss of ignition*) representa a perda por ignição.

Fazendo uma análise dos dados da Tabela 4.1 é possível observar que os componentes mais abundantes nestas amostras são SiO_2 e Al_2O_3 , provavelmente provenientes dos minerais argilosos, da sílica livre e feldspato.

Observa-se ainda, a partir da Tabela 4.1, que, há uma certa quantidade de Fe_2O_3 , sendo esta de 9,27% para argila Verde-Lodo e 5,44% para argila Bofe. Quanto aos valores de TiO_2 , verifica-se que os mesmos encontram-se próximos da unidade e por possuir um teor em torno de 1%, esse óxido praticamente não altera as propriedades tecnológicas das argilas. Os teores de MgO , CaO , Na_2O e K_2O obtidos, mostraram que argila Verde-Lodo possui maior quantidade de óxidos de cátions trocáveis que a argila Bofe.

4.1.2 Análises Térmicas (DTA e TG)

As análises térmicas, permitem avaliar a temperatura de perda dos constituintes das argilas, bem como a presença dos mesmos. As curvas Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da a argila Bofe encontram-se apresentadas na Figura 4.1.

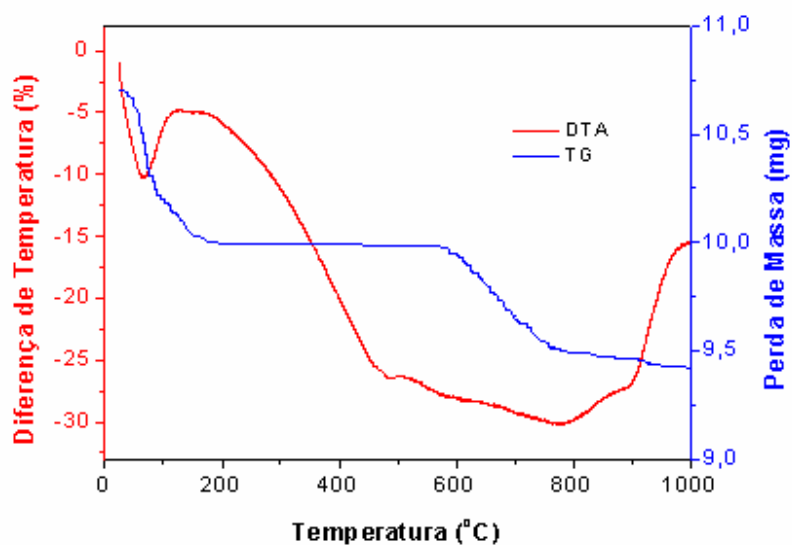


Figura 4.1 – Curvas de Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da argila Bofe.

A curva de Análise Térmica Diferencial da argila Bofe mostra claramente um pico endotérmico que ocorre a 70°C, acompanhado pela perda de água livre.

A análise termogravimétrica da argila Bofe (Figura 4.1) indica uma perda de massa de 12,15% atribuída a L. O. I. e a perda de Na_2O , MgO , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO e Fe_2O_3 .

A curva de Análise Térmica Diferencial da argila Verde-Lodo encontra-se na Figura 4.2 e mostra claramente que há um pico endotérmico que ocorre a 70°C, acompanhado pela perda de água livre.

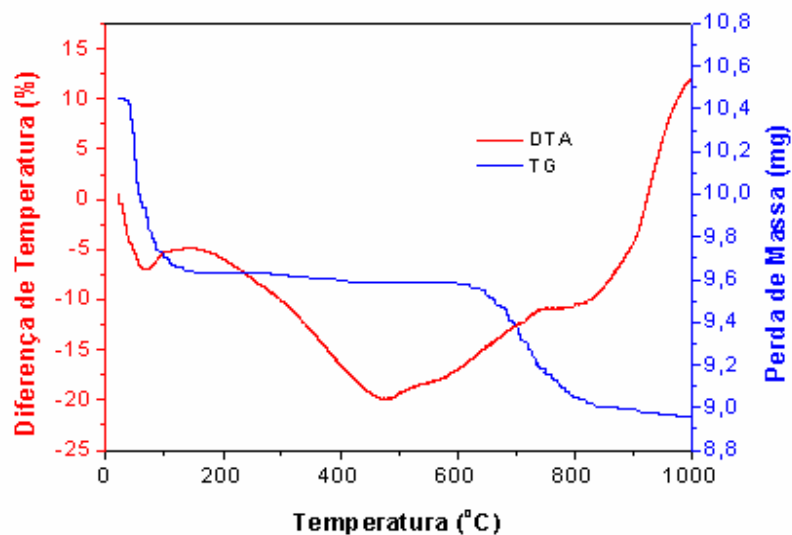


Figura 4.2 – Curvas de Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da argila Verde-Lodo.

De acordo com a Figura 4.2 e com base em dados da literatura (SOUSA SANTOS, 1992) a argila Verde-Lodo é considerada rica em Fe por apresentar uma banda endotérmica em aproximadamente 500°C.

A curva TG da argila Verde-Lodo (Figura 4.2) indica uma perda de massa de 14,3% atribuída a perda por ignição e a perda de Na₂O, MgO, P₂O₅ e K₂O.

Até 500°C, não se observou a perda dos óxidos de cátions trocáveis, podendo as duas amostras serem calcinadas a esta temperatura. A calcinação faz-se necessária porque estas argilas, além de não expandirem no leito quando calcinadas, tornam-se mais estáveis (sem dissolver) e com maior área superficial, o que favorece a adsorção.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

De uma forma geral, a partir de observações das imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (Figuras 4.3 e 4.4), é possível verificar que as amostras apresentaram morfologias similares.

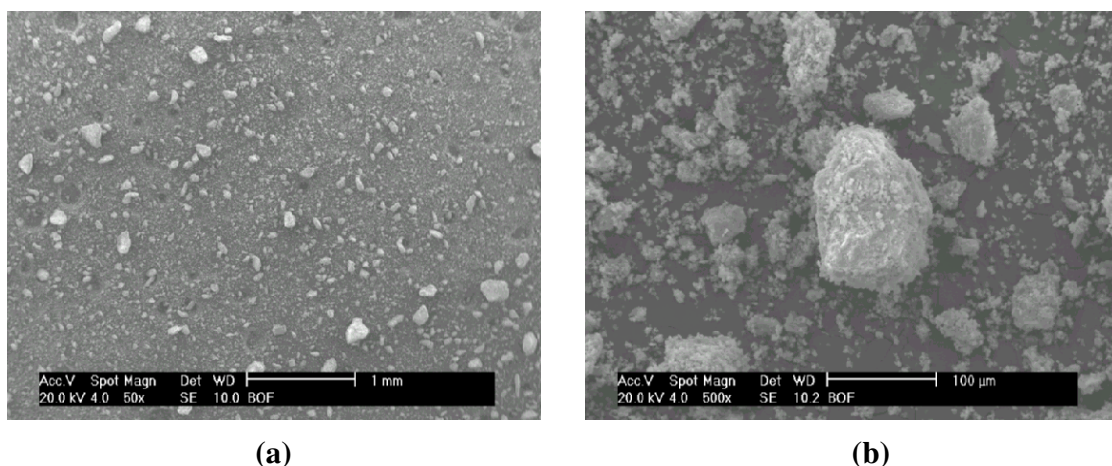


Figura 4.3 – Micrografias da argila Bofe com ampliação de (a) 50X, (b) 500X.

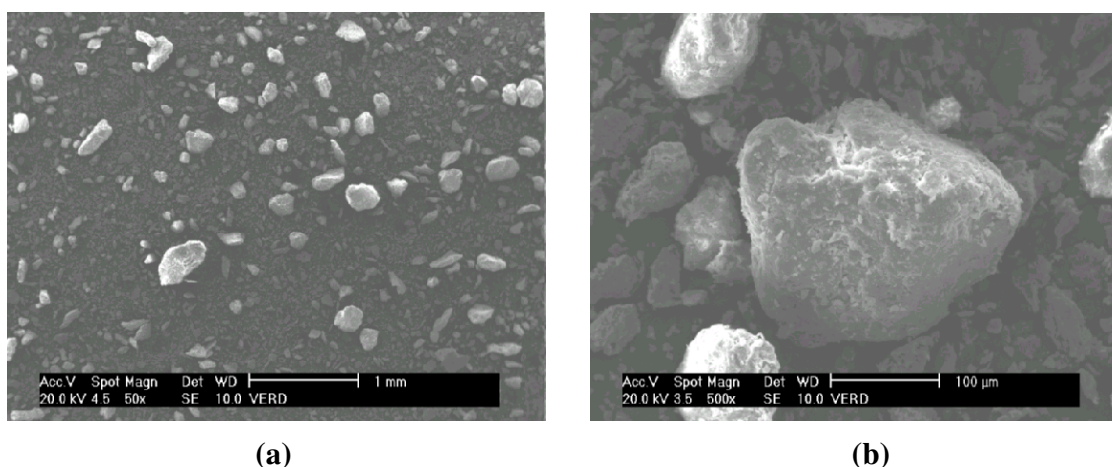


Figura 4.4 – Micrografias da argila Verde-Lodo com ampliação de (a) 50X, (b) 500X.

Observa-se a partir das Figuras 4.3 e 4.4 que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, pois as amostras apresentaram grãos de diversos tamanhos, que ocasiona uma distribuição de partículas irregular, característico de argilas desse grupo (GOMES, 1988).

Nas imagens de MEV, os pós Bofe apresentaram maior desagregação, do que a amostra Verde-Lodo. Isto pode ser uma das causas que determina porquê a área superficial da argila Bofe é maior do que a área superficial da argila Verde-Lodo.

A Figura 4.5 mostra os resultados de EDS obtidos para as amostras Bofe e Verde-Lodo. Através da análise de EDS (Figura 4.5) confirmou-se que a amostra Verde-Lodo apresenta em sua composição, uma maior riqueza de Mg, K, Ca, Ti e Fe, quando comparada com a argila

Bofe. As amostras receberam recobrimento em ouro *sputtering*, por isso foi detectada a sua presença.

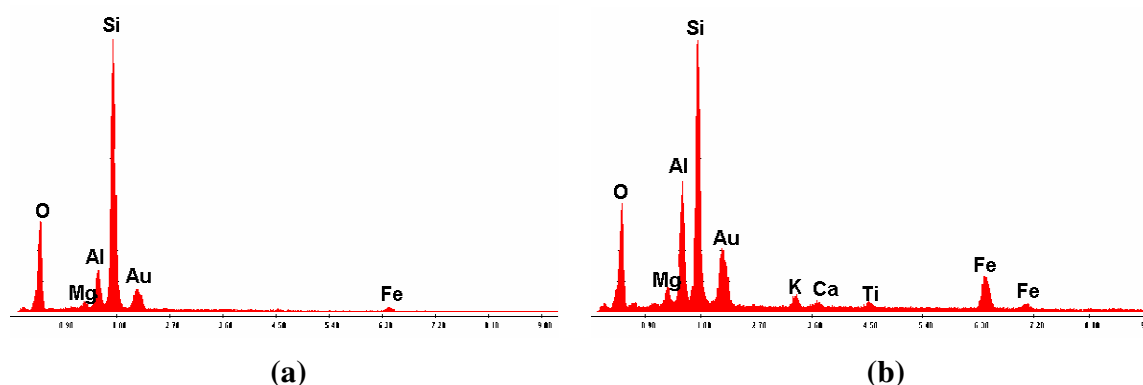


Figura 4.5 – Espectroscopias por energia dispersiva das argilas (a) Bofe e (b) Verde-Lodo.

4.1.4 Fisissorção de N₂ (Método de BET)

Os resultados obtidos sobre área específica das amostras tanto *in natura* quanto calcinadas encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Área superficial das amostras pelo método BET

Argila	Área Superficial (m ² /g)
Argila Bofe <i>in natura</i>	69,75
Argila Bofe calcinada (500°C)	83,18
Argila Verde-Lodo <i>in natura</i>	35,52
Argila Verde-Lodo calcinada (500°C)	51,90

Observou-se que com a calcinação à 500°C, os valores das áreas superficiais das argilas *in natura*, aumentam, pois ocorre a perda por ignição. O aumento da área superficial da argila Bofe é de aproximadamente 19%, enquanto que para argila Verde-Lodo esse aumento fica em torno de 46%. Com relação às argilas *in natura*, a área superficial da argila Bofe é aproximadamente 96% maior que a área superficial da argila Verde-Lodo. Após a calcinação à 500°C, esse percentual diminui para aproximadamente 60%.

As isotermas de fisissorção de N₂ das argilas Bofe e Verde-Lodo calcinadas à 500°C e *in natura*, encontram-se nas Figuras 4.6 e 4.7.

Através das Figuras 4.6 e 4.7, verifica-se que as isotermas das argilas Bofe e Verde-Lodo, seguem o comportamento de isoterma do tipo II da classificação de Brunauer, que é típica de sólidos não porosos ou macroporosos.

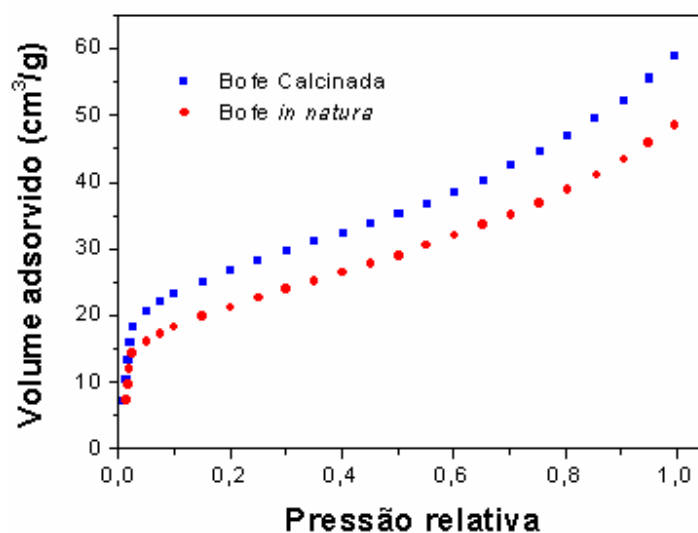


Figura 4.6 – Isotermas de fisissorção de N₂ da argila Bofe calcificada e *in natura*.

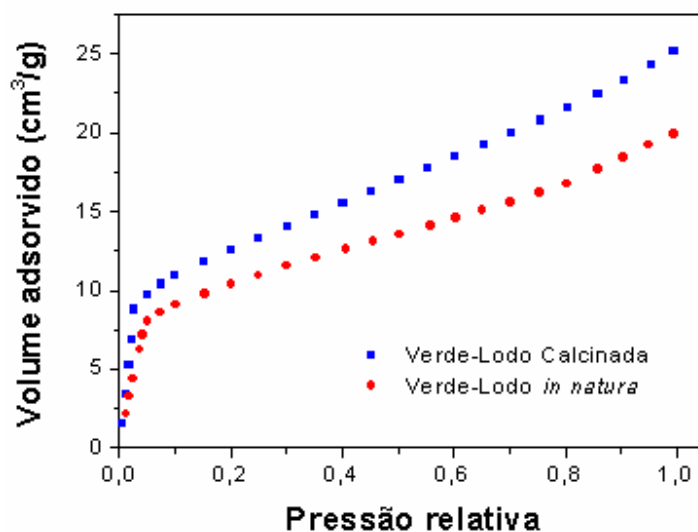


Figura 4.7 – Isotermas de fisissorção de N₂ da argila Verde-Lodo calcificada e *in natura*.

Os valores de volume de microporos, obtidos pela fisissorção de N₂, para as amostras calcinadas à 500°C estão na Tabela 4.3 e indicam que estas argilas têm um volume de microporos baixo, ou seja, não são microporosas.

Tabela 4.3 – Volume de microporos das amostras

Argila	Volume de Microporos (cm ³ /g)
Bofe calcificada	0,004293
Verde-Lodo calcificada	0,003718

4.1.5 Massa Específica

Os valores de massa específica, das argilas calcinadas à 500°C, obtidos por picnometria de gás hélio, encontram-se na Tabela 4.4. De acordo com os resultados, a argila Verde-Lodo é mais densa que a argila Bofe.

Tabela 4.4 – Massa específica e volume de microporos das amostras

Argila	Massa Específica (g/cm ³)
Bofe calcinada	2,4866
Verde-Lodo calcinada	2,7168

4.2 ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM) PARA ADSORÇÃO DE COBRE SOBRE A ARGILA BOFE

Para investigar o efeito da vazão na adsorção de cobre sobre a argila Bofe a concentração de alimentação foi mantida constante em torno de 150ppm de cobre em solução, enquanto a vazão variou em 2, 4, 5 e 6 mL/min. Os valores dos dados experimentais obtidos neste estudo estão nos anexos (página 86). As curvas de ruptura nas diferentes vazões de operação estão apresentadas na Figura 4.8.

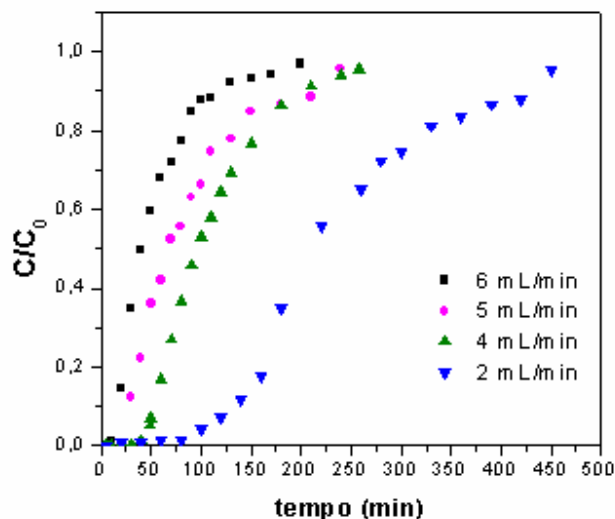


Figura 4.8 – Curvas de ruptura para o sistema Cu²⁺/argila Bofe em diferentes vazões e 150ppm de cobre em solução.

A partir da Figura 4.8, verificou-se que as curvas de ruptura apresentam diferentes comportamentos, o que indica a forte influência da vazão nas resistências difusionais.

De acordo com Geankoplis (1993), a zona de transferência de massa (ZTM) representada pelo comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão. Quanto menor o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando menor resistência difusional, e conseqüentemente, um processo de adsorção mais favorável.

No processo de adsorção em leito fixo, o aumento da vazão resulta numa redução da resistência à transferência de massa no filme líquido externo, conseqüentemente, numa redução da zona de transferência de massa (ZTM) como observado por Vijayaranghavan *et al.* (2005). No entanto, aumentando-se a vazão atinge-se um ponto que ocorrerá um aumento da ZTM, pois o fluido não terá tempo de residência suficiente para que ocorra a adsorção.

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores calculados de ZTM pela Equação 3.4.

Tabela 4.5 – Valores da ZTM para adsorção de cobre sobre a argila Bofe

Vazão (mL/min)	ZTM (cm)
2	7,70
4	7,65
5	9,79
6	11,09

Através da Tabela 4.5, observa-se que na vazão de 4mL/min foi obtido o menor valor de comprimento da ZTM (7,65cm), assim determinada uma boa condição de vazão fez-se um planejamento para avaliar tanto o diâmetro de partícula da argila quanto a concentração inicial de cobre em solução sobre as respostas de interesse.

4.3 REMOÇÃO DO COBRE PELA ARGILA BOFE

A partir do estudo de vazão realizado com base na ZTM, fixou-se a vazão de 4mL/min como a vazão de operação para remoção do cobre pela argila Bofe e aplicou-se o planejamento experimental descrito pela Tabela 3.1. Os valores dos dados experimentais obtidos neste planejamento estão nos anexos (página 87).

4.3.1 Reprodutibilidade dos Dados Experimentais

O planejamento experimental, utilizado para o sistema de adsorção do cobre sobre a argila Bofe, contém três experimentos realizados no ponto central que corresponde à média

dos níveis (-1) e (+1), nas mesmas condições de operação. Com isso é possível verificar a reprodutibilidade dos dados experimentais.

Os resultados obtidos para os experimentos realizados no ponto central estão mostrados na Figura 4.9, onde se representam as concentrações de saída pela concentração inicial de alimentação em função do tempo de efluência.

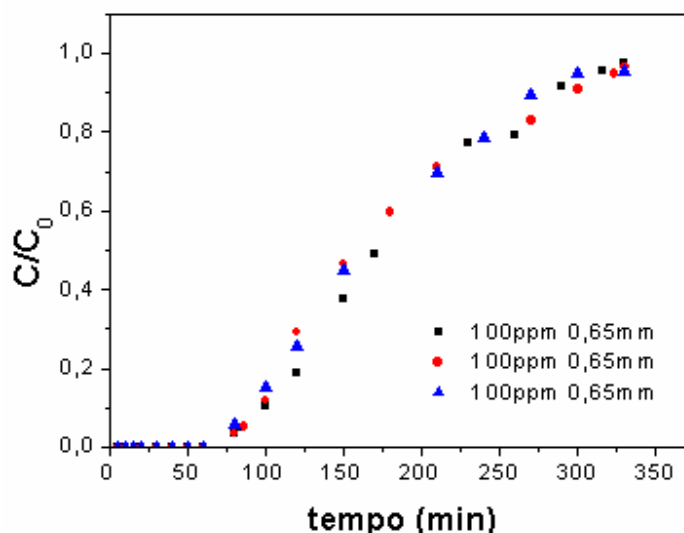


Figura 4.9 – Reprodutibilidade das curvas de ruptura.

Pelas curvas obtidas, observa-se que estas possuem uma boa reprodutibilidade, sem muitas variações para o sistema experimental. O valor do desvio médio entre as curvas é de $\pm 0,43\%$ para o sistema de adsorção de cobre sobre a argila Bofe.

4.3.2 Efeito da Concentração Inicial sobre as Curvas de Ruptura (Cobre sobre a Argila Bofe)

No estudo do efeito da concentração inicial de cobre em solução, foi avaliado um intervalo de 50 a 150 ppm de cobre em solução. A Figura 4.10 mostra as curvas de ruptura obtidas, quando fixou-se um diâmetro de partícula.

Através dos gráficos da Figura 4.10 observou-se a adsorção de cobre sobre a argila Bofe é fortemente influenciada pela concentração inicial. Quanto menor a concentração inicial de cobre em solução maior é a resistência a saturação e o tempo útil de remoção do metal. Este resultado indica que a argila Bofe é interessante para remover cobre em processos onde ele se encontra em baixas concentrações.

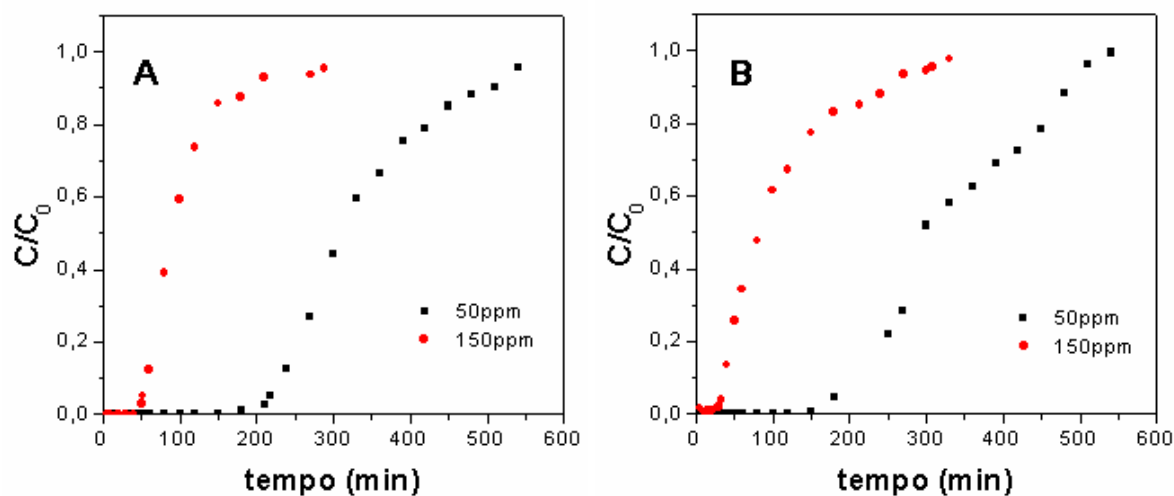


Figura 4.10 – Efeito da concentração inicial de Cu^{2+} para adsorção sobre a argila Bofe com diâmetro de partícula (A) 0,46mm e (B) 0,855mm.

4.3.3 Efeito do Diâmetro de Partícula do Adsorvente sobre as Curvas de Ruptura (Cobre sobre a Argila Bofe)

No estudo do efeito do diâmetro de partícula do adsorvente, foi avaliado um intervalo de 0,46 a 0,855 mm. A Figura 4.11 mostra as curvas de ruptura obtidas, quando fixou-se uma concentração inicial do cobre em solução.

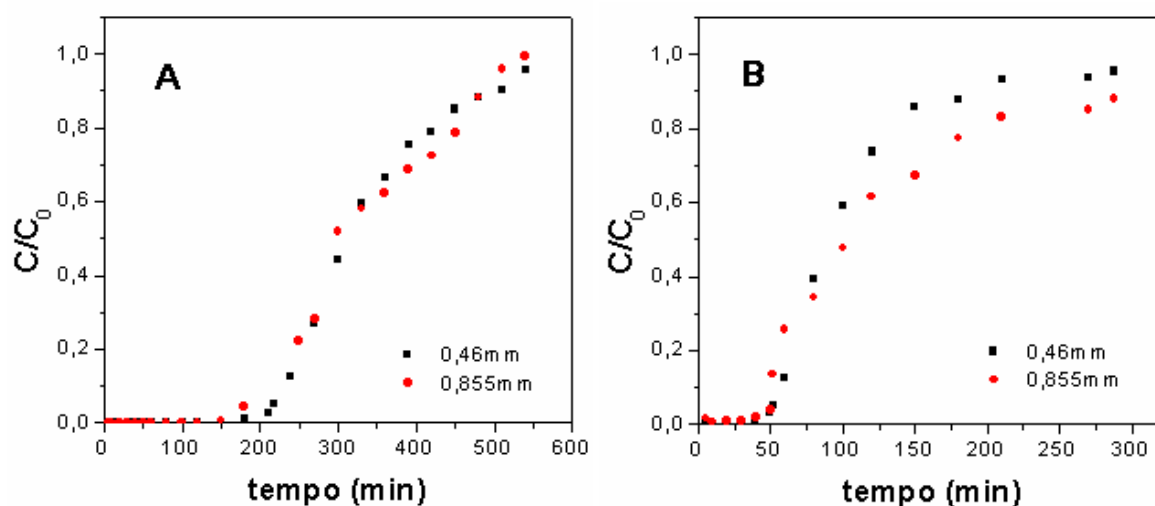


Figura 4.11 – Efeito do diâmetro de partícula do adsorvente para adsorção do Cu^{2+} sobre a argila Bofe nas concentrações de (A) 50ppm e (B) 150ppm.

A remoção de cobre pela argila Bofe não é um processo rápido no qual a ruptura do leito é atingida dentro de um certo tempo. Pelo menos aos primeiros 60min (Figura 4.11B), foram

retidos mais que 95% do presente cátion em solução. Seguindo esta fase, um processo de adsorção lento acontece e o equilíbrio é atingido então dentro de no mínimo 300min. Restrições de difusão são extremamente importantes nestes processos. Como pode-se observar nos gráficos da Figura 4.11, o diâmetro médio de partículas do adsorvente não apresenta influência sobre o processo de adsorção do cobre sobre a argila Bofe. Este resultado é um forte indício de que a difusão no macroporo não é a etapa controladora do processo.

4.3.4 Análise Estatística das Variáveis de Resposta

Através do balanço de massa realizado com base nas curvas de ruptura obtidas experimentalmente (Figuras 4.9 a 4.11), para adsorção do cobre sobre a argila Bofe, obteve-se os valores de quantidade útil adsorvida (q_u) do metal, quantidade total adsorvida (q) do metal, porcentagem de remoção útil (%RU) e porcentagem de remoção total (%RT) como variáveis de resposta do planejamento experimental.

A Tabela 4.6 apresenta os dados obtidos das variáveis de resposta e a matriz do planejamento experimental 2^2 , com base nos níveis das variáveis de entrada, diâmetro médio de partícula da argila (dp) e concentração inicial de alimentação de cobre em solução (C_0), apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 4.6 – Matriz do planejamento fatorial 2^2

Exp.	dp (mm)	C_0 (ppm)	q_u (mg/g)	%RU (%)	q (mg/g)	%RT (%)
1	(0,46±0,04)	50	3,75	95,50	5,86	61,30
2	(0,855±0,145)	50	2,97	94,87	5,58	60,45
3	(0,46±0,04)	150	2,53	94,83	5,65	36,00
4	(0,855±0,145)	150	1,49	95,00	5,65	32,09
5	(0,65±0,06)	100	2,78	94,20	6,35	52,00
6	(0,65±0,06)	100	2,74	94,80	6,30	53,00
7	(0,65±0,06)	100	2,86	95,20	6,45	56,00

Dentre as respostas apresentadas na Tabela 4.6, sofreram influência das variáveis de entrada a quantidade útil adsorvida (q_u) e a porcentagem de remoção total (%RT).

4.3.4.1 Quantidade útil adsorvida

A Figura 4.12 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem de valores absolutos,

levando em consideração a quantidade útil adsorvida (q_u) de cobre pela argila Bofe. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada que corresponde ao valor de $p = 0,05$ indicando o quanto o efeito é significativo.

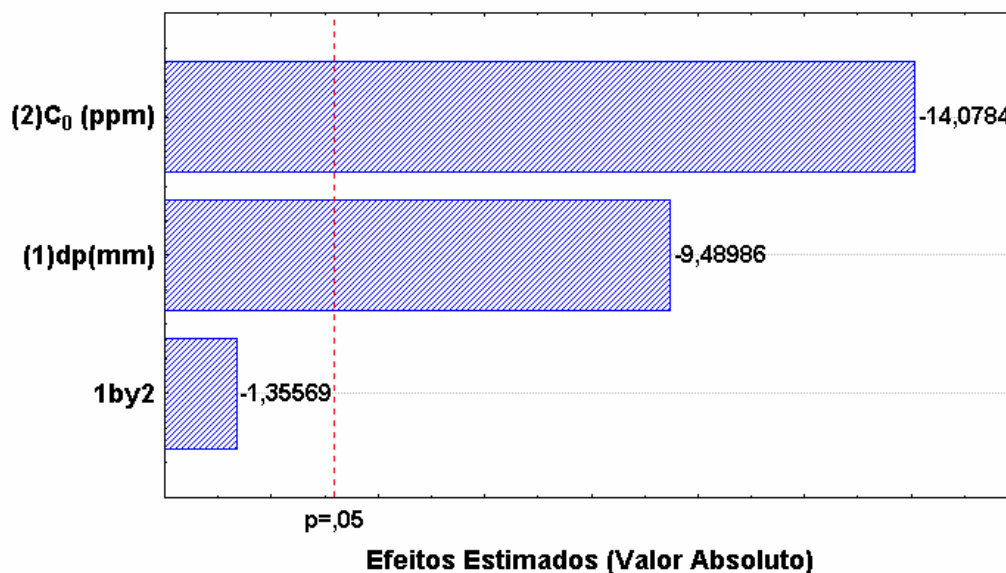


Figura 4.12 – Diagrama de Pareto dos efeitos de quantidade útil adsorvida de cobre pela argila Bofe.

Com base nos dados da Tabela 4.6, considerando que um valor de 95% de confiança é satisfatório e a partir do diagrama de Pareto, foi possível estabelecer um modelo linear (Equação 4.1) para q_u , cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo Statistica 5.0.

$$q_u = 5,48 - 2,3dp - 0,0135C_0 \quad (4.1)$$

O modelo linear, apresentou um coeficiente de regressão (R^2) igual a 0,98976. A validade deste modelo foi confirmada analisando-se a variância dos resultados (ANOVA). De acordo com o valor de F_c/F_t (19,85) o modelo matemático para quantidade útil de remoção (q_u) é altamente preditivo dentro da faixa de valores estudados e indica que a regressão ajusta bem os valores experimentais de q_u .

Para avaliar a confiabilidade do modelo, observa-se a relação entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados experimentalmente de q_u , Figura 4.13 e a dispersão dos pontos mostrada pelo coeficiente de regressão (R^2) indicando a confiabilidade do modelo.

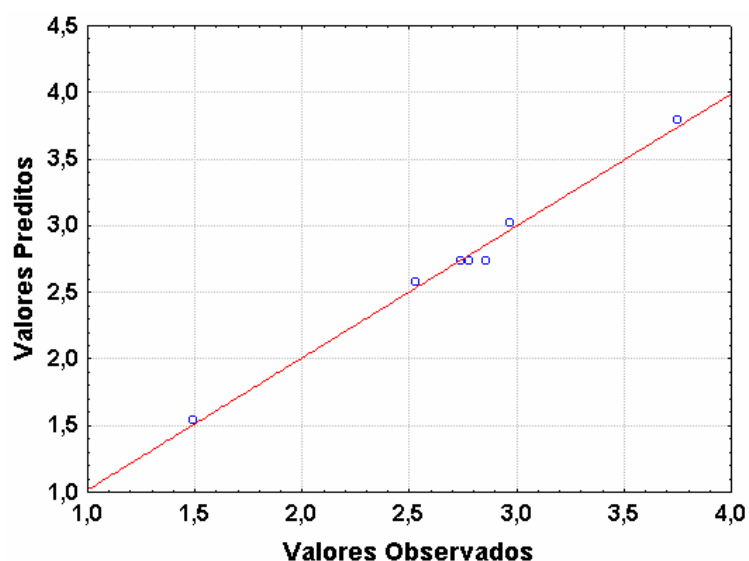


Figura 4.13 – Relação entre as respostas de q_u previstas pelo modelo e observadas no processo de adsorção de cobre sobre a argila Bofe.

A Figura 4.14 apresenta a superfície de resposta obtida para q_u , relacionando as variáveis de entrada diâmetro médio de partícula da argila (d_p) e concentração inicial de alimentação de cobre em solução (C_0).

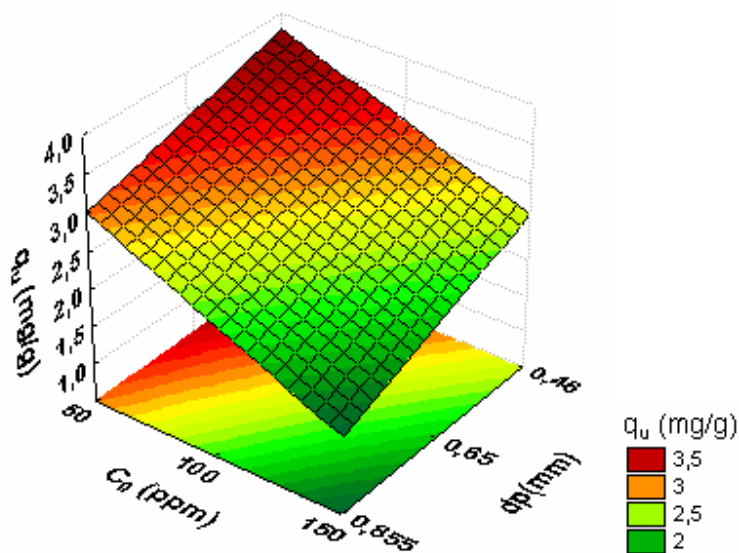


Figura 4.14 – Superfície de resposta da quantidade útil adsorvida de cobre (q_u) em função do diâmetro médio de partícula e concentração de Cu^{2+} .

Em um estudo com uma sepiolita (silicato com estrutura fibrosa) para adsorção de alguns metais pesados, Brigatti *et al.* (2000) encontraram que o aluminossilicato adsorve cobre,

independente das variáveis e interações entre estas, enquanto que em nosso estudo verificou-se a partir da Figura 4.14, que a quantidade útil adsorvida de cobre pela a argila Bofe é melhor desenvolvida nas condições de menores diâmetro de partícula e concentração inicial do cobre em solução. Este resultado indica que a argila Bofe é interessante para remover cobre em processos terciário.

4.3.4.2 Porcentagem total de remoção

A Figura 4.15 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem de valores absolutos, levando em consideração a porcentagem total de remoção (%RT). A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada que corresponde ao valor de $p = 0,05$ indicando o quanto o efeito é significativo.

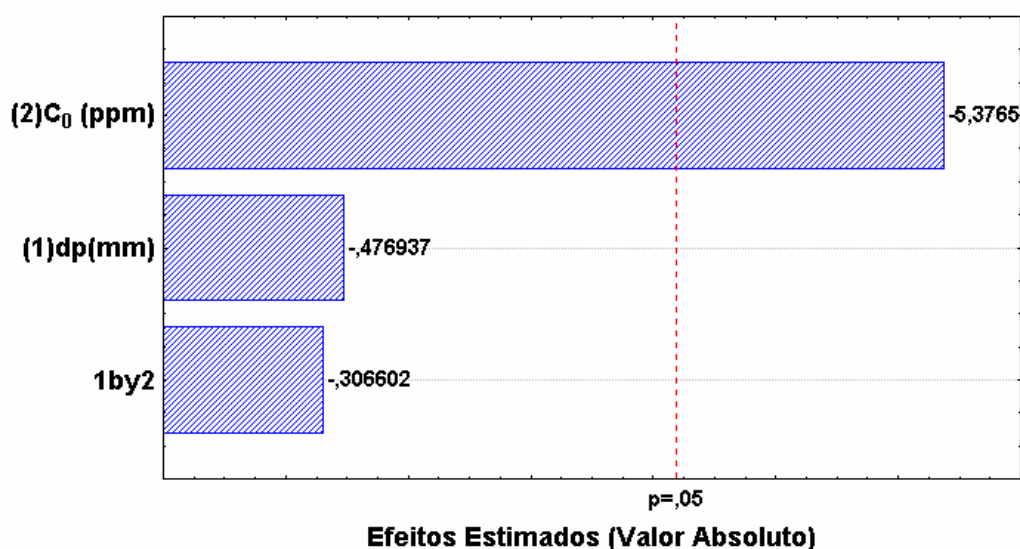


Figura 4.15 – Diagrama de Pareto dos efeitos de porcentagem total de remoção do cobre pela argila Bofe.

Com base nos dados da Tabela 4.6 e considerando que um valor de 95% de confiança é satisfatório e a partir do diagrama de Pareto, foi possível estabelecer um modelo linear (Equação 4.2) para %RT, cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo Statistica 5.0.

$$\%RT = 74,72 - 0,2683C_0 \quad (4.2)$$

O modelo linear, apresentou um coeficiente de regressão (R^2) igual a 0,90692. A validade deste modelo foi confirmada analisando-se a variância dos resultados (ANOVA). De

acordo com o valor de F_c/F_t (2,75) o modelo matemático para porcentagem total de remoção (%RT) é apenas significativo dentro da faixa de valores estudados.

4.3.4.3 Quantidade total adsorvida e porcentagem útil de remoção

As respostas quantidade total de remoção (q) e porcentagem útil de remoção (%RU), não receberam influência estatisticamente significativa das variáveis de entrada estudadas neste planejamento. No caso da quantidade total de remoção (q) é importante ressaltar que os maiores valores de q foram obtidos com os valores intermediários das variáveis de entrada ($dp = (0,65 \pm 0,06)$ e $C_0 = 100$ ppm).

Kurama e Kaya (1996) trabalharam com uma zeólita do grupo da clinoptilolita, da Turquia, em sistema contínuo. Os autores testaram pequenas colunas de clinoptilolita comercial com diferentes granulometrias (0,850-2,0; 0,6-0,85 e 0,425-0,6). Foi observado que as frações de menor tamanho não foram apropriadas, pois causaram uma alta resistência ao fluxo, devido ao empacotamento e diminuição da permeabilidade das partículas de clinoptilolita na coluna. Dessa forma, os autores concluíram que para um processo de extração contínuo deve ser necessário o uso de uma zeólita de tamanho intermediário entre 0,60 e 0,85 mm. Semelhante a este estudo, encontramos os maiores valores de q em $dp = (0,65 \pm 0,06)$.

Os valores obtidos de porcentagem útil de remoção (%RU) são todos muito próximos e por isso, esta variável não recebeu influência estatisticamente significativa das variáveis de entrada do planejamento experimental 2^2 .

4.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO COBRE SOBRE A ARGILA BOFE

Considerando a completa saturação do leito, a concentração de equilíbrio na saída da coluna (C_e) é igual a concentração inicial de alimentação (C_0).

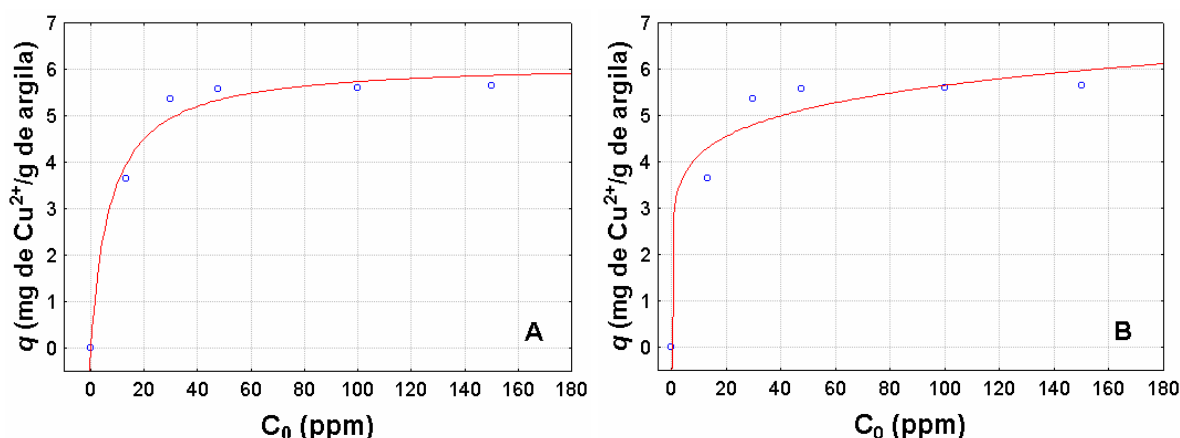
Através do balanço de massa realizado sobre as curvas de ruptura obtidas experimentalmente, nas concentrações iniciais de 13,35; 29,64 e 100,1 ppm, diâmetro médio de partícula 0,855mm e vazão de 4mL/min, obteve-se os valores de quantidade total adsorvida (q) de cobre pela argila Bofe, apresentados na Tabela 4.7.

Nas concentrações iniciais de 49,5 e 150,0 ppm os valores de q foram extraídos do planejamento experimental na condição de diâmetro de partícula do adsorvente 0,855mm.

Tabela 4.7 – Resultados obtidos de quantidade total adsorvida de cobre pela argila Bofe

C_0 (ppm)	q (mg/g)
0,0	0,0
13,35	3,64
29,64	5,35
49,5	5,58
100,1	5,60
150,0	5,65

Os modelos de Langmuir e de Freundlich ajustaram bem os dados experimentais, empregando o método de estimação não-linear Gauss-Newton do Statistica 5.0 for Windows® e estão mostrados na Figura 4.16.

**Figura 4.16** – Regressão não-linear da isoterma de adsorção de cobre sobre a argila Bofe. (A) Modelo de Langmuir. (B) Modelo de Freundlich.

Observa-se através da Figura 4.16 que os dados experimentais se ajustam mais adequadamente ao modelo de Langmuir. A curva do modelo de Langmuir apresentou um coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9837$) maior do que o encontrado para o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9573$).

Os parâmetros de equilíbrio obtidos para os modelos estudados encontram-se na Tabela 4.8. A constante q_m do modelo de Langmuir indica uma quantidade máxima adsorvida de cobre pela argila Bofe aproximadamente 6,15 mg de metal/g de argila.

Chen e Wang (2004) estudaram a cinética de adsorção do cobre em leito fixo utilizando carvão ativado como adsorvente. Segundo os autores, foi observado que a quantidade máxima adsorvida (q_m) de cobre é 7,03 mg de metal/g de carvão ativado. Em comparação com este

estudo, obtivemos, em um sistema de leito fixo utilizando a argila Bofe como adsorvente uma quantidade máxima de adsorção próxima da q_m do carvão ativado de Chen e Wang (2004).

Tabela 4.8 – Parâmetros obtidos pela regressão não-linear das equações de Langmuir e Freundlich

Metal/Argila	Langmuir ($R^2 = 0,9837$)	Freundlich ($R^2 = 0,9573$)
Cu/Bofe	$q_m = 6,1533$ $b = 0,1366$	$k = 3,042$ $n = 0,135$

Abollino *et al.* (2003) obtiveram em um sistema contínuo, uma capacidade total de adsorção do cobre sobre uma Na-montmorilonita de 3,04mg de metal/g de adsorvente. Em nosso estudo, a argila Bofe em sistema de leito fixo, apresentou uma quantidade total de metal adsorvida duas vezes maior do que a argila da pesquisa de Abollino *et al.* (2003).

4.5 ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (ZTM) PARA ADSORÇÃO DE CÁDMIO SOBRE A ARGILA BOFE

No estudo de vazão realizado com base na zona de transferência de massa (ZTM) a concentração de alimentação de cádmio foi mantida constante em torno de 150ppm, enquanto a vazão variou em 4, 5 e 6 mL/min. Os valores dos dados experimentais obtidos neste estudo estão nos anexos (página 88). As curvas de ruptura nas diferentes vazões de operação estão apresentadas na Figura 4.17.

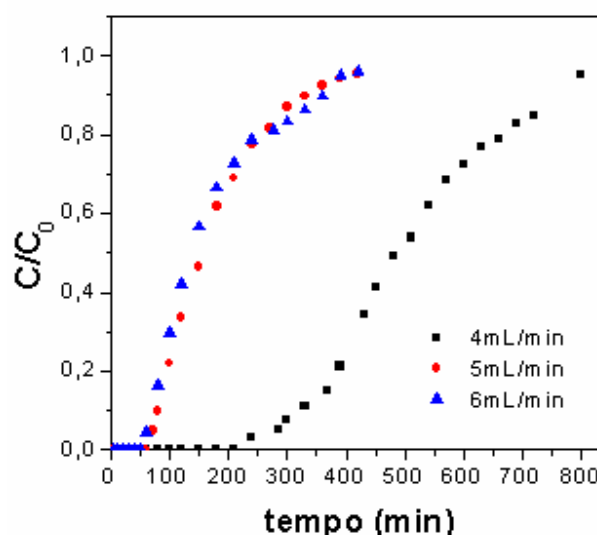


Figura 4.17 – Curvas de ruptura para o sistema Cd^{2+} /argila Bofe em diferentes vazões e 150ppm de cádmio em solução.

A partir da Figura 4.17, verificou-se que as curvas de ruptura apresentam diferentes comportamentos, o que indica a forte influência da vazão nas resistências difusionais.

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores calculados de ZTM pela Equação 3.4.

Tabela 4.9 – Valores da ZTM para adsorção de cobre sobre a argila Bofe

Vazão (mL/min)	ZTM (cm)
4	8,05
5	7,95
6	8,61

Através da Tabela 4.9, observa-se que na vazão de 5mL/min foi obtido o menor valor de comprimento da ZTM (7,95cm). Assim, determinada uma boa condição de vazão, fez-se um planejamento para avaliar a influência do diâmetro de partícula da argila e da concentração de alimentação de cádmio em solução sobre o processo a as respostas de interesse.

4.6 REMOÇÃO DO CÁDMIO PELA ARGILA BOFE

A partir do estudo de vazão realizado com base na ZTM, fixou-se a vazão de 5mL/min como a vazão de operação para remoção do cádmio pela argila Bofe e aplicou-se o planejamento experimental descrito pela Tabela 3.1. Os valores dos dados experimentais obtidos neste planejamento estão nos anexos (páginas 89 e 90).

4.6.1 Reprodutibilidade dos Dados Experimentais

O planejamento experimental, utilizado para o sistema de adsorção do cádmio sobre a argila Bofe, contém três experimentos realizados no ponto central que corresponde à média dos níveis (-1) e (+1), nas mesmas condições de operação. Com isso é possível verificar a reprodutibilidade dos dados experimentais.

Os resultados obtidos para os experimentos realizados no ponto central estão mostrados na Figura 4.18, onde se representam as concentrações de saída pela concentração inicial de alimentação em função do tempo de efluência.

Pelas curvas obtidas, observa-se que estas possuem uma boa reprodutibilidade, sem muitas variações para o sistema experimental. O valor do desvio médio entre as curvas é de $\pm 0,38\%$ para o sistema de adsorção de cádmio sobre a argila Bofe.

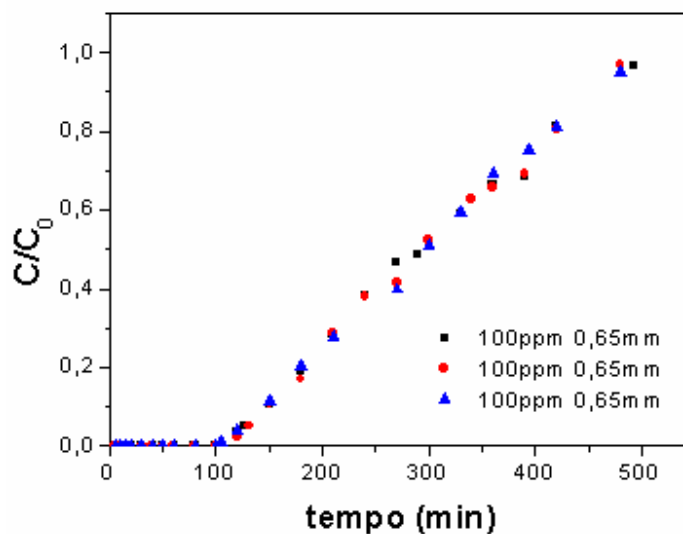


Figura 4.18 – Reprodutibilidade das curvas de ruptura.

4.6.2 Efeito da Concentração Inicial sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Bofe)

No estudo do efeito da concentração de alimentação da coluna, foi avaliado um intervalo de 50 a 150 ppm de cádmio em solução. A Figura 4.19 mostra as curvas de ruptura obtidas, quando fixou-se um diâmetro de partícula.

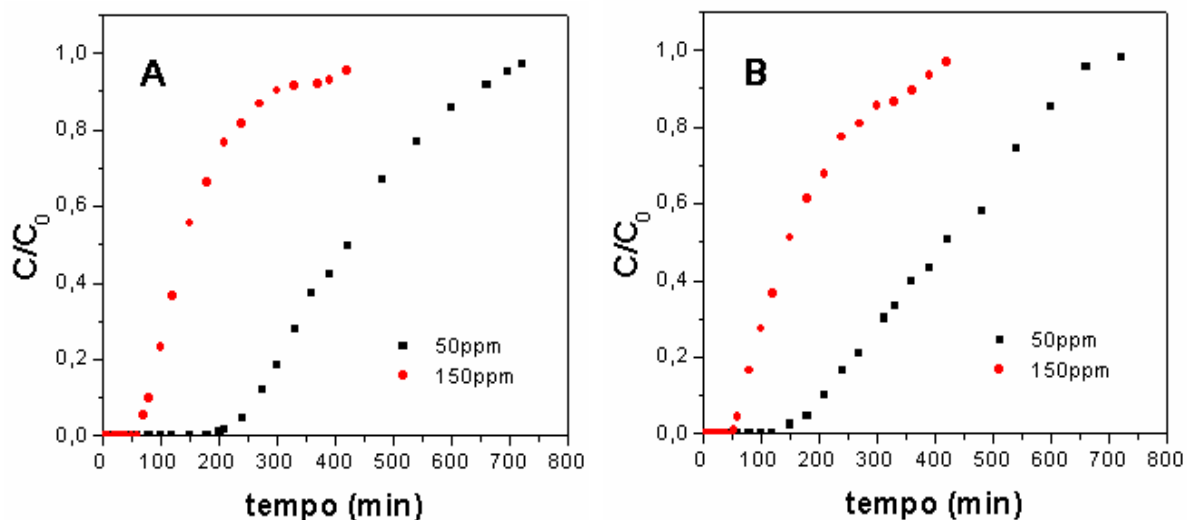


Figura 4.19 – Efeito da concentração inicial de Cd^{2+} para adsorção sobre a argila Bofe com diâmetro de partícula (A) 0,46mm e (B) 0,855mm.

Através dos gráficos da Figura 4.19 observou-se a adsorção de cádmio sobre a argila Bofe é fortemente influenciada pela concentração inicial. Quanto menor a concentração inicial de cádmio em solução maior é a resistência a saturação e o tempo útil de remoção do metal. Este resultado indica que a argila Bofe é interessante para remover cádmio em processos onde ele se encontra em baixas concentrações.

4.6.3 Efeito do Diâmetro de Partícula do Adsorvente sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Bofe)

No estudo do efeito do diâmetro de partícula do adsorvente, foi avaliado um intervalo de 0,46 a 0,855 mm. A Figura 4.20 mostra as curvas de ruptura obtidas, quando fixou-se uma concentração inicial do cádmio em solução.

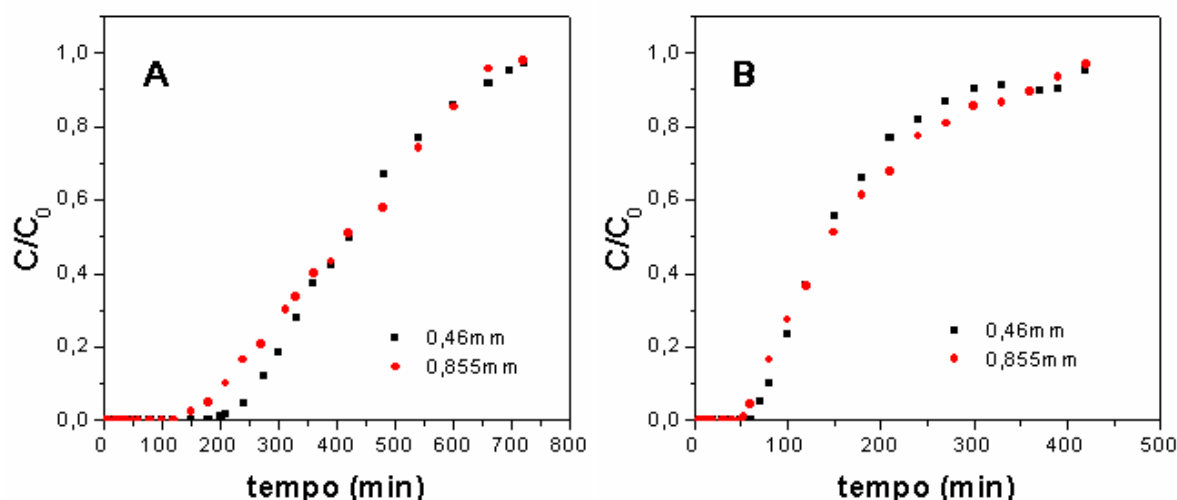


Figura 4.20 – Efeito do diâmetro de partícula do adsorvente para adsorção do Cd^{2+} sobre a argila Bofe nas concentrações de (A) 50ppm e (B) 150ppm.

A remoção de cádmio pela argila Bofe não é um processo rápido no qual a ruptura do leito é atingida dentro de um certo tempo. Pelo menos aos primeiros 60min (Figura 4.20B), foram retidos mais que 95% do presente cátion em solução. Seguindo esta fase, um processo de adsorção lento acontece e o equilíbrio é atingido então dentro de no mínimo 500min. Restrições de difusão são extremamente importantes nestes processos. Como pode-se observar nos gráficos da Figura 4.20, o diâmetro médio de partículas do adsorvente não apresenta influência sobre o processo de remoção do cádmio pela argila Bofe. Este resultado é um forte indício de que a difusão no macroporo não é a etapa controladora do processo.

4.6.4 Análise Estatística das Variáveis de Resposta

Através do balanço de massa realizado com base nas curvas de ruptura obtidas experimentalmente (Figuras 4.18 a 4.20), para adsorção do cádmio sobre a argila Bofe, obteve-se os valores de quantidade útil adsorvida (q_u) do metal, quantidade total adsorvida (q) do metal, porcentagem de remoção útil (%RU) e porcentagem de remoção total (%RT) como variáveis de resposta do planejamento experimental.

A Tabela 4.10 apresenta os dados obtidos das variáveis de resposta e a matriz do planejamento experimental 2^2 , com base nos níveis das variáveis de entrada, diâmetro médio de partícula da argila (dp) e concentração inicial de alimentação de cádmio em solução (C_0), apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 4.10 – Matriz do planejamento fatorial 2^2

Exp.	dp (mm)	C_0 (ppm)	q_u (mg/g)	%RU (%)	q (mg/g)	%RT (%)
1	(0,46±0,04)	50	4,42	95,35	9,60	59,20
2	(0,855±0,145)	50	3,01	95,18	9,40	57,67
3	(0,46±0,04)	150	4,59	94,70	11,83	41,00
4	(0,855±0,145)	150	3,28	95,61	11,86	41,39
5	(0,65±0,06)	100	5,24	95,00	12,73	59,70
6	(0,65±0,06)	100	5,43	94,80	12,70	61,29
7	(0,65±0,06)	100	5,03	96,11	12,20	59,19

Nenhuma das respostas avaliadas receberam influência estatisticamente significativa das variáveis de entrada estudadas neste planejamento. Neste planejamento experimental, a argila Bofe mostrou uma elevada capacidade de reter os cátions Cd^{2+} em sua estrutura e provavelmente por esta facilidade em adsorver este metal, as variáveis de resposta não receberam influência das variáveis de entrada estudadas.

4.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO CÁDMIO SOBRE A ARGILA BOFE

Considerando a completa saturação do leito, a concentração de equilíbrio na saída da coluna (C_e) é igual a concentração inicial de alimentação (C_0). Através do balanço de massa realizado sobre as curvas de ruptura obtidas experimentalmente, nas concentrações iniciais de 18,64; 231,0 e 309,0 ppm, diâmetro médio de partícula 0,855mm e vazão de 5mL/min, obteve-se os valores de quantidade total adsorvida (q) de cádmio pela argila Bofe, apresentados na

Tabela 4.11. Nas concentrações iniciais de 49,5 e 150,1 ppm os valores de q foram extraídos do planejamento experimental na condição de diâmetro de partícula do adsorvente 0,855mm.

Tabela 4.11 – Resultados obtidos de quantidade total adsorvida de cádmio pela argila Bofe

C_0 (ppm)	q (mg/g)
0,0	0,0
18,64	8,50
49,50	9,40
150,1	11,86
231,0	12,30
309,0	11,09

Os modelos de Langmuir e de Freundlich ajustaram bem os dados experimentais, empregando o método de estimação não-linear Gauss-Newton do Statistica 5.0 for Windows® e estão mostrados na Figura 4.21.

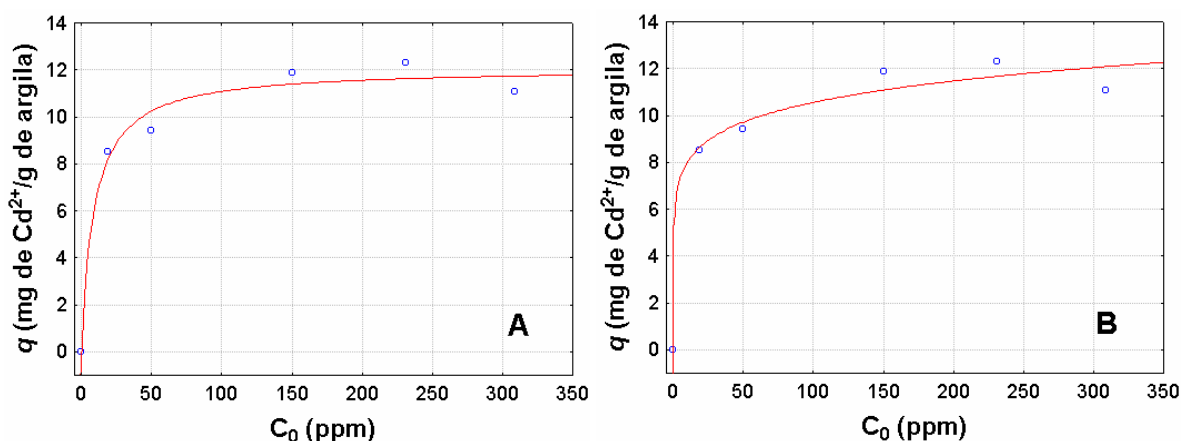


Figura 4.21 – Regressão não-linear da isoterma de adsorção de cádmio sobre a argila Bofe. (A) Modelo de Langmuir. (B) Modelo de Freundlich.

Observa-se através da Figura 4.21 que os dados experimentais se ajustam mais adequadamente ao modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir apresentou um coeficiente de correlação ($R^2 = 0,982$) maior do que o apresentado por Freundlich ($R^2 = 0,970$). Os parâmetros de equilíbrio obtidos para os modelos estudados encontram-se na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Parâmetros obtidos pela regressão não-linear das equações de Langmuir e Freundlich

Metal/Argila	Langmuir ($R^2 = 0,982$)	Freundlich ($R^2 = 0,970$)
Cd/Bofe	$q_m = 12,0739$ $b = 0,1117$	$k = 6,070$ $n = 0,120$

A constante q_m do modelo de Langmuir indica a quantidade máxima adsorvida de cádmio pela argila Bofe. Abollino *et al.* (2003) obtiveram em um sistema contínuo, uma capacidade máxima de adsorção do cádmio sobre uma Na-montmorilonita de 5,20 mg de metal/g de adsorvente. Em nosso estudo, a argila Bofe em sistema de leito fixo, apresentou quantidade máxima adsorvida de metal aproximadamente 12,1 mg de metal/g de adsorvente.

4.8 AFINIDADE DA ARGILA BOFE

De acordo com o modelo de Freundlich, a constante k é uma indicação da quantidade adsorvida do metal, maiores valores de k representam uma maior afinidade do adsorvente pelo metal (Sãg *et al.*, 2000). Verifica-se pelas Tabelas 4.8 e 4.12, k de 3,042 para o Cu^{2+} e 6,07 para o Cd^{2+} . De acordo com estes valores a ordem de afinidade da argila Bofe será $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

A adsorção de Cd^{2+} e Zn^{2+} de soluções aquosas foi investigada 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. Em nosso estudo, encontrou-se que o Cd^{2+} possui duas vezes mais afinidade que o Cu^{2+} , isto pode ter ocorrido devido ao mesmo efeito observado por Pradas *et al.* (1994).

4.9 REMOÇÃO DO COBRE PELA ARGILA VERDE-LODO

Realizaram-se testes preliminares, nas vazões mais favoráveis e em diversas concentrações, mas os resultados obtidos não são confiáveis para afirmar que houve a adsorção do cobre sobre a argila Verde-Lodo.

Abollino *et al.* (2003) observaram que o Cu^{2+} é pouco adsorvido por uma Na-montmorilonita porque em água o Cu^{2+} apresenta a complexação $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que impede a troca catiônica com a superfície da argila. A adsorção do cobre sobre a argila Verde-Lodo, provavelmente seja muito difícil por causa da complexação do Cu^{2+} descrita por Abollino *et al.* (2003) e por não foi observada a remoção deste metal por esta argila.

4.10 REMOÇÃO DO CÁDMIO PELA ARGILA VERDE-LODO

Realizaram-se testes preliminares e os resultados indicaram que para a argila Verde-Lodo o intervalo de concentração inicial do cádmio em solução poderia ser maior do que o estudado para argila Bofe. Assim sendo, e incluindo a vazão como uma terceira variável a ser

estudada, aplicou-se o planejamento experimental descrito pela Tabela 3.2. Os valores dos dados experimentais obtidos neste planejamento estão nos anexos (páginas 90 e 91).

4.10.1 Reprodutibilidade dos Dados Experimentais

O planejamento experimental, utilizado para o sistema de adsorção do cádmio sobre a argila Verde-Lodo, contém três experimentos realizados no ponto central que corresponde à média dos níveis (-1) e (+1), nas mesmas condições de operação. Com isso é possível verificar a reprodutibilidade dos dados experimentais.

Os resultados obtidos para os experimentos realizados no ponto central estão mostrados na Figura 4.22, onde se representam as concentrações de saída pela concentração inicial de alimentação em função do tempo de efluência.

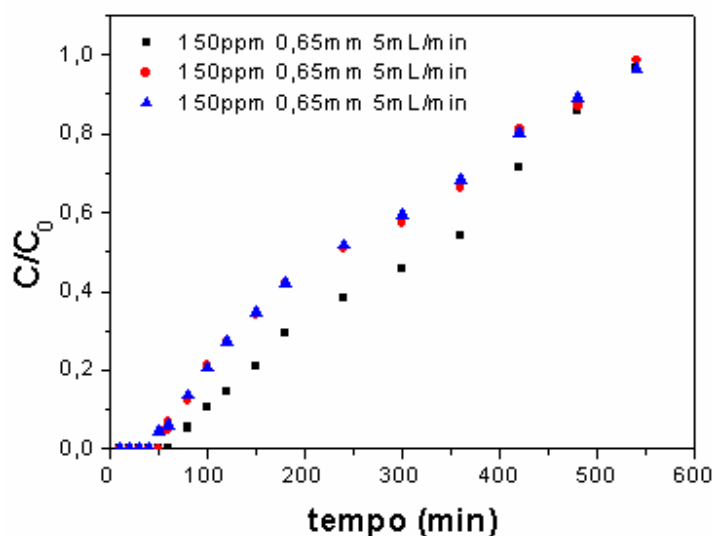


Figura 4.22 – Reprodutibilidade das curvas de ruptura.

Pelas curvas obtidas, observa-se que estas possuem certa reprodutibilidade, apesar das variações, que podem ter ocorrido devido ao efeito de dispersão axial. O valor do desvio médio entre as curvas é de $\pm 4,8\%$ para a adsorção de Cd^{2+} sobre a argila Verde-Lodo.

4.10.2 Efeito do Diâmetro de Partícula do Adsorvente sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Verde-Lodo)

No estudo do efeito do diâmetro de partícula do adsorvente, foi avaliado um intervalo de 0,46 a 0,855 mm. A Figura 4.23 mostra as curvas de ruptura obtidas, quando fixou-se uma concentração inicial do cádmio em solução e uma vazão de operação.

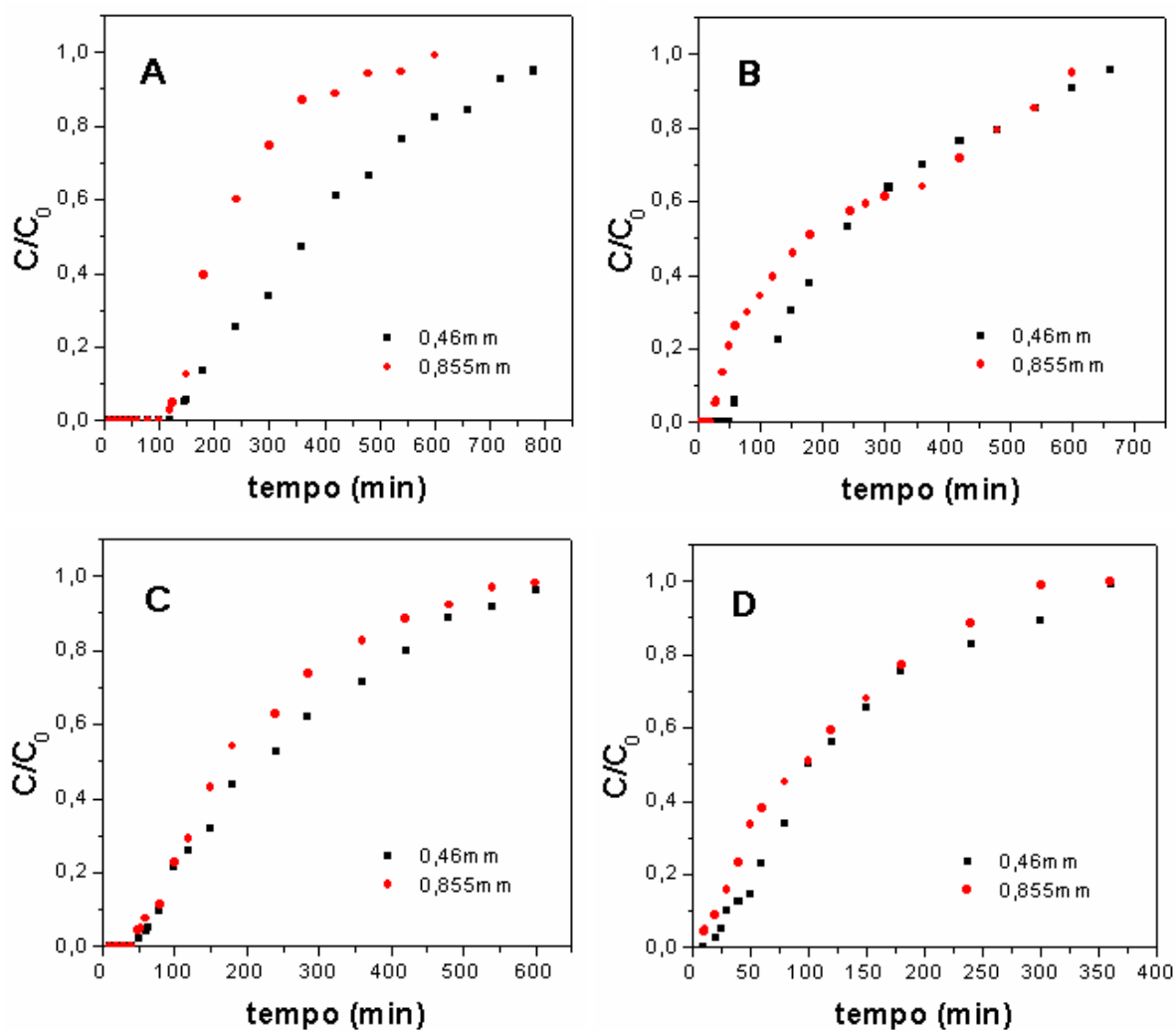


Figura 4.23 – Efeito do diâmetro de partícula do adsorvente para adsorção do Cd^{2+} sobre a argila Verde-Lodo nas concentrações e vazões de: (A) 50ppm e 4mL/min; (B) 150ppm e 4mL/min; (C) 50ppm e 6mL/min; (D) 150ppm e 6mL/min.

A remoção de cádmio pela argila Verde-Lodo é um processo mais rápido, do que a remoção deste cátion pela argila Bofe. Nos piores experimentos (Figura 4.23D), aos primeiros 5min, foram retidos mais que 95% do cátion presente em solução. Seguindo esta fase, um processo de adsorção lento acontece e o equilíbrio é atingido então dentro de no mínimo 400min.

De um modo geral, observa-se que o diâmetro médio de partículas do adsorvente não influencia no processo de adsorção de cádmio pela argila Verde-Lodo. Isto é uma forte evidência de que a difusão nos macroporos não é a etapa controladora do processo.

4.10.3 Efeito da Concentração Inicial sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Verde-Lodo)

No estudo do efeito da concentração inicial de cádmio em solução, foi avaliado um intervalo de 50 a 250 ppm de cádmio em solução. A Figura 4.24 mostra o comportamento das curvas de ruptura obtidas, quando fixou-se uma vazão.

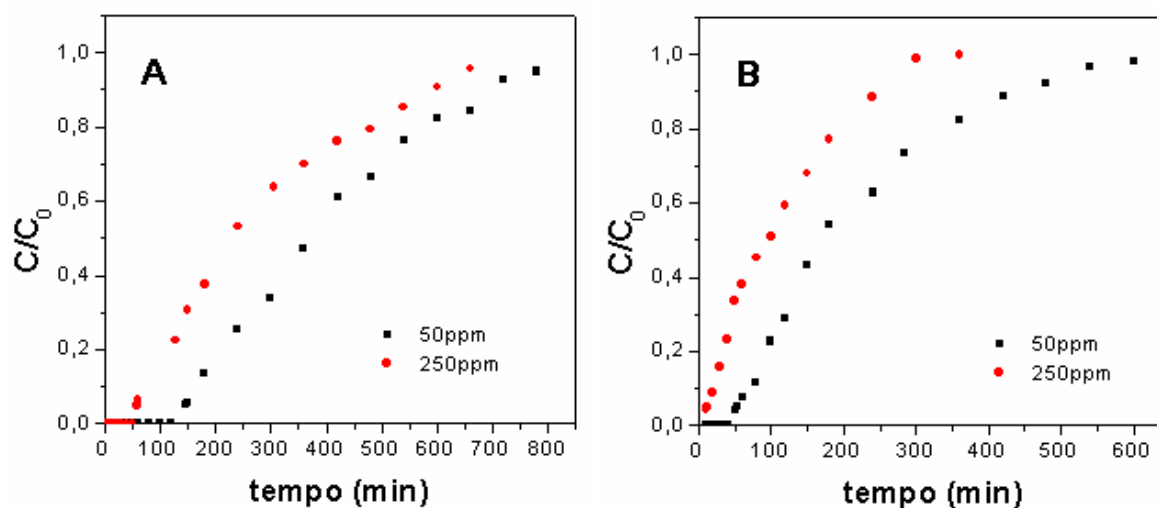


Figura 4.24 – Efeito da concentração inicial de Cd^{2+} para adsorção sobre a argila Verde-Lodo com vazão (A) 4mL/min e (B) 6mL/min.

Observa-se que nas concentrações iniciais menores, 50ppm, ilustradas na Figura 4.25, o experimento com vazão de operação mais elevada, 6mL/min, possui um tempo de ruptura menor que o apresentado pela vazão de 4mL/min. Da mesma forma, nas concentrações iniciais maiores, 250ppm, este comportamento é observado.

4.10.4 Efeito da Vazão de Operação sobre as Curvas de Ruptura (Cádmio sobre a Argila Verde-Lodo)

No estudo do efeito da vazão de operação do sistema, foi avaliado um intervalo de 4 a 6 mL/min. A Figura 4.25 mostra o comportamento das curvas de ruptura obtidas, quando fixou-se uma concentração inicial de Cd^{2+} .

Nos experimentos com vazões de operação menores, 4mL/min, ilustradas na Figura 4.25, o efluente com concentração inicial mais elevada, 150ppm, possui um tempo de ruptura menor que o apresentado com concentração inicial de 50ppm. Da mesma forma, nos valores de vazão maiores, 6mL/min, este comportamento é observado.

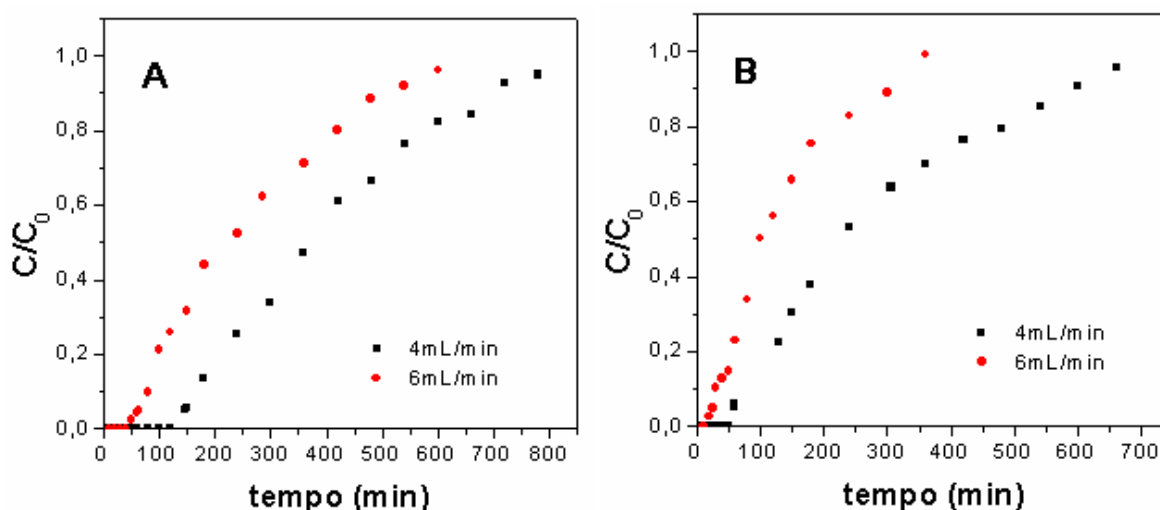


Figura 4.25 – Efeito da vazão de operação para adsorção sobre a argila Verde-Lodo com concentração inicial de cádmio em solução (A) 50ppm e (B) 250ppm.

4.10.5 Análise Estatística das Variáveis de Resposta

Através do balanço de massa realizado com base nas curvas de ruptura obtidas experimentalmente (Figuras 4.23 a 4.25), para adsorção do cádmio sobre a argila Verde-Lodo, obteve-se os valores de quantidade útil adsorvida (q_u) do metal, quantidade total adsorvida (q) do metal, porcentagem de remoção útil (%RU) e porcentagem de remoção total (%RT) como variáveis de resposta do planejamento experimental.

A Tabela 4.13 apresenta os dados obtidos das variáveis de resposta e a matriz do planejamento experimental 2^3 , com base nos níveis das variáveis de entrada, diâmetro médio de partícula da argila (d_p), concentração inicial de alimentação de cádmio em solução (C_0) e vazão de operação do sistema (V), apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 4.13 – Matriz do planejamento fatorial 2^3

Exp.	d_p (mm)	C_0 (ppm)	V (mL/min)	q_u (mg/g)	%RU (%)	q (mg/g)	%RT (%)
1	(0,46±0,04)	50	4	1,32	95,00	3,88	50,25
2	(0,855±0,145)	50	4	1,19	94,97	2,41	40,57
3	(0,46±0,04)	250	4	2,37	94,97	12,30	42,16
4	(0,855±0,145)	250	4	1,04	94,22	10,69	44,79
5	(0,46±0,04)	50	6	0,73	95,00	3,46	41,51
6	(0,855±0,145)	50	6	0,60	95,00	2,89	34,75
7	(0,46±0,04)	250	6	1,09	95,00	9,29	34,75
8	(0,855±0,145)	250	6	0,08	95,00	7,72	29,00
9	(0,65±0,06)	150	5	1,54	94,97	8,62	45,94
10	(0,65±0,06)	150	5	1,70	94,60	8,69	46,48
11	(0,65±0,06)	150	5	1,38	95,45	8,55	45,85

Dentre as respostas apresentadas na Tabela 4.13, sofreram influência das variáveis de entrada a quantidade útil adsorvida (q_u) e a quantidade total adsorvida (q).

4.10.5.1 Quantidade útil adsorvida

A Figura 4.26 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem de valores absolutos, levando em consideração a quantidade útil adsorvida (q_u). A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada que corresponde ao valor de $p = 0,05$ indicando o quanto o efeito é significativo.

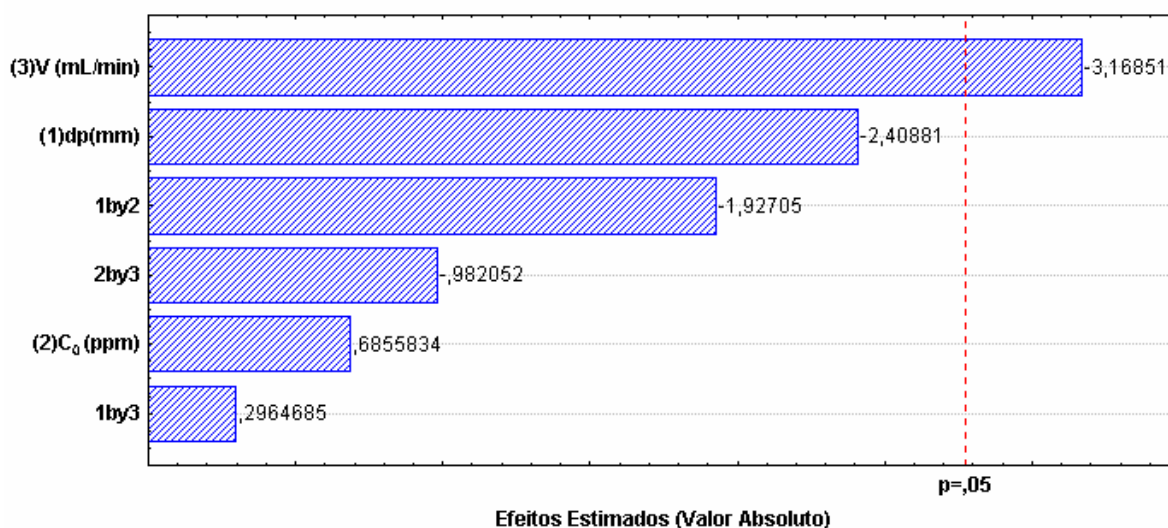


Figura 4.26 – Diagrama de Pareto dos efeitos de quantidade útil adsorvida de cádmio pela argila Verde-Lodo.

Com base nos dados da Tabela 4.13, considerando que um valor de 95% de confiança é satisfatório e a partir do diagrama de Pareto, foi possível estabelecer um modelo linear (Equação 4.3) para q_u , cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo Statistica 5.0.

$$q_u = 3,36 - 0,4275V \quad (4.3)$$

O modelo linear, apresentou um coeficiente de regressão (R^2) igual a 0,8405. A validade deste modelo foi confirmada analisando-se a variância dos resultados (ANOVA). De acordo com o valor de F_c/F_t (0,9982) o modelo matemático para q_u não é representativo dos dados.

4.10.5.2 Quantidade total adsorvida

A Figura 4.27 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem de valores absolutos, levando em consideração a quantidade total adsorvida (q). A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada que corresponde ao valor de $p = 0,05$ indicando o quanto o efeito é significativo.

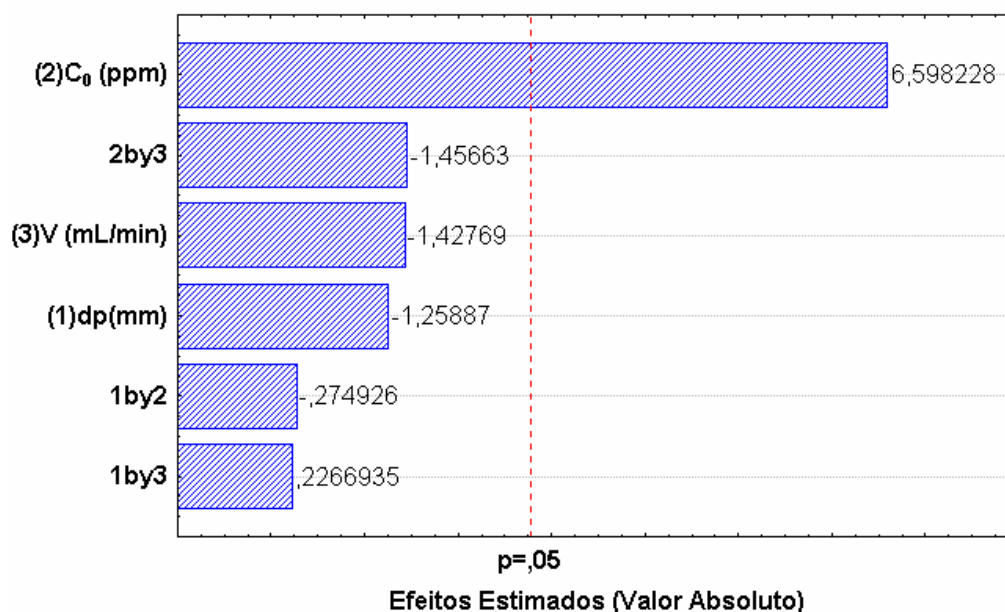


Figura 4.27 – Diagrama de Pareto dos efeitos de quantidade total de remoção do cádmio pela argila Verde-Lodo.

Com base nos dados da Tabela 4.13, considerando que um valor de 95% de confiança é satisfatório e a através do diagrama de Pareto, foi possível estabelecer um modelo linear (Equação 4.4) para q , cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo Statistica 5.0.

$$q = 1,977 + 0,0342C_0 \quad (4.4)$$

O modelo linear, apresentou um coeficiente de regressão (R^2) igual a 0,92511. A validade deste modelo foi confirmada analisando-se a variância dos resultados (ANOVA). De acordo com o valor de F_c/F_t (4,05) o modelo matemático para quantidade total adsorvida (q) é preditivo dentro da faixa de valores estudados e indica que a regressão ajusta bem os valores experimentais de q .

Silva (2005) trabalhou com duas argilas bentoníticas, de Pernambuco, em sistema de leito fixo. Foi observado nesse estudo, que a concentração inicial de alimentação de Cd^{2+} influi significativa e positivamente na quantidade adsorvida de metal em ambas as argilas. Da mesma forma, encontrou-se para a argila Verde-Lodo este resultado.

Para avaliar a confiabilidade do modelo, observa-se a relação entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados experimentalmente de q , Figura 4.28 e a dispersão dos pontos mostrada pelo coeficiente de regressão (R^2) indicando a confiabilidade do modelo.

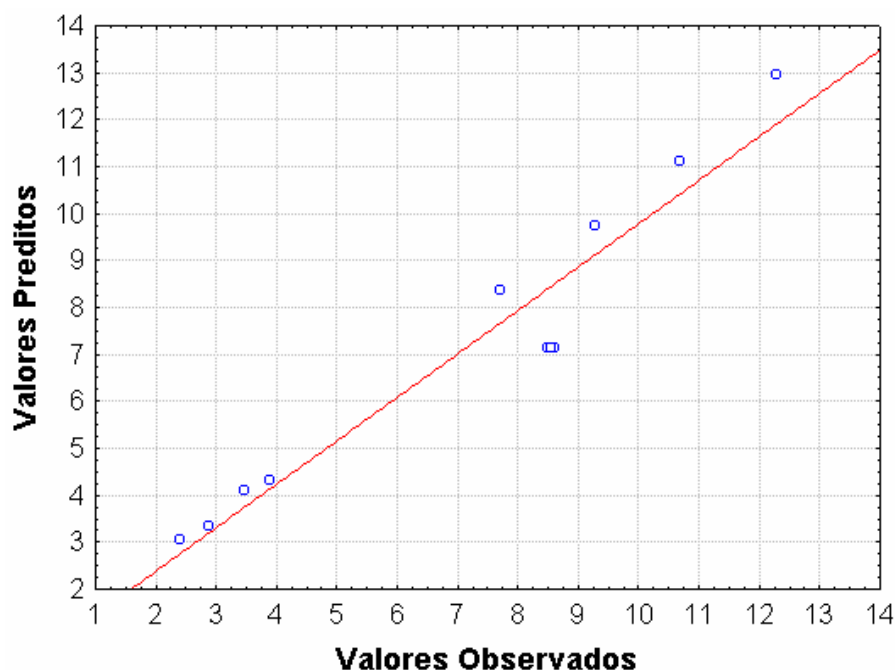


Figura 4.28 – Relação entre as respostas de q_u previstas pelo modelo e observadas no processo de adsorção de cobre pela a argila Bofe.

A Figura 4.29 apresenta as superfícies de resposta obtida para q , relacionando as variáveis de entrada diâmetro médio de partícula da argila (d_p) e vazão (V) com a concentração inicial de cádmio em solução (C_0).

Os gráficos da Figura 4.29, mostraram que para valores baixo de V e d_p , têm-se valores de q mais altos. Verificando as superfícies de resposta, confirmou-se que a variável C_0 apresenta a maior influência sobre a dinâmica estudada. Para valores altos de C_0 a quantidade adsorvida de cádmio é maior, o que é bastante coerente, pois se tem mais metal em solução a tendência é aumentar a quantidade adsorvida desse metal.

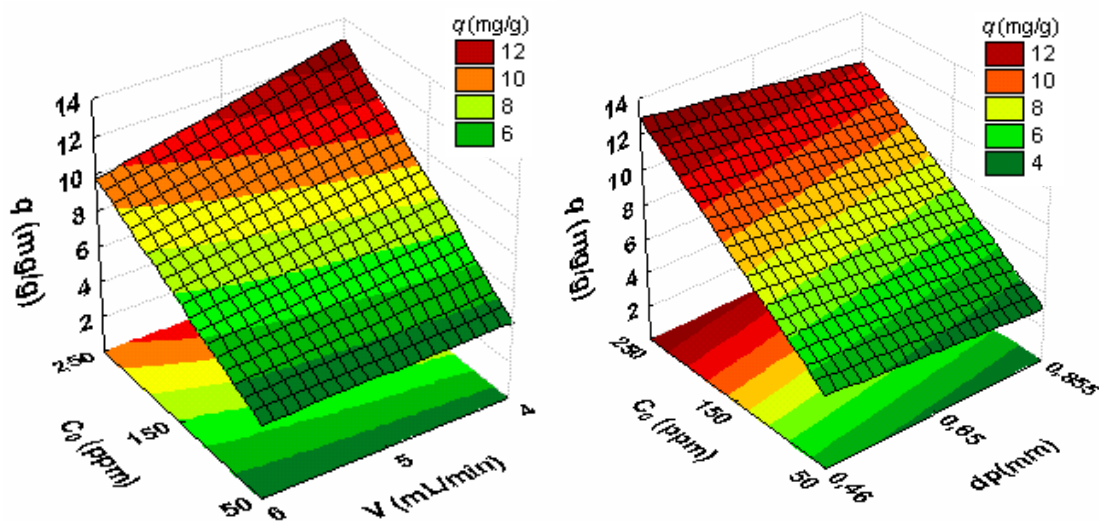


Figura 4.29 – Superfícies de resposta da quantidade total de remoção do sistema em função das variáveis de entrada.

4.10.5.3 Porcentagem útil e total de remoção

As respostas porcentagem útil de remoção (%RU) e porcentagem total de remoção (%RT), não receberam influência estatisticamente significativa das variáveis de entrada estudadas neste planejamento. No caso da %RU é importante ressaltar que os valores obtidos desta variável, são todos muito próximos e por esta razão a %RU não recebeu influência estatisticamente significativa das variáveis de entrada.

Foi encontrada uma maior porcentagem total de remoção dos íons de cádmio de soluções com baixos valores de C_0 (50ppm), quando comparou-se a valores de C_0 altos (250ppm). Quando a argila Verde-Lodo era usada como adsorvente, aproximadamente 800min de contato resultaram na retenção de 50% de Cd^{2+} presente em uma solução com $C_0 = 50ppm$ que correspondem a remoção de 3,88mg/g à vazão de 4mL/min. Quando C_0 tinha 250ppm, a remoção de Cd^{2+} era 42% (12,3mg/g), e com $C_0 = 150ppm$, a remoção era em torno de 46% (~8,5mg/g).

4.11 TENDÊNCIA DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO CÁDMIO SOBRE A ARGILA VERDE-LODO

Considerando a completa saturação do leito, a concentração de equilíbrio na saída da coluna (C_e) é igual a concentração inicial de alimentação (C_0). Para as concentrações de 100, 150 e 200 ppm os valores de q foram obtidos a partir da equação de ajuste do planejamento

experimental, Equação 4.4. Nas concentrações de 50 e 250 ppm os valores de q foram extraídos do planejamento experimental nas condições de diâmetro de partícula do adsorvente 0,46mm e vazão 4mL/min. Estes valores estão dispostos na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Resultados de quantidade total adsorvida de cádmio pela argila Verde-Lodo

C_0 (ppm)	q (mg/g)
0,0	0,0
50,0	3,88
100,0	5,39
150,0	7,11
200,0	8,81
250,0	12,30

Os modelos de Langmuir e de Freundlich não ajustaram os dados experimentais (ver nos anexos, Figura A2, página 92), empregando o modelo de BET também não obtivemos um bom ajuste (Figura A2), mas através do modelo de GAB e a partir do método de estimação não-linear Gauss-Newton do Statistica 5.0 for Windows® foi possível obter o resultado mostrado na Figura 4.30.

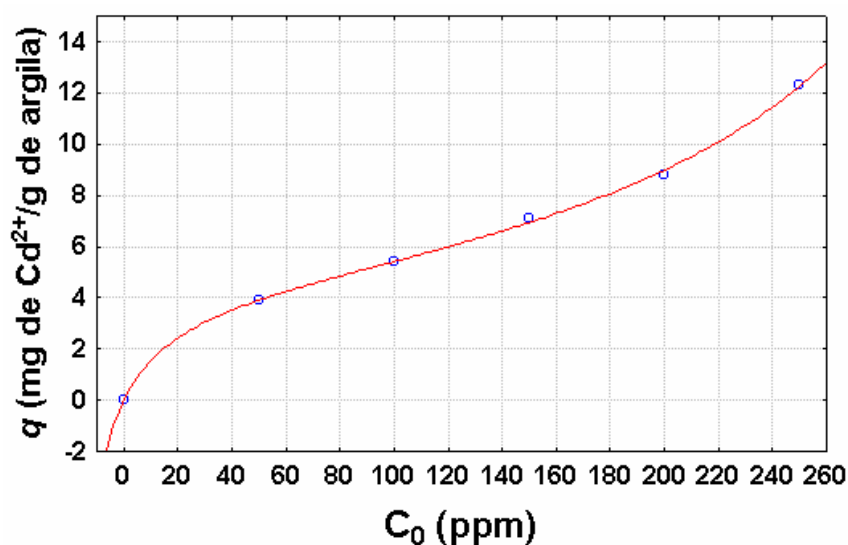


Figura 4.30 – Regressão não-linear da tendência de isoterma de adsorção de cádmio sobre a argila Verde-Lodo utilizando o modelo de GAB.

Observa-se através da Figura 4.30 que os dados se ajustam adequadamente ao modelo de GAB. A curva do modelo de GAB mostrou um comportamento de isoterma do tipo II para adsorção do cádmio sobre a argila Verde-Lodo com um coeficiente de correlação ($R^2 =$

0,9993). Os parâmetros de equilíbrio obtidos para o modelo estudado encontram-se na Tabela 4.15. A constante q_m do modelo de GAB indica uma quantidade máxima adsorvida de cádmio na monocamada pela argila Verde-Lodo aproximadamente 5,1 mg de metal/g de argila.

Tabela 4.15 – Parâmetros obtidos pela regressão não-linear da equação de GAB

Metal/Argila	GAB ($R^2 = 0,9993$)
Cd/Verde-Lodo	$q_m = 5,0542$ $b = 18,1958$ $K = 0,00209$

4.12 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muitos adsorventes comerciais possuem cristais microporosos formados dentro de pellets macroporosos. Tais adsorventes oferecem dois tipos diferentes de resistência à transferência de massa: a resistência nos cristais do adsorvente ou micropartículas e a resistência no pellet macroporoso. Existe ainda uma resistência adicional à transferência de massa associada com o transporte de massa no fluido ao redor da partícula de adsorvente, isto é, a resistência no filme externo (RUTHVEN, 1984).

Dependendo das condições a que esteja submetido um determinado sistema, a difusão pode ser controlada pela combinação de todas as resistências mencionadas anteriormente ou por apenas uma resistência dominante.

De acordo com a análise de BET as argilas Bofe e Verde-Lodo não possuem microporos. Isto elimina a possibilidade da resistência no microporo ser uma etapa controladora do processo de adsorção dos metais estudados.

Com a variação do diâmetro médio de partícula de argila estudado nos respectivos planejamentos experimentais, verificou-se que esta variável não tem influência sobre o processo de adsorção dos metais estudados. Este fato é uma forte indicação de que a resistência no macroporo não é uma etapa controladora do processo.

A troca catiônica também não é uma etapa controladora, porque a argila Verde-Lodo possui maior quantidade de óxidos de cátions trocáveis que a argila Bofe, no entanto apresentou um desempenho na adsorção dos metais estudados inferior ao desempenho da argila Bofe.

Dal Bosco *et al.* (2006) testando duas argilas com diferentes áreas específicas e quantidades de óxidos de cátions trocáveis, mostrou que a troca catiônica controlava o

processo de adsorção de cádmio e manganês. Na pesquisa de Dal Bosco *et al.* (2006) a argila com maior quantidade de cátions trocáveis e menor área específica apresentou uma quantidade máxima adsorvida de cádmio quase duas vezes maior do que a argila com menor quantidade de cátions trocáveis e maior área específica. Estes resultados indicam que todos os locais de troca ficam situados em uma superfície prontamente acessível para os íons de metais pesados, ou seja, a etapa controladora do processo provavelmente é a troca iônica.

Contrariamente ao estudo de Dal Bosco *et al.* (2006) a argila Bofe com menor quantidade de cátions trocáveis e maior área superficial apresentou uma quantidade máxima adsorvida de cádmio na monocamada aproximadamente 12,1 mg de metal/g de adsorvente, enquanto que a argila Verde-Lodo com maior quantidade de cátions trocáveis e menor área específica apresentou uma quantidade máxima adsorvida de cádmio na monocamada de 5,2 mg de metal/g de adsorvente. Estes resultados indicam que todos os locais de troca ficam situados em uma superfície de difícil acesso para os íons de metais pesados, sugerindo como etapa controladora do processo a resistência no filme líquido externo.

Em cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação (CASES *et al.*, 1997). De acordo com dados da literatura os cátions de cobre apresentam um alto grau de hidratação (ABOLLINO *et al.*, 2003), portanto de difícil adsorção, principalmente quando no processo tem-se como etapa controladora a resistência no filme externo. Já os cátions de cádmio, apresentam baixa energia de hidratação (DAL BOSCO *et al.*, 2004) e por isso são mais adsorvidos que os cátions de cobre (ABOLLINO *et al.*, 2003). Em acordo com estes relatos, nosso estudo verificou que os adsorventes Bofe e Verde-Lodo são mais seletivos aos cátions de cádmio e que a argila Verde-Lodo não adsorve os cátions de cobre.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, com a caracterização das argilas pode-se concluir que:

- As argilas bentoníticas estudadas apresentaram composição química de acordo com a maioria das argilas deste grupo.
- A presença de água nos espaços interlamelares das argilas, foi confirmada por Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG). As curvas termogravimétricas, das argilas Bofe e Verde-Lodo indicaram uma perda de massa de 12,15% e 14,3% respectivamente.
- O tratamento térmico à que as amostras foram submetidas não provocou alterações significativas nas composições químicas, porém acarretou aumento em suas áreas superficiais.
- De acordo com a microscopia eletrônica de varredura, não há uma distribuição muito homogênea de partículas nas amostras. Verifica-se através de EDS que a argila Verde-Lodo apresenta maior quantidade de óxidos de cátions trocáveis que a argila Bofe.

Os estudos realizados no presente trabalho, relativos à dinâmica de adsorção de metais pesados em leito fixo de argila, levaram às seguintes conclusões:

Sistema Cu²⁺/Argila Bofe

- O estudo dos parâmetros de transferência de massa, assim como as curvas de ruptura indicam que a vazão de operação mais adequada, isto é, aquela que minimiza as resistências difusionais no leito, para remoção do cobre pela argila Bofe, é 4 mL/min. As curvas de ruptura comprovam que com o aumento da

vazão o ponto de ruptura, o ponto de saturação, a capacidade útil e a capacidade estequiométrica total de remoção tendem a valores menores.

- As curvas de ruptura são influenciadas pela variável de entrada concentração inicial de cobre na alimentação da coluna, sendo que o diâmetro médio de partícula de argila mostrou influência estatisticamente significativa sobre a variável de resposta quantidade útil adsorvida de cobre pela a argila Bofe.
- Para o processo de remoção de cobre pela argila Bofe os valores ótimos de operação do sistema de leito fixo, considerando a quantidade útil adsorvida de metal, são diâmetro de partícula 0,46mm e concentração inicial de cobre em solução 50ppm. O valor máximo alcançado de quantidade útil adsorvida foi de 3,75 mg de metal/g de argila. O modelo obtido pela metodologia de superfície de resposta, para a quantidade útil adsorvida, nas condições estudadas, mostrou-se altamente preditivo com 95% de confiabilidade.
- Os dados experimentais de equilíbrio do sistema Cu^{2+} /Argila Bofe se ajustam satisfatoriamente aos modelos de Langmuir e Freundlich, no entanto a adsorção do cobre sobre a argila Bofe se ajustou melhor ao modelo de Langmuir.

Sistema Cd^{2+} /Argila Bofe

- O estudo dos parâmetros de transferência de massa, assim como as curvas de ruptura indicam que a vazão de operação mais adequada, isto é, aquela que minimiza as resistências difusionais no leito, para remoção do cádmio pela argila Bofe, é 5 mL/min. As curvas de ruptura comprovam que com o aumento da vazão o ponto de ruptura, o ponto de saturação, a capacidade útil e a capacidade estequiométrica total de remoção tendem a valores menores.
- As curvas de ruptura são influenciadas pela variável de entrada concentração inicial de cádmio na alimentação da coluna.
- Nenhuma das variáveis de resposta estudadas recebeu influência das variáveis de entrada do planejamento experimental.
- Os dados experimentais de equilíbrio do sistema Cd^{2+} /Argila Bofe se ajustam satisfatoriamente aos modelos de Langmuir e Freundlich, no entanto a adsorção do cádmio sobre a argila Bofe se ajustou melhor ao modelo de Langmuir.

Sistema Cu²⁺/Argila Verde-Lodo

- Não foi observada a remoção de cobre pela argila Verde-Lodo

Sistema Cd²⁺/Argila Verde-Lodo

- As curvas de ruptura são influenciadas pelas variáveis de entrada concentração inicial de cádmio na alimentação da coluna e vazão de operação do sistema.
- Para o processo de remoção de cádmio pela argila Verde-Lodo os valores ótimos de operação do sistema de leito fixo, considerando a quantidade total adsorvida de metal, são diâmetro de partícula 0,46mm, concentração inicial de cádmio em solução 250ppm e vazão 4ml/min. O valor máximo alcançado de quantidade total adsorvida foi de 12,3 mg de metal/g de argila. O modelo obtido pela metodologia de superfície de resposta, para a quantidade total adsorvida, nas condições estudadas, mostrou-se estatisticamente preditivo com 95% de confiabilidade.
- Os dados de equilíbrio obtidos para o sistema Cd²⁺/Argila Verde-Lodo se ajustam satisfatoriamente ao modelo de GAB.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES

Para dar continuidade ao presente trabalho, algumas sugestões devem ser consideradas:

- Determinar as isotermas de equilíbrio em outras temperaturas com o objetivo de avaliar o valor do calor de adsorção.
- Estudar o comportamento de um leito misto, formado pelas duas argilas em diferentes proporções.
- Avaliar o desempenho das argilas na presença de mais de um metal em solução.
- Utilizar modelos matemáticos para representar os dados de cinética da coluna de adsorção.
- Desenvolvimento de ensaios com efluente real.
- Simulação, dimensionamento e otimização de uma coluna de adsorção em leito fixo em escala industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-motmorilonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, v. 37, p. 1619-1627, 2003.

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

ABREU, S. F. *Recursos Minerais do Brasil*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., 1973, p. 324.

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*, v. 13, Issue 1, p. 57-64, 1998.

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soil*, Glasgow: Chapman & Hall, 1990. p. 339.

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, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Problemas Ambientais com Soluções Catalíticas, *CYTED – Ciência y Tecnologia para el Desarrollo*, 1º Edición, Madrid, Espanha, 2001. p. 185.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 2ª ed. Campinas-SP: Editora da UNICAMP, 1996.

BEKKUN, H. V.; FLANIGEN E. M.; JANSEN, J. C. Studies in surface science and catalysis. *Delmon, B. and Gates, J. T.* (eds), v. 58, 1991.

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*, Moscú: Editorial Mir, 1977.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Fenómenos de Transporte*, Edición en español, Editorial Reverté S. A., 1978.

BOX, G. E. P.; HANTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building*, Nova York: Wiley, 1978.

BRIGATTI, M. F.; LUGLI, C.; POPPI, L. Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite. *Appl. Clay Sci.*, v. 16, p. 45-57, 2000.

CARDOSO, D. *Introdução à catálise heterogênea*, São Carlos: EDUFSCar, 1987.

CASES, J. M.; BEREND, I.; FRANÇOIS, M.; URIOT, J. P.; MICHOT, L. J.; THOMAS, F. *Clays Clay Miner.* v. 45, 18, 1997.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*, São Paulo: Ed. Moderna, 1981.

CHEN, J. P.; WANG, L. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. *Chemosphere*, v. 54, p. 397-404, 2004.

CHEN, J. P.; WANG, X. Removing copper, zinc and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns. *Separation and Purification Technology*, v. 19, p. 157-167, 2000.

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.

CHU, K. H. Improved fixed bed for metal biosorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 97, p. 233-239, 2004.

CONAMA, artigo 34, 2005.

COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; TAVARES, C. R. G. Biosorption of chromium (III) by biomass of seaweed *Sargassum sp.* In a fixed-bed column. *Adsorption*, v. 10, p. 129-138, 2004.

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

CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, v. 31, Issue 6, p. 1379-1382, 1997.

DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação de zeólita natural esolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. *Eclética Química*, v. 29, n. 1, p. 47-56, 2004.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; VIGNADO, C.; FONTANA, J.; GERALDO, B.; FIGUEIREDO, F. C. A.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A. Removal of Mn (II) and Cd (II) wastewaters by natural and modified clays. *Adsorption*, v. 12, p. 133-146, 2006.

FELLENBERG, G. *Introdução aos Problemas de Poluição Ambiental*. São Paulo: Ed. Pedagógica e Universitária Ltda, 1980.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport Process and Unit Operatons*. 3ª ed., PTR Pretice Hall, USA, Cap. 12, 1993.

GOMES, C. F. *Argilas: o que são e para que servem*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GUPTA, V. K.; JAIN, C. K.; ALI, I.; SHARMA, M.; SAINI, V. K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *Water Research*, v. 37, Issue 16, p. 4038-4044, 2003.

HELFFERICH, F. *Ion exchange*, New York: Dover Publications INC., 1995.

HOMEM, E. M. remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistemas de leito fluidizado. *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001.

HU, C.-H.; XIA, M.-S. Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged motmorillonite on *Escherichia coli* K₈₈. *Appl. Clay Sci.*, v. 31, p. 180-184, 2006.

INGLEZAKIS, V. J.; GRIGOROPOULOU, H. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *Journal of Hazardous Meterials*, B112, p.37-43, 2004.

JOSÉ, C. L. V. Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays. *International Latin-American Conference on Powder Tecnology*, v. 3, 2001.

KAYA, A.; ÖREN, A. H. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. B125, p. 183-189, 2005.

KLEINÜBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural Clinopitilolita em colunas de leito fixo. *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2006.

KURAMA, H.; KAYA, M. Em RUPP, M. T. C. Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos. *Tese de Doutorado*, Universidade do Rio de Janeiro, Brasil, 1996.

LAGALY, G. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 97, 341, 1994. Em: AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-154, 2002.

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

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.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. *Química Nova*, v. 22, p. 104, 1999. Em: AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-154, 2002.

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

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 6^a edição, McGraw-Hill Book Company, 2000.

METCALF, G.; EDDY, H. *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal, and Reuse*. 3rd ed., McGraw-Hill: New York, 1991.

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

NASSEM, R.; TAHIR, S. S. Removal of Pb (II) from aqueous/acid solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat. Res.*, v. 35, n. 16, p. 3982-3986, 2001.

OLIVEIRA, S. S.; JORDÃO, C. P.; BRUNE, W. *Ambiente*, 6, 41, 1992. Em: AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-154, 2002.

PANSINI, M. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineralium Deposita*, v. 31, p. 563-575, 1996.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas: v. 21, n. 1, p. 73-77, jan-abr, 2001.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. *Quím. Nova*, v. 23, n. 4, p. 477-481, 2000.

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

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

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. da. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, v. 50, p. 190-196, 2004.

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

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

SÂG, Y.; ATAÇOGLU, I.; KUTSAL, T. Equilibrium parameters for the single and multicomponent biosorption of Cr (VI) and Fe (III) ions on *Rhizopus arrhizus* in a packed column. *Hydrometallurgy*, v. 55, p. 165-179, 2000.

SÁNCHEZ, A.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. A.; GONZÁLEZ, F.; MUNOZ, J.; HAMMAINI, A. Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 23, p. 527-536, 1999.

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.

SILVA, E. T.; GUARINO, A. W. S.; AGUIAR, A. P.; AGUIAR, M. R. M. P. *Resumos da 22ª Reunião Anual da sociedade brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1999.

SILVA, E. T.; GUARINO, A. W. S.; AGUIAR, A. P.; AGUIAR, M. R. M. P. *Anais do II Encontro Técnico de Materiais e Química*, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

SILVA, M. L. P. Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonítica. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2005.

SOUSA, N. M.; SOFFIATTI, I. H. B.; MARTELLI, M. C.; PENA, R. S.; NEVES, R. F. Avaliação da adsorção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução aquosa sobre uma alumina obtida por ativação térmica de uma Gibbsita Bayer. *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica* (CD-Rom), Florianópolis-SC, 2001.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Thermodynamic studies of Ni (II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 35, p. 2003-2009, 2003.

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 sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75". *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica* (CD-Rom), Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.

VENGRIS, T.; BINKIENÉ R.; SVEIKAUSKAITĖ, A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Appl. Clay Sci.*, v. 18, p. 183-190, 2001.

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

VIJAYARANGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere*, v. 60, p. 416-426, 2005.

VIRAGHAVAN, T.; KAPOOR, A. *Appl. Clay Sci.*, v. 9, p. 31-49, 1994. Em: AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-154, 2002.

VOLESKY, B. Detoxification of metal – bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

ANEXOS

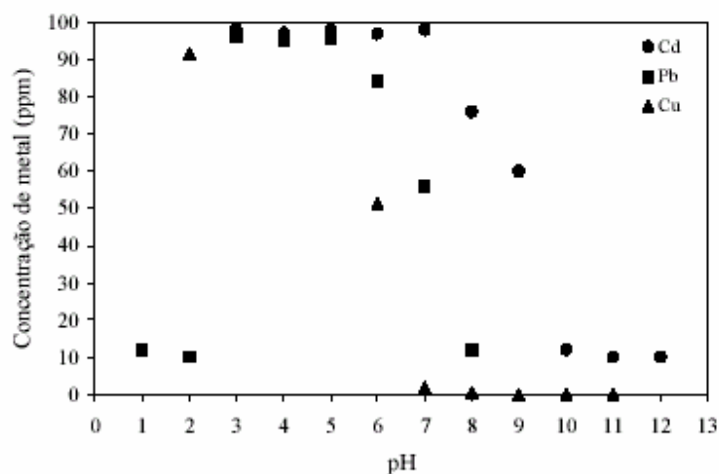


Figura A1 – Resultado do teste de precipitação dos metais, (Kleinübing, 2006).

Tabela A1 – Dados obtidos do estudo de vazão para remoção de cobre pela argila Bofe

V = 6mL/min		V = 5mL/min		V = 4mL/min		V = 2mL/min	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
5	0	5	0	5	0	5	0
10	0,01027	10	0	10	0	20	0,01042
20	0,1458	20	0	20	0	40	0,01042
30	0,34909	30	0,12321	30	0	60	0,0125
40	0,49489	40	0,22178	40	0,01225	80	0,01458
50	0,59551	50	0,35936	48,9	0,053	100	0,04167
60	0,67971	60	0,42097	50	0,07143	120	0,07292
70	0,71872	70	0,52364	60	0,16735	140	0,11876
80	0,77417	80	0,5565	70	0,2694	160	0,17501
90	0,84604	90	0,63042	80	0,36532	180	0,35003
100	0,8789	100	0,66123	90	0,45716	220	0,55838
110	0,883	110	0,74747	100	0,53063	260	0,65005
130	0,92407	130	0,77828	110	0,57757	280	0,72298
150	0,93023	150	0,84809	120	0,64288	300	0,74381
170	0,94256	180	0,86658	130	0,69187	330	0,81257
200	0,96925	210	0,88506	150	0,76534	360	0,8334
--	--	240	0,95693	180	0,8633	390	0,86674
--	--	--	--	210	0,91228	420	0,87924
--	--	--	--	240	0,94085	450	0,95216
--	--	--	--	258,47	0,954	--	--

Tabela A2 – Dados da remoção de cobre pela argila Bofe no planejamento experimental 2²

Exp. 1		Exp. 2		Exp. 3		Exp. 4	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
5	0	5	0	5	0	5	0,01633
10	0	10	0	10	0	10	0,00612
20	0	20	0	20	0	15	0,0102
30	0	30	0	30	0	20	0,0102
40	0	40	0	40	0	30	0,01837
50	0	50	0	50	0,02994	33,32	0,04065
60	0	60	0	51,6	0,0517	40	0,1347
80	0	80	0	60	0,12375	50	0,25715
100	0	100	0	80	0,39122	60	0,34287
120	0	120	0	100	0,59281	80	0,47757
150	0	150	0,00638	120	0,73652	100	0,61635
180	0,01027	180	0,04468	150	0,85828	120	0,6735
210	0,02669	250	0,22128	180	0,87624	150	0,7735
218	0,04965	270	0,28298	210	0,93014	180	0,83065
240	0,12731	300	0,51915	270	0,93612	213	0,85106
270	0,26694	330	0,58085	287,85	0,9538	240	0,87963
300	0,44148	360	0,6234	--	--	270	0,93473
330	0,59754	390	0,68723	--	--	300	0,9429
360	0,6653	420	0,7234	--	--	307,56	0,9531
390	0,75359	450	0,78511	--	--	330	0,97555
420	0,78645	480	0,88298	--	--	--	--
450	0,8501	510	0,95957	--	--	--	--
480	0,8809	540	0,99362	--	--	--	--
510	0,90349	--	--	--	--	--	--
540	0,95483	--	--	--	--	--	--

Tabela A3 – Dados da remoção de cobre pela argila Bofe referentes ao ponto central

Exp. 5		Exp. 6		Exp. 7	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
5	0	5	0	5	0
10	0	10	0	10	0
15	0	20	0	20	0
20	0	30	0	30	0
30	0	40	0	40	0
40	0	50	0	50	0
50	0	60	0	60	0
60	0	80	0,03366	80	0,036
80	0,05825	86	0,052	84,84	0,048
100	0,15146	100	0,11881	100	0,106
120	0,25631	120	0,29307	120	0,19
150	0,44854	150	0,46535	150	0,378
210	0,69709	180	0,59604	170	0,49
240	0,78447	210	0,71089	230	0,774
270	0,89515	270	0,8297	260	0,792
300	0,94757	300	0,90891	290	0,916
330	0,95534	323,66	0,9489	316,32	0,9566
--	--	330	0,96634	330	0,976

Tabela A4 – Dados obtidos do estudo de vazão para remoção de cádmio pela argila Bofe

V = 4mL/min		V = 5mL/min		V = 6mL/min	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
5	0	5	0	5	0
10	0	10	0	10	0
20	0	20	0	20	0
30	0	30	0	30	0
40	0	40	0	40	0
50	0	50	0	50	0
60	0	60	0	60	0,04564
80	0	71	0,05	80	0,1639
100	0	80	0,09716	100	0,29876
120	0	100	0,22009	120	0,42116
150	0	120	0,33509	150	0,56639
180	0	150	0,46397	180	0,66598
210	0	180	0,61665	210	0,72615
240	0,02968	210	0,69001	240	0,78839
285	0,05023	240	0,77328	277	0,81121
300	0,07534	270	0,81691	300	0,83403
330	0,11187	300	0,86846	330	0,86308
367	0,15068	330	0,89622	360	0,89835
390	0,21233	360	0,92398	390	0,94814
430	0,34475	390	0,94182	420	0,95851
450	0,41096	420	0,95372	--	--
480	0,49315	--	--	--	--
510	0,53881	--	--	--	--
540	0,61872	--	--	--	--
570	0,68493	--	--	--	--
600	0,72603	--	--	--	--
630	0,76712	--	--	--	--
660	0,78995	--	--	--	--
690	0,82648	--	--	--	--
720	0,84703	--	--	--	--
800	0,95	--	--	--	--

Tabela A5 – Dados da remoção de cádmio pela argila Bofe no planejamento experimental 2²

Exp. 1		Exp. 2		Exp. 3		Exp. 4	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
5	0	5	0	5	0	5	0
10	0	10	0	10	0	10	0
20	0	20	0	20	0	15	0
30	0	30	0	30	0	20	0
40	0	40	0	40	0	30	0
50	0	50	0	50	0	33,32	0
60	0	60	0	60	0	40	0
80	0	80	0	69,8	0,053	50	0
100	0	100	0	80	0,09942	53,1	0,00997
120	0	120	0	100	0,23325	60	0,04388
150	0	150	0,0241	120	0,36708	80	0,16556
180	0	180	0,04819	150	0,55636	100	0,27327
201,5	0,0101	210	0,1004	180	0,66151	120	0,36702
210	0,01616	240	0,16466	210	0,76666	150	0,51064
240	0,04646	270	0,20884	240	0,81637	180	0,61436
275	0,11919	312	0,3012	270	0,86799	210	0,67619
300	0,18586	330	0,33534	300	0,90241	240	0,77393
330	0,28081	360	0,3996	330	0,91388	270	0,80784
360	0,37172	390	0,43173	370	0,92	300	0,85571
390	0,42222	420	0,50803	390	0,93	330	0,86569
420	0,49697	480	0,57831	420	0,95403	360	0,89361
480	0,66869	540	0,74297	--	--	390	0,9355
540	0,76768	600	0,85341	--	--	420	0,96941
600	0,85859	660	0,95582	--	--	--	--
660	0,91515	720	0,97992	--	--	--	--
696,96	0,9524	--	--	--	--	--	--
720	0,97374	--	--	--	--	--	--

Tabela A6 – Dados da remoção de cádmio pela argila Bofe referentes ao ponto central

Exp. 5		Exp. 6		Exp. 7	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
5	0	5	0	5	0
10	0	10	0	10	0
15	0	15	0	15	0
20	0	20	0	20	0
30	0	30	0	30	0
40	0	40	0	40	0
50	0	50	0	50	0
60	0	60	0	60	0
80	0	80	0	80	0
100	0	100	0	100	0
120	0,03774	120	0,02526	104,56	0,01022
126,62	0,05	131,66	0,052	120	0,03885
150	0,10482	150	0,10947	150	0,11452
180	0,19078	180	0,17053	180	0,20245
210	0,28302	210	0,28632	210	0,27607
240	0,38365	240	0,37895	270	0,39877
270	0,46541	270	0,41474	300	0,5092
290	0,48847	300	0,52421	330	0,59509
330	0,59119	340	0,62737	360	0,69325
360	0,66247	360	0,65895	394	0,75256
390	0,68344	390	0,69263	420	0,80982
420	0,81342	420	0,80421	480	0,95092
492	0,96436	480	0,96842	--	--

Tabela A7 – Dados da remoção de cádmio pela argila Verde-Lodo – Parte I

Exp. 1		Exp. 2		Exp. 3		Exp. 4	
T (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
10	0	10	0	5	0	5	0
20	0	20	0	10	0	10	0
30	0	30	0	15	0	15	0
40	0	40	0	20	0	20	0
50	0	50	0	28,78	0	28,78	0,0506
60	0	60	0	30	0	30	0,057845
80	0	80	0	40	0	40	0,135638
100	0	100	0	50	0	50	0,247339
120	0	120	0,030303	58,76	0,0503	60	0,263296
144,93	0,05	125,94	0,0503	60	0,063348	80	0,299201
150	0,058586	150	0,125253	128	0,223982	100	0,343083
180	0,133333	180	0,39596	150	0,30543	120	0,394945
240	0,254545	240	0,6	180	0,375566	152	0,460769
300	0,339394	300	0,745455	240	0,531674	180	0,508641
360	0,472727	360	0,868687	306	0,638009	245	0,57247
420	0,610101	420	0,886869	360	0,699095	270	0,592417
480	0,666667	480	0,941414	420	0,762443	300	0,612364
540	0,765657	540	0,947475	480	0,794118	360	0,640289
600	0,822222	600	0,991919	540	0,852941	420	0,718081
660	0,842424	--	--	600	0,90724	480	0,793879
720	0,925253	--	--	660	0,957014	540	0,851724
780	0,949495	--	--	--	--	600	0,9500

Tabela A8 – Dados da remoção de cádmio pela argila Verde-Lodo – Parte II

Exp. 5		Exp. 6		Exp. 7		Exp. 8	
T (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
10	0	10	0	10	0	10	0,044625
20	0	20	0	20	0,026263	11,14	0,05
30	0	30	0	25,02	0,05	20	0,089249
40	0	40	0	30	0,10303	30	0,156187
50	0,023758	50	0,04329	40	0,127273	40	0,231237
60	0,043197	53,81	0,05	50	0,147475	50	0,334686
62,86	0,05	60	0,075758	60	0,230303	60	0,37931
80	0,097192	80	0,114719	80	0,337374	80	0,452333
100	0,213823	100	0,227273	100	0,50101	100	0,509128
120	0,259179	120	0,290043	120	0,561616	120	0,592292
150	0,317495	150	0,430736	150	0,656566	150	0,679513
180	0,438445	180	0,541126	180	0,753535	180	0,772819
240	0,524838	240	0,627706	240	0,828283	240	0,884381
285	0,62203	285	0,735931	300	0,890909	300	0,989858
360	0,712743	360	0,824675	360	0,991919	360	0,997972
420	0,799136	420	0,885281	--	--	--	--
480	0,885529	480	0,922078	--	--	--	--
540	0,917927	540	0,967532	--	--	--	--
600	0,961123	600	0,980519	--	--	--	--

Tabela A9 – Dados da remoção de cádmio pela argila Verde-Lodo referentes ao ponto central

Exp. 9		Exp. 10		Exp. 11	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀
10	0	10	0	10	0
20	0	20	0	20	0
30	0	30	0	30	0
40	0	40	0	40	0
50	0,04545	50	0	50	0
60	0,06061	59,3	0,0503	60	0
80	0,13636	60	0,06859	80	0,05396
100	0,20563	80	0,12274	100	0,10432
120	0,27056	100	0,213	120	0,14388
150	0,34848	120	0,27437	150	0,20863
180	0,41991	150	0,33935	180	0,29496
240	0,51732	180	0,42238	240	0,38129
300	0,59524	240	0,50903	300	0,45683
360	0,68182	300	0,57401	360	0,53957
420	0,80303	360	0,66065	420	0,71583
480	0,89177	420	0,81227	480	0,85612
540	0,9632	480	0,87004	540	0,96763
--	--	540	0,98556	--	--

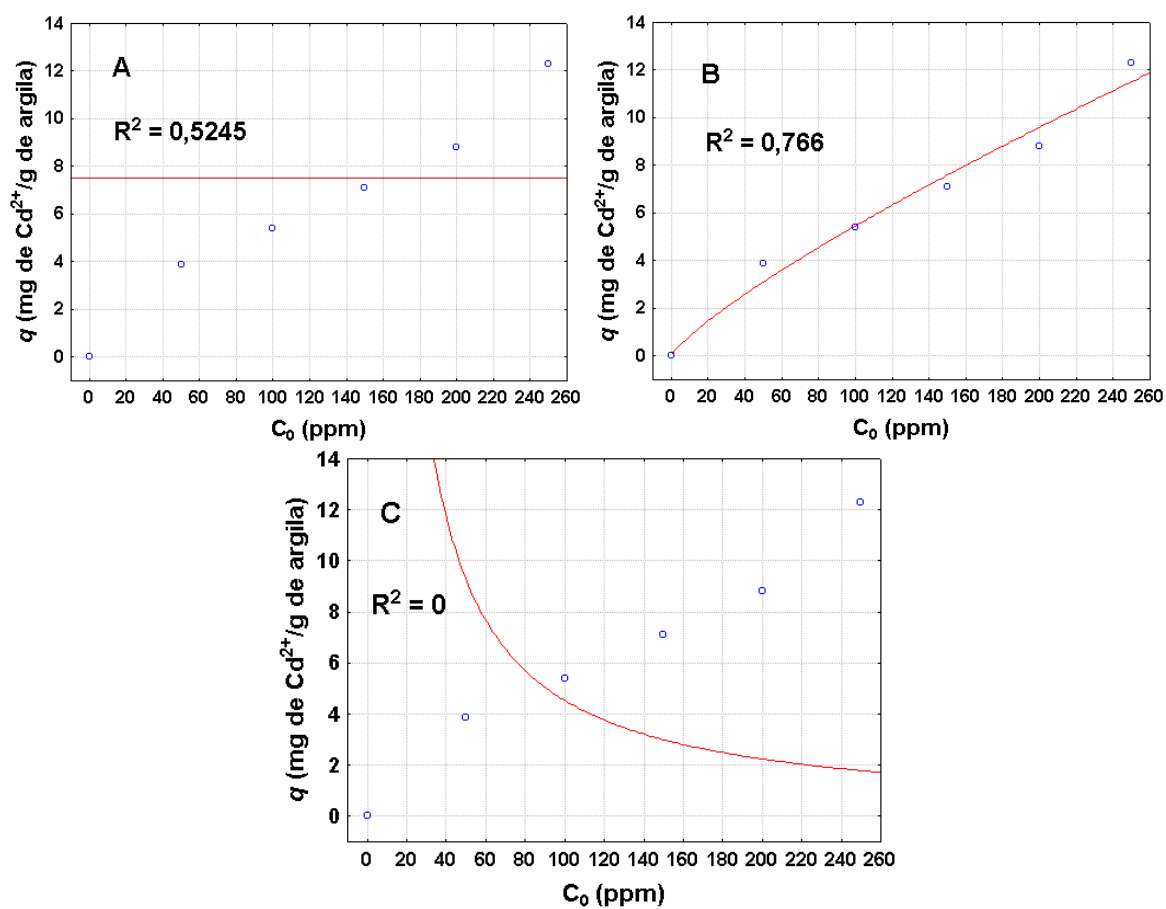


Figura A2 – Regressão não-linear da tendência de isoterma de adsorção de cádmio sobre a argila Verde-Lodo utilizando os modelos de (A) Langmuir, (B) Freundlich e (C) BET.