

	<p><b>Universidade Federal de Campina Grande</b></p> <p><b>Centro de Ciências e Tecnologia</b></p> <p><b>Programa de Pós-Graduação em Engenharia</b></p> <p><b>Química</b></p>	 <p><b>CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA</b></p>
---	--	---

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO (ZINCO)  
DE EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO ARGILAS NACIONAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Aluna:** Patrícia Noemia Mota de Vasconcelos

CAMPINA GRANDE  
2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

PATRÍCIA NOEMIA MOTA DE VASCONCELOS

ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO (ZINCO)  
DE EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO ARGILAS NACIONAIS

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

CAMPINA GRANDE  
2008

PATRÍCIA NOEMIA MOTA DE VASCONCELOS

ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO (ZINCO)  
DE EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO ARGILAS NACIONAIS

**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:** Recursos Naturais e Meio Ambiente

**Orientadores:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)

Prof. Dr. Hervé Michel Laborde (UAEQ/CCT/UFCG)

PATRÍCIA NOEMIA MOTA DE VASCONCELOS

ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO (ZINCO)  
DE EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO ARGILAS NACIONAIS

DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**EXAMINADORES:**

---

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

---

Prof. Dr. Hervé Michel Laborde  
- Orientador

---

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito  
-Examinador Interno

---

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz  
-Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB  
2008

Dedico a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que a mesma fosse concluída.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus, que nos deu o dom da vida.

A minha família, meus pais e irmãos que sempre me incentivaram e apoiaram, sem eles eu não seria o que sou hoje. Ao meu namorado Roberto por toda compreensão.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Hervé Michel Laborde, por todo apoio e ajuda sempre que precisei e em especial a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues por todo ensinamento, dedicação, amizade e principalmente por toda paciência.

As minhas amigas Waleska por toda ajuda prestada no início dos experimentos e principalmente a minha amiga Lívia por estar sempre ao meu lado me ajudando em todos os momentos e sempre trazendo uma palavra amiga.

A minha amiga Bianca, por toda sua defesa e ajuda e por ter sempre acreditado em mim.

Um agradecimento especial a Marta Lígia, por todas as horas de dedicação e compreensão, sempre disposta a ajudar em tudo que precisei.

Ao Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito por todo apoio e dedicação.

A Abílio da FUNMINERAL pelas análises de zinco (absorção atômica).

Ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz e ao Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira, por toda ajuda prestada.

A todos os meus amigos que compõe o LABNOV.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Este trabalho buscou estudar o potencial das argilas nacionais: cinza bem como a argila verde-lodo como adsorventes no processo de remoção do zinco em efluentes sintéticos utilizando-se sistema de banho finito. O trabalho foi dividido em duas partes: **1ª. Parte** as argilas cinzas: natural e tratada com NaCl foram caracterizadas por diversas técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análises Térmicas Diferencia e Gravimétrica (ATD/TG). Foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$  em sistema de banho finito. Foi avaliada, quantitativamente, a influência das variáveis de entrada: agitação mecânica variando de 100 a 200 rpm; pH variando de 6,0 a 8,0 e concentrações iniciais de  $Zn^{2+}$  variando de 10 a 50 ppm. Foram desenvolvidos estudos de equilíbrio e cinético. Aos dados obtidos (isotermas de equilíbrio) foram aplicados modelos de Langmuir e Freundlich. **2ª. Parte** a argila verde-lodo natural foi caracterizada através das técnicas descritas anteriormente para a argila cinza. As condições foram as mesmas utilizadas para a argila cinza tratada com NaCl. Para as isotermas de equilíbrio não foi possível obter resultados devido á concentração de equilíbrio para todos os ensaios ser aproximadamente igual a zero. Então foi utilizado o modelo obtido através do planejamento experimental com o auxílio do software MINITAB para verificar a tendência da isoterma. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para a argila cinza tratada com NaCl. E para a argila verde-lodo natural a isoterma obtida sugeriu um comportamento linear. A partir dos estudos cinéticos verificou-se que a cinética se aplica a um mecanismo de adsorção predominante de pseudo-segunda ordem. Através do sistema de banho finito foram obtidos dados experimentais cinéticos, os quais forneceram os valores das constantes cinéticas:  $k = 1,13$  (g/mg/min) e  $k = 10,28$  (g/mg/min) para as argilas cinza tratada com NaCl e verde-lodo natural respectivamente. Como conclusão geral, os adsorventes (argilas cinza tratada e verde-lodo natural) utilizados na adsorção do zinco em sistema de banho finito são bastante promissores.

Palavras Chave: Argilas, banho finito, adsorção, zinco, isotermas.

## ABSTRACT

This work focused on the investigation of ash and green-silt clays as possible adsorbents in the zinc removal process from synthetic wastewater. Firstly, two samples of ash clay, one in its original form and another treated with NaCl, were analytically characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Differential Thermal and Gravimetric Analysis (DTA/DTG). A  $2^3$  factorial design was utilized in a finite bath technique. The input variables involved in the kinetic and equilibrium experiments were stirring in the range of 100 to 200 rpm; pH within 6.0 and 8.0; and  $Zn^{+2}$  initial concentrations from 10 to 50 ppm. Models based upon Langmuir and Freundlich equilibrium isotherms were employed to the treatment of data. The second part of the work consisted of the characterization of the green-silt clay by the same techniques used as per ash clay and under the same conditions as per the ash clay treated with NaCl. No results were established for the equilibrium isotherms for this part of the work because the equilibrium concentration for all experiments tended to zero. In order to overcome this difficulty, a model of such isotherms obtained through an experimental design performed in MINITAB was used instead. The Langmuir model showed the best fit to the experimental data for the ash clay treated with NaCl. As for the original green-silt clay the proposed isotherm followed a linear trend. The kinetic study showed that the kinetics involved corresponded to a predominant adsorption of pseudo-second order. Values for the kinetics constant obtained from the finite bath technique were  $k = 1.13 \text{ g/mg/min}$  for the ash clay treated with NaCl and  $k = 10.28 \text{ g/mg/min}$  for the original green-silt clay. As a preliminary conclusion, we can state that the adsorbents tested are efficient for zinc removal from synthetic wastewater samples.

Keywords: Clays, finite bath, adsorption, zinc, isotherms.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE GRÁFICOS</b> .....	<b>12</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>15</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1. OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
1.1.1 Objetivo Geral .....	21
1.1.2 Objetivos específicos.....	21
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1. Poluição</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2 Metais pesados</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3. Zinco</b> .....	<b>24</b>
<b>2.4. Adsorção</b> .....	<b>26</b>
2.4.1. Isoterma de Freundlich.....	28
2.4.2. Isoterma de Langmuir.....	29
2.4.2.1. Formas Linearizadas.....	31
<b>2.5. Remoção de metais pesados em adsorventes</b> .....	<b>33</b>
<b>2.6 Argilas</b> .....	<b>33</b>
2.6.1. Tipos de argila.....	34
2.6.2. Aplicação das argilas.....	36
<b>2.7. Remoção de zinco em argilas</b> .....	<b>36</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
<b>3.1. Materiais</b> .....	<b>38</b>
<b>3.2. Metodologia</b> .....	<b>39</b>
3.2.1- Separação da argila verde-lodo .....	39
3.2.2. Tratamento da argila cinza .....	40
3.2.3. Caracterização das argilas .....	40
3.2.3.1. Difração de Raios -X (DRX).....	40
3.2.3.2. Análise Química por Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	41
3.2.3.3. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG).....	41
3.2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.2.4. Preparação das soluções .....	42
3.2.5. Planejamento experimental .....	42
3.2.6 Realização de ensaios de banho finito .....	44
3.2.6.1. Determinação da quantidade de Zinco .....	44
3.2.6.2 Isoterma de Equilíbrio para a Argila em sistemas de Banho Finito .....	45
3.2.6.3 Teste Cinético para a Argila em sistemas de Banho Finito.....	46
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>48</b>
<b>4.1 Resultados da 1ª. Parte: Remoção de zinco em efluentes sintéticos utilizando argila cinza como adsorvente utilizando sistema de banho finito</b> .....	<b>48</b>
4.1.1 Caracterização da Argila cinza .....	48

4.1.1.1 Difração de Raios –X (DRX).....	48
4.1.1.2. Análise Química por Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	50
4.1.1.3. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG).....	51
4.1.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
4.1.2. Ensaio em sistema de banho finito para a argila cinza .....	53
4.1.2.1 Avaliação do Potencial da argila cinza tratada com cloreto de sódio na remoção do zinco em sistema de banho finito .....	53
4.1.2.2 Isotermas de equilíbrio em sistema de banho finito .....	54
4.1.2.3 Cinética de remoção .....	58
4.1.2.4 Modelo Cinético .....	59
4.1.2.5 Determinação dos parâmetros cinéticos.....	60
<b>4.2 Resultados da 2ª. Parte: Remoção de zinco em efluentes sintéticos utilizando argila verde-lodo como adsorvente utilizando sistema de banho finito.....</b>	<b>61</b>
4.2.1 Caracterização da Argila cinza .....	61
4.2.1.1 Difração de Raios – X (DRX).....	61
4.2.1.2 Análise Química por Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	62
4.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
4.2.1.4 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG) .....	63
4.2.2 Ensaio em sistema de banho finito .....	64
4.2.2.1. Avaliação do Potencial da Argila verde-lodo na remoção do zinco em sistema de banho finito .....	64
4.2.2.2 Isotermas de equilíbrio em sistema de banho finito .....	65
4.2.2.3 Cinética de remoção .....	67
4.2.2.4 Modelo Cinético .....	67
4.2.2.5 Determinação dos parâmetros cinéticos.....	69
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>70</b>
<b>6- SUGESTÕES .....</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>79</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Tipos de isotermas .....	27
FIGURA 2 - Diagrama de bloco das etapas do trabalho de dissertação .....	39
FIGURA 3 – Equipamento utilizado nos ensaios de banho finito .....	46
FIGURA 4 – Ilustração da realização do teste cinético .....	47
FIGURA 5 – Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila cinza natural, com ampliação de 1000x .....	52
FIGURA 6 - Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila cinza natural, com ampliação de 6500x .....	52
FIGURA 7- Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila cinza natural, com ampliação de 15000x .....	53
FIGURA 8 – Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila Verde-Lodo natural, com ampliação de 800x .....	63

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - Curva de DRX da argila cinza natural.....	48
GRÁFICO 2 - Curva de DRX da argila cinza tratada.....	49
GRÁFICO 3 - Curvas de ATD/TG da argila cinza natural.....	51
GRÁFICO 4 - Isoterma de adsorção de zinco para a argila cinza tratada com cloreto de sódio para os sistemas mantidos sob agitação de 150 rpm e pH controlado em 7 a uma temperatura de 27,0 °C, por 5 horas.....	55
GRÁFICO 5 - Linearizações da isoterma de adsorção de zinco para a argila cinza tratada com cloreto de sódio. (A) Modelo de Langmuir e (B) modelo de Freundlich. ....	56
GRÁFICO 6 – Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos para a argila cinza tratada com cloreto de sódio.....	57
GRÁFICO 7 - Cinética de remoção de zinco para a argila cinza tratada com cloreto de sódio .....	59
GRÁFICO 8 - Curva de $t/q_t$ versus $t$ para verificação do modelo cinético para a argila cinza tratada com cloreto de sódio.....	60
GRÁFICO 9 – Curva de DRX da argila Verde-Lodo natural.....	61
GRÁFICO 10 - Curvas de ATD/TG da argila Verde-Lodo natural.....	64
GRÁFICO 11 – Tendência da curva da isoterma de adsorção de zinco para a argila verde-lodo natural.....	66
GRÁFICO 12 - Cinética de remoção de remoção de zinco por adsorção.....	67
GRÁFICO 13 - Curva de $t/q_t$ versus $t$ para verificação do modelo cinético para a argila verde-lodo.....	68
GRÁFICO 14 - Curva de $t/q_t$ versus $t$ para verificação do modelo cinético para a argila cinza tratada com cloreto de sódio.....	80

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial $2^3$ .....	43
TABELA 2 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^3$ incluindo o ponto central. ....	44
TABELA 3 - Composição química das argilas cinza: natural e tratada com cloreto de sódio. .....	50
TABELA 4 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial $2^3$ para argila cinza tratada com cloreto de sódio.....	54
TABELA 5 – Resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção da argila cinza tratada com cloreto de sódio para os sistemas mantidos sob agitação de 150 rpm e pH controlado em 7 a uma temperatura de 270 °C, por 5 horas.....	55
TABELA 6 - Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.	56
TABELA 7 - Valores do fator de separação adimensional de Langmuir .....	58
TABELA 8 – Parâmetros cinéticos da equação de pseudo - segunda – ordem para adsorção de zinco pela argila cinza tratada com cloreto de sódio .....	60
TABELA 9 - Composição química da argila verde-lodo natural.....	62
TABELA 10 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial $2^3$ para argila verde-lodo natural .....	65
TABELA 11- Dados calculados através do modelo obtido pelo MINITAB versão 13.1 .....	66
TABELA 12 – Parâmetros cinéticos da equação de pseudo - segunda – ordem para adsorção de zinco pela argila verde-lodo.....	69
TABELA 13 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial $2^3$ para argila cinza tratada com cloreto de sódio.....	79
TABELA 14 - Dados para a construção dos gráficos da cinética de remoção e do modelo cinético para a argila cinza .....	79
TABELA 15 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial $2^3$ para argila cinza tratada com cloreto de sódio.....	80
TABELA 16 - Dados decodificados para uso no modelo obtido pelo MINITAB.....	82

TABELA 17 - Dados para a construção dos gráficos da cinética de remoção e do modelo cinético para a argila verde-lodo .....	82
---	----

**LISTA DE QUADROS**

QUADRO 1– Algumas pesquisas desenvolvidas pelo grupo LABNOV. ....	19
QUADRO 2 - Dados gerados pelo MINITAB para construção do modelo da tendência da isoterma.....	81

## NOMENCLATURA

$C$  - concentração final (ppm)

$C_e$  = concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

$C_{eq}$  - concentração no equilíbrio (ppm).

$C_0$  - concentração inicial (ppm).

$k$  – constante de Freundlich

$K_d$  – constante de dissociação efetiva.

$k$  - constante de velocidade de segunda ordem ((g/mg)/min)

$K_L$  - Fator de separação adimensional de Langmuir

$m$  - massa de adsorvente (g)

$n$  – constante da equação de Freundlich.

$q_{eq}$  – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

$q_m$  = capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

$q_t$  - quantidade de Zn adsorvida em qualquer tempo (mg/g)

$t$  - tempo (min),

$V$  – Volume de solução (mL).

$R_L$  – Fator de separação adimensional de Langmuir

%Rem - Porcentagem de remoção útil.

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

Hoje em dia um dos temas mais discutidos em todo o mundo é o meio ambiente e as formas de preservá-lo. Um dos problemas mais sérios que afeta o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residuais e industriais.

Os metais pesados existem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento ou incorporados à biota (FEEMA, 1992).

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 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).

Existem, basicamente, dois tipos de comportamento dos organismos aquáticos, com relação à presença desses compostos ou elementos: O organismo aquático sensível e o organismo aquático não muito sensível a ação tóxica dos metais pesados (BRANCO, 1980).

O organismo aquático ( ou, também, o ser que bebe a água) é sensível à ação tóxica de pequenas quantidades da substância. Nesse caso, tais organismos podem morrer ou envenenar-se em consequência direta da presença da substância na água. É o caso, por exemplo, do cobre e do zinco, em relação aos peixes. Milhares de peixes são mortos em nossos rios por causa da aplicação de substâncias como sulfato de cobre ou compostos de zinco, no combate a fungos que constituem pragas da lavoura. Essas substâncias são, depois arrastadas pelas chuvas para os rios onde em concentrações da ordem de 0,5 mg/l já podem provocar grandes mortandades de peixes (BRANCO, 1980).

Já o organismo aquático, não sendo muito sensível à ação tóxica da substância, absorve-a do meio, acumulando-se em suas células e tecidos. Outros organismos aquáticos, alimentando-se dos primeiros acumulam ainda maiores quantidades de tóxicos e assim por diante. Há dessa forma uma potencialização progressiva ou efeito cumulativo do tóxico ao longo da cadeia trófica, de tal forma que os últimos elementos dessa cadeia ao se alimentarem dos seus inferiores recebem uma carga altamente concentrada da substância nociva, podendo perecer ou apresentar sintomas de doenças graves (BRANCO, 1980).

A crescente preocupação com o meio ambiente tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas que visam minimizar os efeitos nocivos dos efluentes industriais. Indústrias do setor mineiro-metalúrgico, químico e metal-mecânico eliminam diariamente grandes volumes de resíduos aquosos, contendo elementos de toxicidade variada, como metais pesados, óleos, sólidos finos, poeiras e produtos químicos provenientes do processo produtivo (VILLAS BOAS, 1996 e TESSELE, 1997)

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento dos processos de separação têm sido o objeto de muitas pesquisas na área de tratamento de efluentes. A contínua necessidade de se controlar os níveis de poluentes emitidos pelas indústrias tem levado a um melhor estudo dos processos que possibilitam a diminuição da concentração de contaminantes a níveis toleráveis. Atualmente uma das maiores preocupações diz respeito ao controle de emissão de metais no meio-ambiente, principalmente por seus efeitos nocivos à saúde humana.

Dentre os processos voltados à recuperação de metais, a adsorção tem sido muito utilizada principalmente por sua eficiência, especificidade e ainda, pela possibilidade de se trabalhar em baixas concentrações.

Existem diferentes métodos de adsorção, tais como: precipitação por via química, osmose reversa, adsorção em carvão ativado, adsorção em zeólitas. No entanto esses métodos são considerados caros, daí a importância de se estudar outros métodos, por exemplo adsorção em argilas para a remoção de íons metálicos de efluente sintético. Diante dessa realidade tem-se percebido o crescente interesse em realizar estudos sobre a remoção de metais pesados através de argilas, uma

vez que esse material é de fácil acesso bem como seu custo é bem inferior se comparado ao custo dos materiais usados nos outros métodos.

As argilas são materiais constituídos essencialmente por silicatos de alumínio e/ou magnésio hidratados, denominados argilominerais, podendo conter minerais acessórios, como calcita, dolomita, quartzo e feldspato, bem como matéria orgânica e outras impurezas (SOUZA SANTOS, 1992).

Este trabalho faz parte de uma série que vem pesquisando a caracterização de argilas nacionais, visando seu potencial como adsorventes, o QUADRO 1, mostra alguns desses trabalhos.

QUADRO 1– Algumas pesquisas desenvolvidas pelo grupo LABNOV.

<b>Título do Trabalho</b>	<b>Autor (es)</b>	<b>Ano</b>
Remoção de Pb <sup>2+</sup> de efluente sintético utilizando zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural.	COSTA, R. A. S.	2002
Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba.	PEREIRA, K. R. O.	2003
Avaliação da remoção de níquel e zinco pela argila nacional.	SEBOK <i>et al.</i>	2004
Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonítica.	SILVA, M. L. P.	2005
Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise.	PEREIRA <i>et al.</i>	2006
Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo.	ALMEIDA NETO, A. F.	2007
Remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila nacional.	VILAR, W. C. T	2007
Estudo comparativo de argilas organofílicas destinadas a indústria de petróleo e gás.	CABRAL <i>et al.</i>	2008
Remoção de Chumbo (Pb <sup>2+</sup> ) utilizando argila nacional como adsorvente.	SOUZA <i>et al.</i>	2008
Estudo da remoção de metais pesados (zinco) utilizando argila nacional como adsorvente.	VASCONCELOS <i>et al.</i>	2008

Neste trabalho foi realizado um estudo individual do potencial das argilas cinza e verde-lodo na remoção do metal pesado zinco, para tal finalidade foi utilizado um planejamento fatorial  $2^3$  em um sistema de banho finito e foram avaliados os seguintes parâmetros: influência da agitação, pH e concentração inicial de zinco na adsorção desse metal pelas argilas referenciadas, constatando o diferencial aos demais trabalhos anteriormente citados.

## **1.1. OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o potencial das argilas: cinza e verde-lodo no processo de remoção de zinco de efluentes sintéticos, utilizando sistemas de banho finito.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

Visando atingir o objetivo geral, pode-se destacar os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o adsorvente através das técnicas: Difração de Raios-X (DRX); Análise Química (EDX); Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Realizar ensaios em um sistema de banho finito.
- Levantar isotermas de adsorção e ajustar a modelos como Langmuir e Freundlich.
- Realizar estudos cinéticos, em sistema de banho finito, com o intuito de ajustar a modelos cinéticos e determinar os parâmetros cinéticos.

## CAPÍTULO 2

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Poluição

A poluição pode ser definida como sendo qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificações no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio. A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano (FELLENBERG, 1980).

A definição de poluição também pode ser dada conforme discorre a Lei n.º 6.938/81 como a "*degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos*"

Existem diferentes tipos de poluição, dentre elas podemos citar: poluição do ar, poluição do solo, poluição sonora e poluição da água.

Desde os tempos mais remotos o homem costuma lançar seus detritos nos cursos de água. Até a Revolução Industrial, porém, esse procedimento não causava problemas, já que os rios, lagos e oceanos têm considerável poder de autolimpeza, de purificação. Com a industrialização, a situação começou a sofrer profundas alterações. O volume de detritos despejados nas águas tornou-se cada vez maior, superando a capacidade de purificação dos rios e oceanos, que é limitada (BRASIL ESCOLA, 2008).

Além disso, passou a ser despejada na água uma grande quantidade de elementos que não são biodegradáveis, ou seja, não são decompostos pela

natureza. Tais elementos - por exemplo, os plásticos, a maioria dos detergentes e os pesticidas - vão se acumulando nos rios, lagos e oceanos, diminuindo a capacidade de retenção de oxigênio das águas e prejudicando a vida aquática. (SUA PESQUISA, 2008)

Os metais pesados contidos em efluentes industriais são fonte de poluição aquática e existem nesse ambiente sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando partículas coloidais, minerais ou orgânicas, ou apenas retidos a elas; ficando retidos no sedimento; ou ainda incorporadas à biota. (BRASIL ESCOLA, 2008).

## **2.2 Metais pesados**

Metais pesados são elementos químicos que apresentam densidade superior a 5 g/cm<sup>3</sup>. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos à saúde humana.

Os metais pesados estão presentes nas águas naturais devido aos lançamentos de efluentes industriais tais como os gerados em indústrias extrativistas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e, especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais pesados podem ainda estar presentes em efluentes de indústrias químicas, como as de formulação de compostos orgânicos e de elementos e compostos inorgânicos, indústrias de couros, peles e produtos similares, indústrias do ferro e do aço, lavanderias e indústrias de petróleo.

Ultimamente, uma das maiores preocupações das indústrias é em tratar seus efluentes antes de jogá-los no meio ambiente, uma vez que os mesmos muitas vezes são nocivos ao ser humano, ou seja, contém metais pesados que por sua vez não são biodegradáveis e altamente tóxicos, sendo estes: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio, arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio, cromo, cobalto, manganês.

A toxicidade de uma substância depende sempre de sua concentração no organismo, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo.

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).

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras (FONSECA, 2002).

### **2.3. Zinco**

O zinco é um metal branco azulado, com brilho forte, que, entretanto, esvanece gradualmente ao ar úmido como consequência de oxidação superficial. O zinco é relativamente quebradiço à temperatura ordinária, mas entre 100 ° e 150 °C ele pode ser finalmente laminado e estirado em fios. Acima de 200 °C, torna-se tão quebradiço que pode ser pulverizado por esmagamento. O zinco é um dos metais mais voláteis. A dureza do metal é 2,5 na escala de Mohs. A condutância térmica é de 61-64% e a condutância elétrica de 27 % em relação às da prata (OHLWEILER, 1973).

No estado líquido, o zinco é completamente miscível com um grande número de metais: cobre, prata, ouro, cádmio, mercúrio, magnésio, cálcio, manganês, ferro, cobalto, níquel, alumínio, estanho, antimônio, arsênio, etc. No estado sólido, são

muito restritas, entretanto, as faixas de formação de misturas homogêneas. O zinco é capaz de penetrar na rede cristalina do cádmio até a proporção de 1 %. Forma igualmente cristais mistos com o magnésio, mas apenas dentro de uma estreita faixa (OHLWEILER, 1973).

O zinco não se dissolve em água a temperatura ordinária em virtude da formação de uma camada superficial de hidróxido de zinco, insolúvel. O zinco se dissolve, todavia, com evolução de hidrogênio, em soluções concentradas de hidróxidos alcalinos, bem como em soluções aquosas de amônia e de cloreto de amônio. Todas essas substâncias asseguram a solubilização do hidróxido (OHLWEILER, 1973).

O zinco é grandemente usado na cobertura protetora de outros metais, principalmente na zincagem de lâminas de ferro. Encontra aplicação na fabricação de células galvânicas e, particularmente, de pilhas secas. Dentre as ligas de zinco, as mais importantes são as do metal com cobre, os latões. São também importantes certas ligas de zinco (constituente principal), com baixo teor de cobre e contendo alumínio, por exemplo, o latão branco (85 % de Zn, 5 % de Al e 10 % de Cu) (OHLWEILER, 1973)

O zinco metálico não é considerado tóxico, porém alguns de seus compostos, como o óxido e o sulfeto, são nocivos.

A toxidade desse metal está ligada à relação com outros metais pesados, ou seja, a interação com outros metais pode levar a deficiência do zinco no organismo ou a uma bioacumulação, o que afetaria a atividade enzimática e a atividade imunológica.

Devido a essa toxidade tem-se a necessidade de aplicar tecnologias para a redução ou eliminação dos mesmos, em efluentes, evitando a contaminação de lençóis freáticos e cursos de água.

## 2.4. Adsorção

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

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 movendo-se na fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do material sólido.

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

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

A fisissorção ocorre através de forças intermoleculares entre espécies, como forças de Van der Waals. Por serem interações de fraca intensidade, a fisissorção é um processo reversível (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 a ser estudada como uma variável: quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície de contato e maior adsorção, contudo as propriedades e as características estruturais e morfológicas têm se mostrado mais relevantes no estudo do processo (HOMEM, 2001).

O estudo sobre equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato em um processo de adsorção baseia-se na apresentação dos dados experimentais em forma de cinética e de isotermas de adsorção (quimissorção ou fisissorção). Em função das forças predominantes (forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio), das características físico-químicas do adsorbato e das propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra.

Cada um dos tipos mostrados na FIG. 1 é uma característica de um processo específico de adsorção.

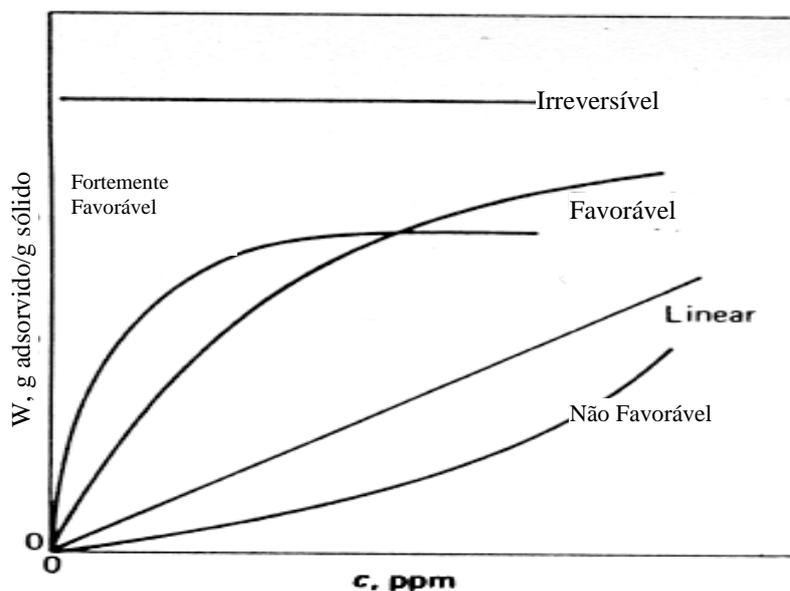


FIGURA 1 - Tipos de isotermas

Fonte - McCabe et. al.(2000)

Para a isoterma linear da FIG. 1, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma côncava para baixo é bastante favorável ao processo de adsorção, pois, é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. Para as

isotermas que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato. Para baixas concentrações, não são satisfatórias, ao longo do leito, observa-se zona de transferência de massa muito grande. A isoterma que apresenta um comportamento constante independente da concentração é um caso limite das 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.

#### 2.4.1. Isoterma de Freundlich

O primeiro modelo empírico foi desenvolvido por Freundlich em 1926. A sua forma é dada pela Equação 1.

$$q_{eq} = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

Onde:

$q_{eq}$  : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

$k$  : constante de Freundlich

$C_e$  : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

$n$  : constante da equação de Freundlich.

Essa expressão pode ser linearizada sob a forma da equação 2.

$$\log q_{eq} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Onde:

$q_{eq}$  : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

$k$  : constante de Freundlich

$C_e$  : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

$n$  : constante da equação de Freundlich.

#### 2.4.2. Isoterma de Langmuir

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

- A superfície é assumida como sendo homogênea, ou seja, composta por somente um tipo de sítio de adsorção;
- As espécies metálicas adsorvidas interagem somente com um tipo de sítio ativo de forma que cada sítio pode acomodar somente uma molécula e que haja formação de uma monocamada;
- A adsorção é limitada à monocamada;
- Assume-se que não haja competição de espécies a serem adsorvidas, de forma que apenas uma pode ser adsorvida;
- A energia de adsorção é idêntica em todos os sítios e independe da presença de espécies adsorvidas em sítios ativos vizinhos;
- A solução carregada de espécies metálicas é diluída;
- O processo de adsorção ocorre de forma reversível.

A expressão matemática representativa da isoterma de Langmuir é dada pela equação 3:

$$q_{eq} = \frac{q_m C_e}{K_d + C_e} \quad (3)$$

Onde:

$q_{eq}$  : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

$K_d$  : constante de dissociação efetiva.

$C_e$  : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

$q_m$  : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

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

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

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

$$q_{eq} = \frac{q_m}{K_d} \cdot C_e \quad (4)$$

Onde:

$q_{eq}$  : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

$q_m$  : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

$K_d$  : constante de dissociação efetiva.

$C_e$  : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

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

Quando  $C_e \gg K_d$ , o que significa a concentrações elevadas ou velocidades de adsorção muito grandes, a isoterma reduz-se a equação 5:

$$q_{eq} = q_m \quad (5)$$

Onde:

$q_{eq}$  : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

$q_m$  : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

#### 2.4.2.1. Formas Linearizadas

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

Recíproco: É o método mais comumente empregado. Sua utilização é mais adequada quando  $C_e$  é próximo de  $K_d$ , equação 6:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

Onde:

$q_{eq}$  : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

$q_m$  : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

$K_d$  : constante de dissociação efetiva.

$C_e$  : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

Dobro recíproco: Método recomendável para todas as faixas de concentração  $C_e$ . Minimiza distorções por erros experimentais, equação 7:

$$\frac{C_e}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

Onde:

$q_{eq}$  : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

$q_m$  : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

$K_d$  : constante de dissociação efetiva.

$C_e$  : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

Scatchard: Tem como limitação o fato de empregar  $q_{eq}$  em ambos os eixos, logo ele se torna adequado se os erros experimentais forem insignificantes. Esse método é sensível a efeitos de cooperação das ligações e interações não homogêneas, equação 8.

$$\frac{q_{eq}}{C_e} = -\frac{1}{K_d} \cdot q_{eq} + \frac{q_m}{K_d} \quad (8)$$

Onde:

$q_{eq}$  : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg de metal/g de adsorvente).

$q_m$  : capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente).

$K_d$  : constante de dissociação efetiva.

$C_e$  : concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (ppm).

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

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

## 2.5. Remoção de metais pesados usando adsorventes

Devido à toxicidade dos metais pesados, há necessidade de aplicar tecnologias para a redução ou eliminação dos mesmos, em efluentes, evitando a contaminação de lençóis freáticos e cursos de água. Dentre os vários métodos podemos citar: precipitação por via química, osmose reversa, adsorção em carvão ativado, adsorção em zeólitas, adsorção em argilas e oxido-redução.

A aplicação de argilas na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido à mesma ser considerada um bom adsorvente, além de ser de baixo custo é uma substância natural em abundância na natureza, com isso de fácil obtenção.

O uso da argila na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada.

## 2.6 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 (SOUZA SANTOS, 1992).

Por plasticidade entende-se de modo amplo a propriedade de o material úmido ficar deformado (sem romper) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada

Argilas são matérias-primas para vários produtos industriais e o estudo delas constitui o objetivo da ciência e tecnologia de argilas, que é a aplicação dos

conhecimentos de estrutura e propriedades físico-químicas de argilas e argilominerais, destinado aos interessados na utilização destes minerais (SOUZA SANTOS, 1992).

Sendo as argilas, na natureza, de dimensões coloidais, há distinções nas propriedades físico-químicas, capacidade de troca de cátions, natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área superficial específica, potencial eletrocinético, viscosidade de suspensões, plasticidade, proporcionando as diversas características tecnológicas para indústrias de cerâmica, polímeros, metalúrgica, papel, petrolífera, química, agrícola e outras (DIAS, 2004).

Processos de troca iônica são processos de equilíbrio. Pode ser afirmado que a ocupação do cátion trocável depende do tipo e concentração do cátion disponível para troca. Além disso, tamanho e número de cargas positivas são importantes. Por exemplo, cátion bivalente ( $\text{Ca}^{2+}$ ) é mais facilmente trocado que um monovalente (BILGIÇ, 2005).

Cristais de argilominerais levam a um carregamento provindo de substituições isomórficas de certos íons da estrutura por outros íons de diferentes valências. Dentro da folha tetraédrica,  $\text{Si}^{4+}$  pode ser substituído por cátions trivalentes, ou cátions divalentes podem substituir  $\text{Al}^{3+}$  dentro da folha octaédrica. É conhecido que a carga negativa das argilas é “balanceada” por cátions trocáveis, usualmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Por causa da carga negativa da superfície, as argilas têm pouca ou não têm afinidade com espécies aniônicas (WANG, 2004).

### 2.6.1. Tipos de argila

**Argila silicosa:** Uma argila contendo quantidades apreciáveis de sílica livre em partículas que podem ou não ser visíveis a olho nu. Quando as partículas de sílica estão presentes em grandes quantidades, o termo “arenosa” é, muitas vezes, usado. No nordeste do Brasil usa-se o termo “sal” (SOUZA SANTOS, 1992).

**Argila chinesa:** Um termo aplicado originalmente ao caulim beneficiado minerado na Europa, mas atualmente aplicado a todos caulins beneficiados de

origem inglesa. É usado na Grã-Bretanha para designar os caulins da região de Cornwall (SOUZA SANTOS, 1992).

**Argilas de bola (Ball-Clay):** Uma argila muito plástica, de granulometria muito fina, refratária, tendo geralmente cor marfim após a queima, algumas vezes creme-clara ou branca. Permanece de cor branca e não super-queima em temperaturas de queima de louça branca. Funciona principalmente como agente de suspensão ou de ligação (SOUZA SANTOS, 1992).

**Argilas para tijolos:** Qualquer argila adequada para manufatura de tijolos de alvenaria (cerâmica vermelha ou estrutural). As argilas brasileiras para a fabricação de tijolos têm baixa temperatura de vitrificação, porém contêm quantidades apreciáveis de óxidos e hidróxidos de ferro e potássio que agem como fundentes, enquanto argilas americanas e européias, usadas para a mesma finalidade, contêm calcário (SOUZA SANTOS, 1992).

**Caulim:** Uma argila que queima na cor branca e, na sua forma beneficiada, é constituída principalmente por minerais do grupo da caulinita. Dois tipos de caulins podem ser reconhecidos: caulim residual e caulim sedimentar (SOUZA SANTOS, 1992).

**Bentonita:** Uma argila de granulação muito fina, composta por minerais do grupo montmorilonita. A maioria dos depósitos é considerada como tendo sido formada pela alteração das partículas vítreas da cinza vulcânica ácida. As bentonitas são caracterizadas por um brilho semelhante ao de ceras ou de pérolas e por um tato untuoso. Algumas bentonitas incham naturalmente pela adsorção de água, outras não incham e outras apresentam graus intermediários de inchamento (metabentonitas) (SOUZA SANTOS, 1992).

**Argilas bauxíticas:** Uma argila que contém uma mistura de minerais bauxíticos, tais como gibsite e diásporo, com argilominerais do grupo da caulinita, estando os primeiros constituintes abaixo de 50 % do total (o oposto seria um bauxito argiloso). Este termo corresponde ao termo brasileiro “argila aluminosa ou altamente aluminosa” aplicado às argilas utilizadas na fabricação de materiais refratários (SOUZA SANTOS, 1992).

### 2.6.2. Aplicação das argilas

As argilas apresentam uma enorme gama de aplicações, tanto na área de cerâmica como em outras áreas tecnológicas. Pode-se dizer que em quase todos os segmentos de cerâmica tradicional a argila constitui total ou parcialmente a composição das massas.

De um modo geral, as argilas que são mais adequadas à fabricação dos produtos de cerâmica vermelha apresentam em sua constituição os argilominerais illita, de camadas mistas illita-montmorilonita e clorita-montmorilonita, além de caulinita, pequenos teores de montmorilonita e compostos de ferro.

As argilas para materiais refratários são essencialmente cauliniticas, devendo apresentar baixos teores de compostos alcalinos, alcalinos-terrosos e de ferro; podendo conter ainda em alguns tipos a gibbsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

As argilas para cerâmica branca são semelhantes às empregadas na indústria de refratários; sendo que para algumas aplicações a maior restrição é a presença de ferro e para outras, dependendo do tipo de massa, além do ferro a gibbsita. No caso de materiais de revestimento são empregadas argilas semelhantes às utilizadas para a produção de cerâmica vermelha ou as empregadas para cerâmica branca e materiais refratários.

### 2.7. Remoção de zinco utilizando argilas

Veli et al.(2007) estudaram a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando a bentonita, uma argila natural. Eles concluíram que no final das experiências realizadas a 23 °C e com 200 RPM de velocidade de agitação, os melhores valores de pH para remoções de  $\text{Cu}^{2+}$  e de  $\text{Zn}^{2+}$  foram determinados como sendo 7 e 8. Determinaram também que a adsorção acontecia em períodos curtos de tempo. As eficiências máximas da remoção foram sucedidas dentro de 10 minutos para ambos os metais e que os melhores tempos de contato foram de 10 minutos e 5 minutos para a remoção do cobre e do zinco, respectivamente. Eles ajustaram o modelo a Isoterma de Langmuir e calcularam que as capacidades de adsorção para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são de 44,84 mg/g e 80,64 mg/g. Ajustando ao modelo de Freundlich a isoterma calculou

intensidades de adsorção para o cobre e o zinco como sendo de 2,46 e 2,05, respectivamente. Os coeficientes de correlação para o cobre e o zinco foram de 0,88.

Kaya et al.(2005) estudaram a remoção do zinco em bentonitas sob condições físicas e químicas diferentes e concluíram que os resultados obtidos do efeito do pH na capacidade de adsorção da bentonita indicaram que o fator principal que afetou este parâmetro foi a competição dos íons de  $H^+$  com íons de  $Zn^{2+}$  (sob pH 4), troca de íon (pH 4-7), e que o aumento na concentração inicial do íon do metal conduz para aumentar a adsorção.

Fonseca et al.(2002) estudaram a aplicação de uma vermiculita brasileira na remoção do metal tóxico específico como o zinco, o cádmio, o cromo e o manganês em solução aquosa. Este estudo indicou que a vermiculita poderia ser usada como um adsorvente eficaz para a remoção de íons pesados em solução aquosa, no entanto os processos da troca dependem de muitos fatores, como as características físico-químicas do sólido e do cátion, e das condições experimentais que envolvem o período da reação, a concentração dos íons e o pH do meio.

Petroni et al (2000) estudaram as melhores condições de adsorção dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em colunas de turfa. Os resultados mostraram que a turfa é capaz de adsorver aproximadamente 99% dos metais estudados em solução em uma faixa de pH de 3,7 a 6,5, respectivamente .

Mellah et al. (1995) estudaram a remoção de zinco de uma solução aquosa, utilizando argila nacional e verificaram que a capacidade máxima de remoção de acordo com o modelo de Langmuir encontrado foi de 52,91 mg/g para uma concentração inicial de zinco de 300 mg/L a uma temperatura de 20°C. Perceberam também que parâmetros como, velocidade de agitação, temperatura, concentração inicial do metal, influenciam na razão de adsorção.

## CAPÍTULO 3

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A seguir serão apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo da remoção do zinco de efluente sintético, utilizando a argila cinza e a argila verde-iodo.

#### 3.1. Materiais

- Argila cinza, fornecida pela Süd Chemie do Brasil LTDA e Argila verde-iodo, fornecida pela Dolomil Industrial LTDA.
- Nitrato de Zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Cinética.
- Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), Merck.
- Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ ), Merck.
- Cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ ), Chemco.
- Vidrarias
- Agitadores magnéticos, Quimis – 261.2.
- Agitador magnético, Shaker – Biotech International.
- pHmetro Digital, Gehaka - PG 2000.
- Balança analítica, Marte – AI 200 C.
- Bomba a vácuo, Quimis – O 355 B.
- Estufa Fanem – 315 SE.

### 3.2. Metodologia

A seguir a metodologia usada na construção desse trabalho.

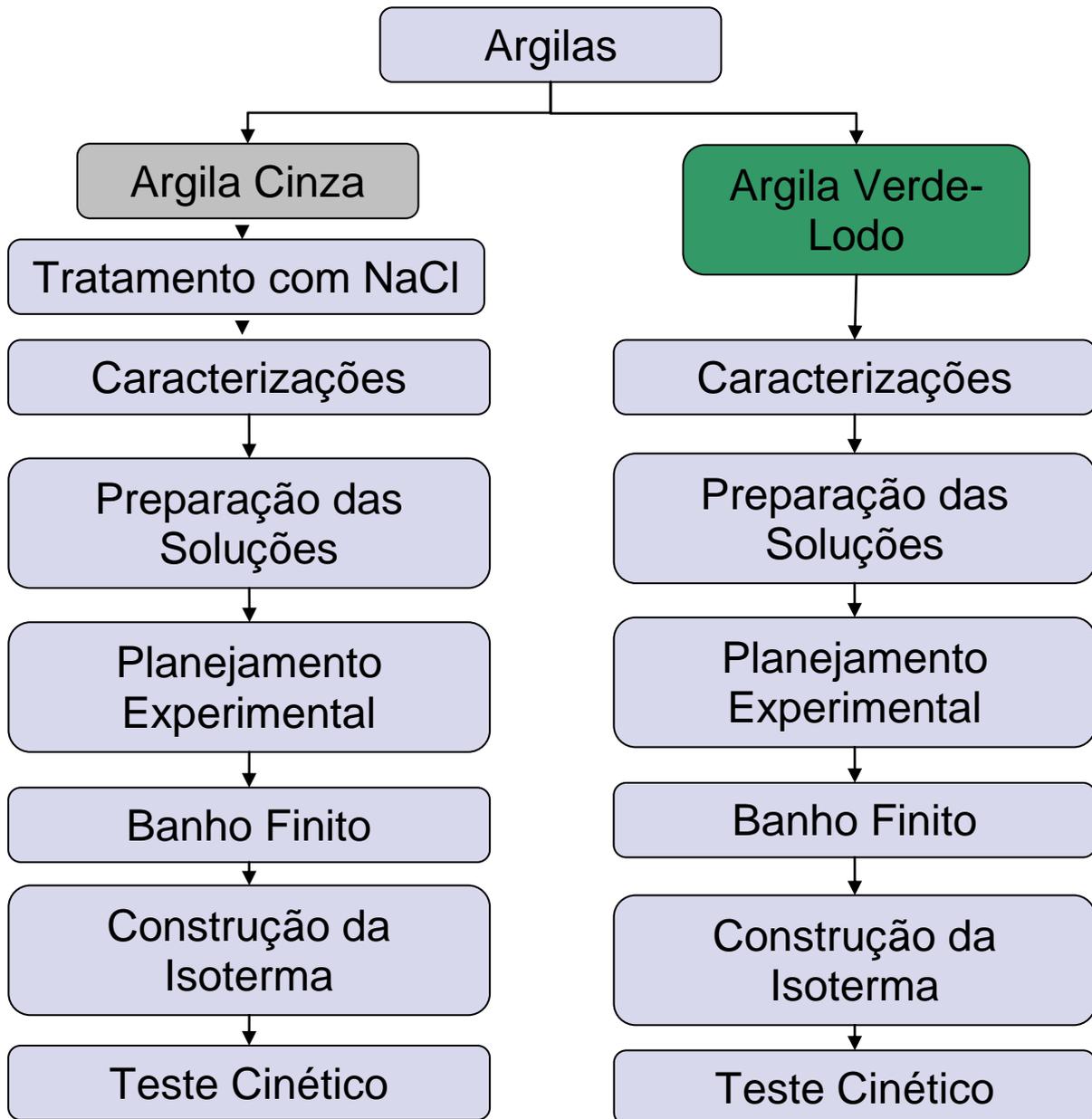


FIGURA 2 - Diagrama de bloco das etapas do trabalho de dissertação

#### 3.2.1- Separação da argila verde-lodo

Foi utilizada uma argila verde-lodo, fornecida, na forma de aglomerados, pela Dolomil Industrial LTDA, empresa situada no distrito da cidade de Campina

Grande/PB; A argila verde-lodo foi triturada e separada em amostras, por peneiramento seco.

### 3.2.2. Tratamento da argila cinza

Este tratamento se fez necessário para se obter a argila na forma mais sódica possível, para isso dispersou-se uma amostra de argila em solução de cloreto de sódio (2 M), com a relação 1 g de argila para 25 ml de solução, por um período de 24 horas, em seguida foi retirado o sobrenadante e a argila novamente colocada em contato com a solução de cloreto de sódio (2 M) por mais 24 horas. Este experimento foi realizado em um Becker de 2 litros, sob agitação a temperatura ambiente, em seguida foi filtrado mais uma vez e o filtrante (argila) foi seco em uma estufa por 72 horas a 60°C. Em seguida a mesma foi triturada, depois passada em uma peneirada em malha 200 mesh (ABNT), obtendo-se assim uma argila adequada para ser utilizada na remoção do zinco em um efluente sintético. Este tratamento se faz necessário, devido a força de atração entre as camadas, ou seja, a presença do cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que maior quantidade de água penetre entre as camadas.

### 3.2.3. Caracterização das argilas

As argilas foram caracterizadas por diversas técnicas e métodos analíticos, tais como Difração de Raios-X (DRX), Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 3.2.3.1. Difração de Raios -X (DRX)

Neste trabalho, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios - X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. As amostras foram analisadas mediante o método do pó, empregando-se um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de  $0,02\theta$  e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de  $2^\circ (2\theta)/\text{min}$ , com ângulo de  $2\theta$  percorrido de  $5^\circ$  a  $45^\circ$ . A

referida análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais (LEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **3.2.3.2. Análise Química por Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)**

A análise química a partir do Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada a malha 200 mesh. A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu 720, no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### **3.2.3.3. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/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 100 mL/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 ATD, as análises foram realizadas no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-metálicos (LPMSol), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT), Universidade de São Paulo (USP).

### **3.2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise da morfologia das amostras foi realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. A amostra na forma de pó foi recoberta com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) por um metalizador, fixada ao porta amostra por uma fita adesiva de carbono. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN-SP) e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia

Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

### 3.2.4. Preparação das soluções

Para a obtenção da concentração de zinco a 10, 30 e 50 ppm foi utilizado o sal de nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), e após a realização de cálculos obtivemos as concentrações iniciais de zinco em solução, sabendo-se que a concentração inicial é uma das variáveis da matriz de ensaios.

Para o ajuste do pH das soluções contendo metal em contato com o adsorvente foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3 %, com a finalidade de ajustar o pH para 6,0; 7,0 e 8,0, sendo o pH uma das variáveis do planejamento fatorial  $2^3$  com 3 experimentos no ponto central.

### 3.2.5. Planejamento experimental

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. Os experimentos são realizados em todas as combinações possíveis para os níveis selecionados (MONTGOMERY, 1997).

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

Em geral os planejamentos fatoriais do tipo  $2^\alpha$  são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região do espaço das variáveis. Entretanto para aumentar a margem explorada utilizaremos três pontos centrais entre as variáveis, constituindo assim, onze (11) experimentos realizados. Nos

planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em dois níveis é comum codificá-las usando sinais (+) e (-), como optamos por utilizar também um ponto central, este será representado por (0). A atribuição destes sinais aos níveis superiores, centrais e inferiores é feita de forma arbitrária e não interferem na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (BARROS NETO, 1996).

Tendo como finalidade avaliar a influência de três fatores como concentração, agitação e pH, sobre as respostas porcentagem de remoção útil (%Rem) e capacidade de remoção total ( $q_{eq}$ ).

A TAB. 1 apresenta a matriz das variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o zinco sobre a argila natural tratada.

TABELA 1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

Variáveis	Níveis
Concentração de zinco em solução (ppm)	(-1) = 10
	(0) = 30
	(+1) = 50
Agitação da solução	(-1) = 100
	(0) = 150
	(+1) = 200
pH da solução	(-1) = 6
	(0) = 7
	(+1) = 8

TABELA 2 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial  $2^3$  incluindo o ponto central.

Variáveis	Co	A	pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

### 3.2.6 Realização de ensaios de banho finito

Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se rigorosamente a matriz de ensaios. Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo zinco com concentrações de 10, 30 e 50 ppm. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 6,0; 7,0 ou 8,0; de acordo com a matriz de ensaios e colocou-se sob agitação mecânica variando entre 100, 150 ou 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 min observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário).

#### 3.2.6.1. Determinação da quantidade de Zinco

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a 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.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção útil foram obtidas através das equações, 9 e 10, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left( \frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (9)$$

Onde:

%Rem : porcentagem de remoção útil.

$C_o$  : concentração inicial (ppm).

$C$  : concentração final (ppm)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (10)$$

Onde:

$q_{eq}$  : capacidade de remoção útil (mg de metal/g do adsorvente)

$V$  : volume de solução (mL).

$m$  : massa de adsorvente (g)

$C_o$  : concentração inicial (ppm).

$C_{eq}$  : concentração no equilíbrio (ppm).

### **3.2.6.2 Isoterma de Equilíbrio para a Argila em sistemas de Banho Finito**

Os ensaios foram realizados simultaneamente, colocando-se 5 erlenmeyers de 125 ml contendo 50 ml de solução de nitrato de zinco com concentrações de 10 ppm, 30ppm, 50ppm, 70ppm, 100ppm respectivamente em contato com 0,5g de argila e mantidos sob agitação de 100 rpm e pH controlado em 8 a uma temperatura de 27<sup>0</sup> C, por 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

O equipamento utilizado nos ensaios de banho finito foi um shaker com controle de agitação, FIG. 3



FIGURA 3 – Equipamento utilizado nos ensaios de banho finito

As condições de pH e agitação foram definidas partindo-se dos resultados obtidos do planejamento experimental. Para controlar o pH foi adicionado sempre que necessário ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio a 0,1M. Decorrido o tempo de ensaio, as soluções foram filtradas, onde o filtrado foi encaminhado para a análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica. O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro de Adsorção Atômica da marca Perkin Elmer, AAnalyst 200.

A porcentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção foram obtidas através das equações 9 e 10, respectivamente.

### **3.2.6.3 Teste Cinético para a Argila em sistemas de Banho Finito**

O teste cinético foi realizado por meio de um sistema de banho finito, onde as condições de pH, agitação e concentração, foram determinadas pelo ensaio de banho finito que forneceu a melhor porcentagem de remoção de zinco pela argila natural.

O experimento consistiu em manter sob agitação constante 2 béqueres de 1000ml, a temperatura ambiente, uma mistura na proporção de 1/100 massa de argila/volume de solução de nitrato de zinco.

Com objetivo de estudar a cinética de remoção, foram coletadas alíquotas de 4 ml de solução, em intervalos de tempos de 0,5; 1; 1,30; 2; 5; 8; 12; 16; 20; 30; 40; 60; 80; 100; 120; 140; 160; 180 minutos, para a obtenção da curva de concentração de zinco em função do tempo de remoção, a fim de se avaliar o tempo de equilíbrio,

tomando-se cuidado para que o volume retirado não ultrapassasse 8% do volume total.



FIGURA 4 – Ilustração da realização do teste cinético

## CAPÍTULO 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 Resultados da 1ª. Parte: Remoção de zinco em efluentes sintéticos utilizando argila cinza como adsorvente utilizando sistema de banho finito

Neste capítulo apresentaremos os resultados e discussões referentes a este trabalho.

##### 4.1.1 Caracterização da Argila cinza

A seguir apresentaremos as caracterizações da argila cinza.

##### 4.1.1.1 Difração de Raios -X (DRX)

As amostras foram analisadas utilizando o método de varredura, que consiste na incidência dos raios - X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte.

Os GRAF. 1 e 2, apresentam os difratogramas das argilas cinza natural e cinza tratada com cloreto de sódio (NaCl), respectivamente.

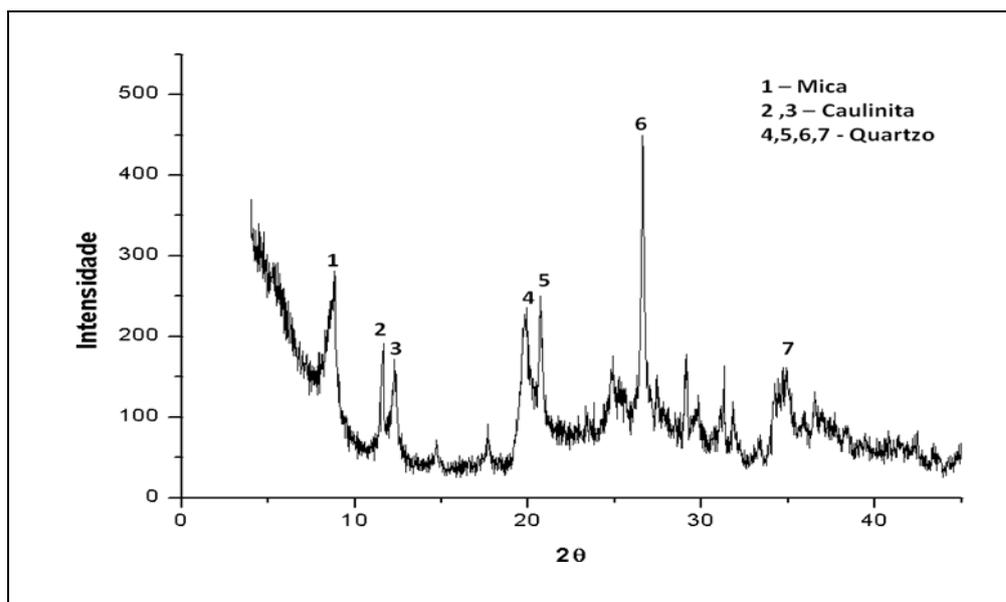


GRÁFICO 1 - Curva de DRX da argila cinza natural.

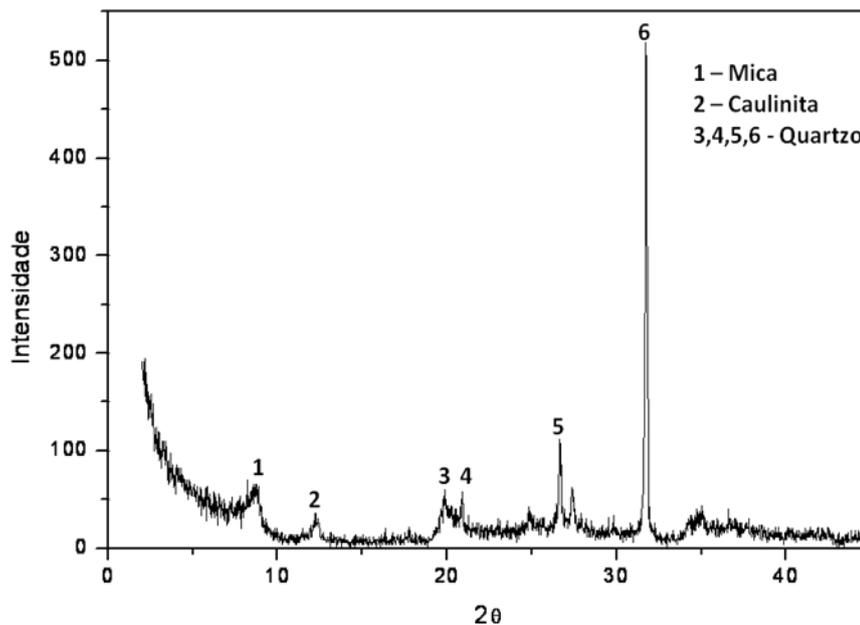


GRÁFICO 2 - Curva de DRX da argila cinza tratada

Analisando o difratograma da argila cinza natural apresentado no GRAF. 1, observa-se a presença de um pico característico da mica a uma distância interplanar de ( $d = 10,01 \text{ \AA}$ ). Observa-se também a presença de picos característico das caulinitas ( $d = 7,59 \text{ \AA}$ ); ( $d = 7,21 \text{ \AA}$ ) e picos característicos a uma distância interplanar de ( $d = 4,45 \text{ \AA}$ ), ( $d = 4,29 \text{ \AA}$ ), ( $d = 3,35 \text{ \AA}$ ), ( $d = 2,56 \text{ \AA}$ ) que segundo Souza Santos (1989) é característico da presença do quartzo.

Comparando o difratograma da argila cinza tratada com cloreto de sódio apresentado no GRAF. 2, pode-se dizer que do ponto de vista estrutural o material não sofreu alterações significativas, apenas diminuiu a intensidade dos picos, uma vez que ainda é possível observar picos característicos da mica, caulinita e do quartzo, principais componentes da argila (RODRIGUES, 2004).

Percebe-se com os difratogramas que, a argila é constituída por uma mistura de argilo minerais do grupo das micas e caulinitas.

#### 4.1.1.2. Análise Química por Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A TAB. 3, apresenta os resultados da análise química a partir da Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), para a argila cinza natural e argila cinza tratada com cloreto de sódio.

TABELA 3 - Composição química das argilas cinza: natural e tratada com cloreto de sódio.

Componentes	Argila cinza natural (%)	Argila cinza tratada NaCl (%)
SiO <sub>2</sub>	44,28	36,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,25	21,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,95	7,16
Na <sub>2</sub> O	-	15,18
Cl	-	10,15
K <sub>2</sub> O	3,36	4,48
CaO	3,19	0,69
MgO	2,60	2,09
SO <sub>3</sub>	2,44	1,40
PR	16,59	
Outros	1,68	1,05
Total	100	100

Sendo PR – perda ao rubro

Analisando os resultados da TAB. 3, observa-se que tanto a argila natural quanto à argila tratada apresentaram maiores quantidades de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) com (44,28 %) e (36,58 %), respectivamente. Observa-se também que as amostras apresentaram valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferior a 46 %, que segundo a ABNT, o material é classificado como sílico-aluminoso (RODRIGUES, 2004).

Os resultados obtidos comprovaram que a argila cinza natural não apresenta óxido de sódio em sua composição e que após o tratamento a argila sofreu uma diminuição no teor de CaO e passou a apresentar em sua composição um teor considerável de sódio, o que era esperado. Os óxidos com teores menores de 1 %, no geral, não influenciam significativamente as propriedades da argila.

#### 4.1.1.3. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

O GRAF. 3 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da argila cinza natural.

Os efeitos térmicos observados sobre estas curvas tem sido interpretados a partir da literatura (GRIM, 1968; MACKENZIE, 1975; CAILLÉRE, 1976)

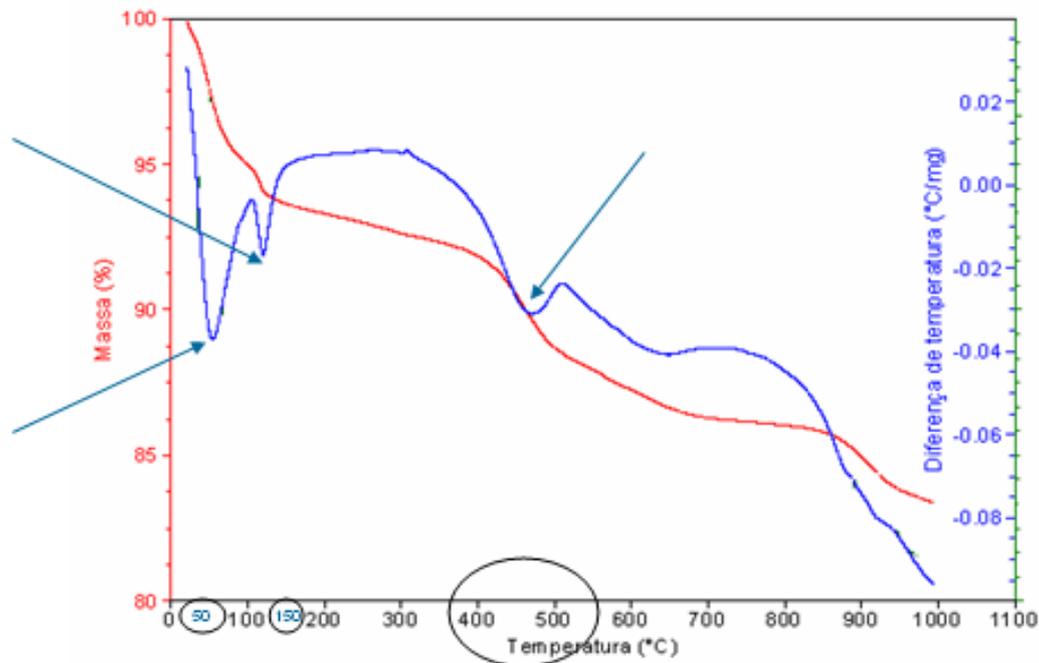


GRÁFICO 3 - Curvas de ATD/TG da argila cinza natural

A interpretação da curva ATD da argila cinza natural conduz aos seguintes resultados:

Observam-se picos endotérmicos ocorrendo entre 25 e 150 °C, acompanhado pela perda de água livre. Estas transformações são devidas a água intercalada e adsorvida do argilomineral. Segundo Souza Santos (1992), estes picos são mais intensos quanto mais água houver presente na amostra.

Observa-se também um pico endotérmico entre 425 e 525 °C que segundo Souza Santos, (1992) é causado pela perda de hidroxila estrutural. A perda total de massa para a amostra da argila cinza natural foi de 16,59%.

#### 4.1.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As FIG. 5, 6 e 7 apresentam a micrografia da argila ampliada 1000x, 6500x e 15000x respectivamente.

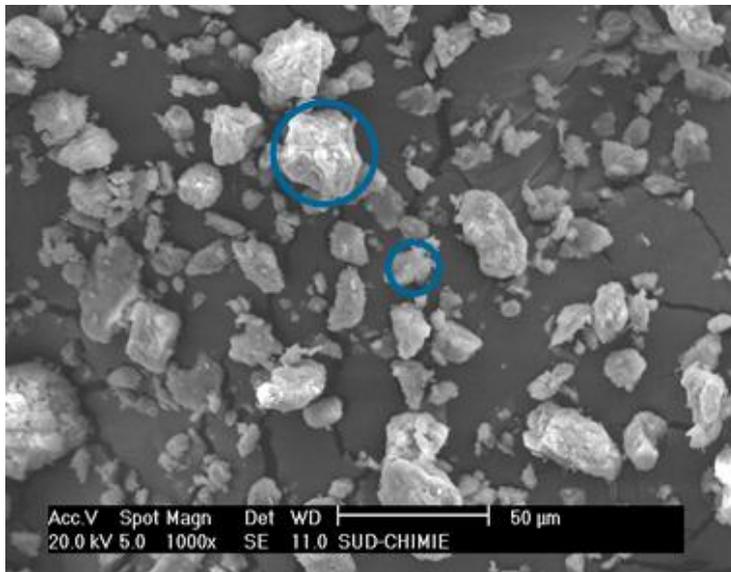


FIGURA 5 – Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila cinza natural, com ampliação de 1000x

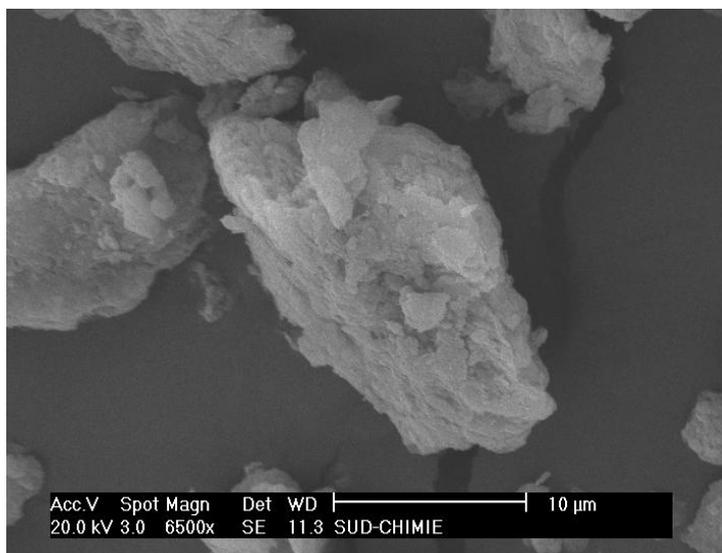


FIGURA 6 - Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila cinza natural, com ampliação de 6500x

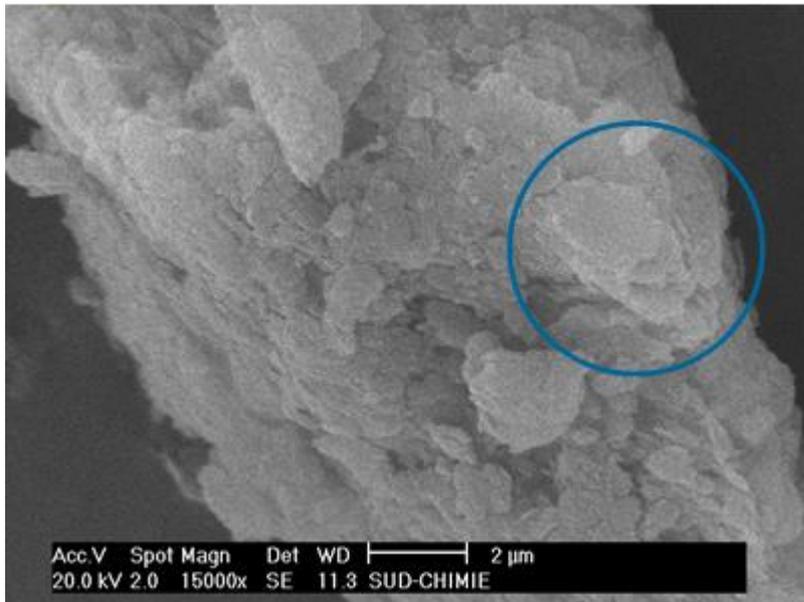


FIGURA 7- Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila cinza natural, com ampliação de 15000x

Observa-se nas FIG. 5, 6 e 7 que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, pois as amostras apresentam grãos de diversos tamanhos, ocasionando uma distribuição de partículas irregulares, ou seja, as amostras apresentaram distribuição de partículas heterogêneas, compostas de muitas lamelas irregulares (BONCZEK 2002; LAGALY, 1982).

#### 4.1.2. Ensaio em sistema de banho finito para a argila cinza

##### 4.1.2.1 Avaliação do Potencial da argila cinza tratada com cloreto de sódio na remoção do zinco em sistema de banho finito

Os resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção, através do planejamento fatorial  $2^3$  para o sistema de remoção de  $Zn^{2+}$  de efluentes sintéticos pela argila cinza tratada com cloreto de sódio estão apresentados na TAB. 4.

TABELA 4 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup> para argila cinza tratada com cloreto de sódio.

Ensaio	C <sub>0</sub> (ppm)	Agitação(rpm)	pH	Zn(mg/l)	%Rem	qeq (mg/g)
Ensaio 1	10	100	6,0	0,50	93,67	0,74
Ensaio 2	50	100	6,0	4,02	90,88	4,01
Ensaio 3	10	200	6,0	0,55	93,04	0,73
Ensaio 4	50	200	6,0	7,80	82,31	3,63
Ensaio 5	10	100	8,0	0,64	91,90	0,73
Ensaio 6	50	100	8,0	0,39	99,12	4,37
Ensaio 7	10	200	8,0	0,45	94,30	0,74
Ensaio 8	50	200	8,0	0,65	98,53	4,34
Ensaio 9	30	150	7,0	0,50	97,92	2,35
Ensaio 10	30	150	7,0	0,64	97,33	2,34
Ensaio 11	30	150	7,0	0,72	97,00	2,33

Os melhores resultados de capacidade de remoção foram com os experimentos 6 e 8 com 99,12 % e 98,53 % respectivamente. Segundo (Kaya *et al.*, 2005) em pH superior a 7, há uma formação de hidróxidos de zinco, e esses hidróxidos têm uma maior facilidade de precipitar na superfície da argila, aumentando assim a porcentagem de remoção do metal.

Observou-se também que para a capacidade de remoção, ou seja, o qeq (quantidade de metal removido por grama de argila), os melhores resultados obtidos foram nos ensaios de maior concentração, sendo o melhor resultado obtido no ensaio 6, onde 4,371 mg de zinco são removidos para cada grama de argila.

#### 4.1.2.2 Isotermas de equilíbrio em sistema de banho finito

A TAB. 5, apresenta os resultados de porcentagem de remoção, bem como a capacidade de remoção de zinco que foram obtidos com ensaios em sistema de banho finito, para a argila cinza tratada com cloreto de sódio.

TABELA 5 – Resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção da argila cinza tratada com cloreto de sódio para os sistemas mantidos sob agitação de 150 rpm e pH controlado em 7 a uma temperatura de 27,0 °C, por 5 horas.

Concentração Inicial teórico (mg/L)	Concentração Inicial real (mg/L)	Concentração Final (mg/L)	% Remoção	Capacidade de remoção (mg/g)
10,0	7,0	0,34	95,14	0,666
30,0	22,2	1,21	94,55	2,099
50,0	40,8	3,23	92,08	3,757
70,0	61,3	6,55	89,31	7,945
100,0	86,0	9	89,53	7,7

Observa-se que a capacidade de remoção aumenta para maiores valores de concentração de zinco na solução, uma vez que quanto maior a concentração, maior a quantidade de metal presente na solução, e como a capacidade de remoção representa a quantidade de metal removida por grama de argila, haverá mais metal nas soluções mais concentradas.

O GRAF. 4, apresenta a isoterma de remoção em sistema de banho finito para a argila cinza tratada com cloreto de sódio.

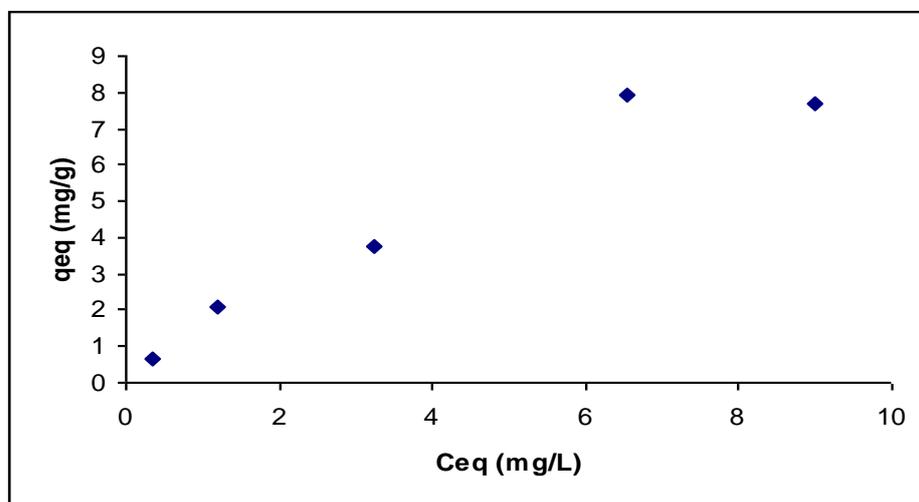


GRÁFICO 4 - Isoterma de adsorção de zinco para a argila cinza tratada com cloreto de sódio para os sistemas mantidos sob agitação de 150 rpm e pH controlado em 7 a uma temperatura de 27,0 °C, por 5 horas.

A isoterma da argila cinza tratada com cloreto de sódio foi linearizada tanto para o modelo de Langmuir dado pela equação 6 quanto para o modelo de Freundlich dado pela equação 2. O resultado encontra-se no GRAF. 5.

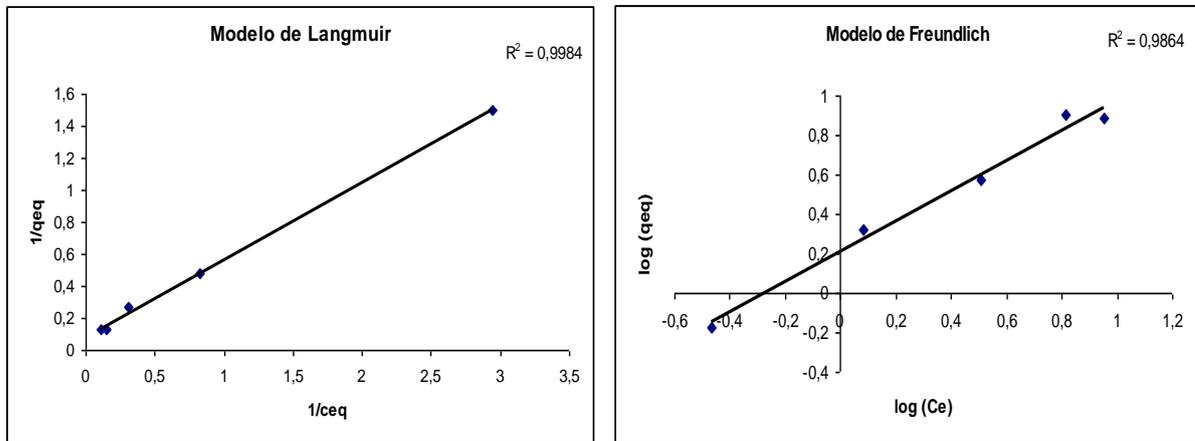


GRÁFICO 5 - Linearizações da isoterma de adsorção de zinco para a argila cinza tratada com cloreto de sódio. (A) Modelo de Langmuir e (B) modelo de Freundlich.

Observa-se que os dados de adsorção de zinco para a argila cinza tratada com cloreto de sódio se ajustam mais adequadamente ao modelo de Langmuir linearizado, como mostram os coeficientes de correlação. Os parâmetros obtidos para as equações linearizadas encontram-se na TAB. 6 seguir:

TABELA 6 - Parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir	Freundlich
q <sub>m</sub> = 12,5	k = 1,23
K <sub>d</sub> = 6,05	n = 1,30

O gráfico apresenta os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos para a argila cinza tratada com cloreto de sódio.

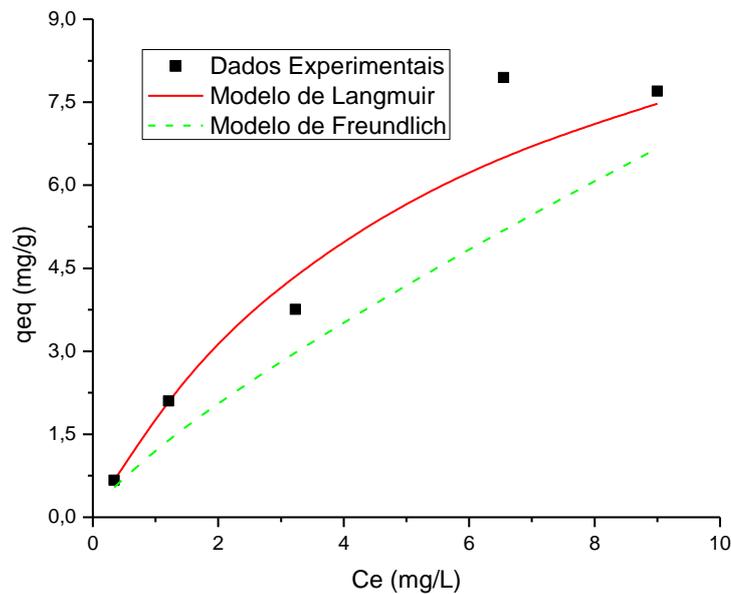


GRÁFICO 6 – Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos para a argila cinza tratada com cloreto de sódio

Como o ajuste pelo modelo, da isoterma de Langmuir foi mais representativo, o processo de remoção de zinco, em sistema de banho finito pela argila cinza tratada com cloreto de sódio pode ser dado pela equação 11.

$$Q_{eq} = \frac{12,5 * C_e}{6,05 + C_e} \quad (11)$$

A afinidade entre os íons de  $Zn^{+2}$  e a argila cinza tratada com cloreto de sódio pode ser predita usando o fator de separação adimensional de Langmuir dado pela seguinte relação: (BENHAMMOU et al, 2005 e ÖZTÜRK et al 2004)

$$R_L = \frac{1}{1 + k_d C_o} \quad (12)$$

Onde:

$C_o$  é a concentração inicial (mg/L).

$k_d$  é constante de afinidade (L/mg)

O parâmetro  $R_L$  indica a forma da isoterma de acordo com as seguintes relações:

$R_L > 1$	Não favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Os valores de  $R_L$  são mostrados na TAB. 7, onde se verifica que os valores de  $R_L$  para todas as concentrações de solução empregadas estão compreendidos entre 0 e 1, indicando que o processo de remoção de zinco pela argila cinza tratada com cloreto de sódio é altamente favorável para as faixas entre 10 a 100 mg/L.

TABELA 7 - Valores do fator de separação adimensional de Langmuir

Concentração Inicial teórico (mg/L)	Concentração Inicial lido (mg/L)	$R_L$
10,0	7,0	0,023
30,0	22,2	0,007
50,0	40,8	0,004
70,0	61,3	0,003
100,0	86,0	0,002

#### 4.1.2.3 Cinética de remoção

A representação da cinética de remoção de zinco pela argila cinza tratada com cloreto de sódio está apresentado no GRAF. 7.

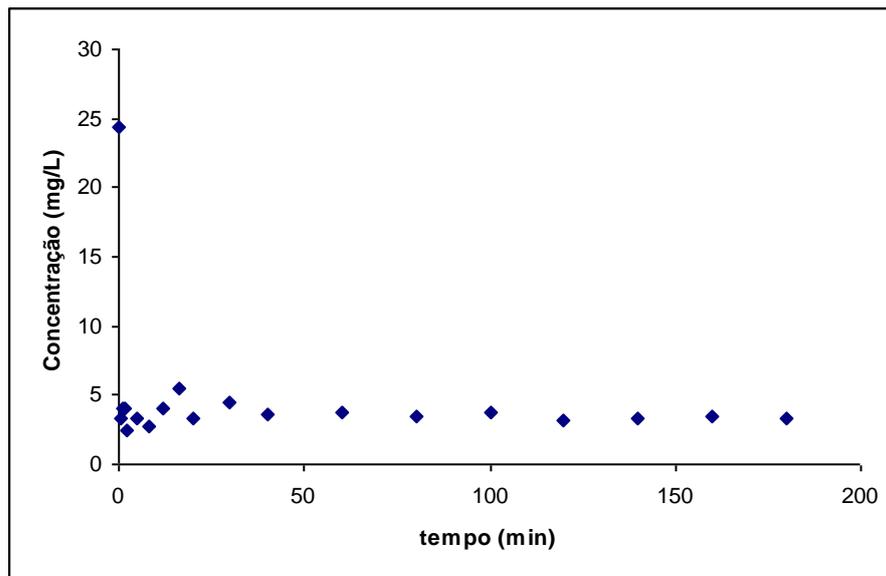


GRÁFICO 7 - Cinética de remoção de zinco para a argila cinza tratada com cloreto de sódio

Pode-se observar através no GRAF. 7 que houve uma queda brusca na concentração de zinco na solução, atingindo um mínimo de 2,45 ppm de zinco em 2 minutos. É possível verificar que o equilíbrio é atingido a partir dos 40 minutos.

#### 4.1.2.4 Modelo Cinético

Baseado no modelo pseudo-segunda ordem desenvolvido por Ho e Mackay (1998) foi possível investigar o mecanismo da cinética de adsorção, e portanto prever o comportamento do processo comparando os resultados experimentais com os obtidos pelo modelo baseado na cinética de adsorção entre o zinco e a argila cinza tratada com cloreto de sódio em um sistema de banho finito. Dessa forma a equação do modelo é dada pela equação 13:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t \quad (13)$$

Onde:

t: é o tempo (min)

k: é a constante de velocidade de segunda ordem ((g/mg)/min)

$q_t$ : é a quantidade de Zn adsorvida em qualquer tempo (mg/g)

$q_{eq}$ : é a quantidade de Zn adsorvida no equilíbrio (mg/g).

O GRAF. 8 apresenta os resultados experimentais confrontados com os resultados obtidos pelo modelo cinético (equação 13) para a remoção do zinco por adsorção.

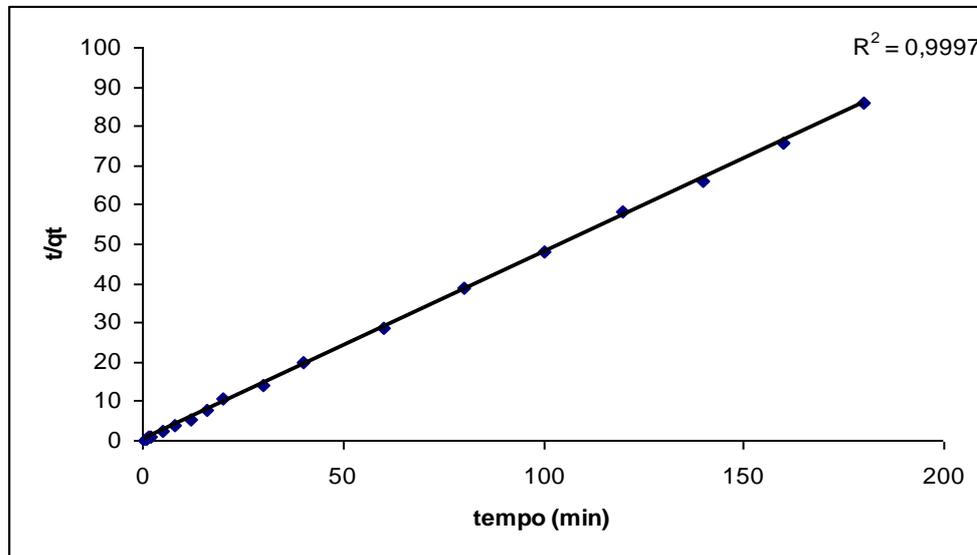


GRÁFICO 8 - Curva de  $t/q_t$  versus  $t$  para verificação do modelo cinético para a argila cinza tratada com cloreto de sódio

Então plotando-se os valores de  $t/q_t$  versus  $t$ , as constantes  $k$  e  $q_{eq}$  podem ser determinadas a partir da equação da reta gerada pelo modelo.

Como pode ser visto no GRAF. 8 o coeficiente de correlação  $R^2 = 0,9997$  apontando uma excelente correlação para a adsorção do zinco pela argila cinza tratada com cloreto de sódio, sugerindo que o mecanismo de adsorção de pseudo segunda ordem foi predominante para este sistema.

#### 4.1.2.5 Determinação dos parâmetros cinéticos

Os valores da constante de velocidade, da quantidade de Zn adsorvida no equilíbrio e do coeficiente de correlação são mostrados na TAB. 8.

TABELA 8 – Parâmetros cinéticos da equação de pseudo - segunda – ordem para adsorção de zinco pela argila cinza tratada com cloreto de sódio

$k$ ((g/mg)/min)	$q_{eq}$ (mg/g)	$R^2$
1,13	2,10	0,9997

## 4.2 Resultados da 2ª. Parte: Remoção de zinco em efluentes sintéticos utilizando argila verde-lodo como adsorvente utilizando sistema de banho finito

### 4.2.1 Caracterização da Argila Verde-Lodo natural

#### 4.2.1.1 Difração de Raios – X (DRX)

O Difratoograma da argila verde-lodo natural está apresentado no GRAF. 9.

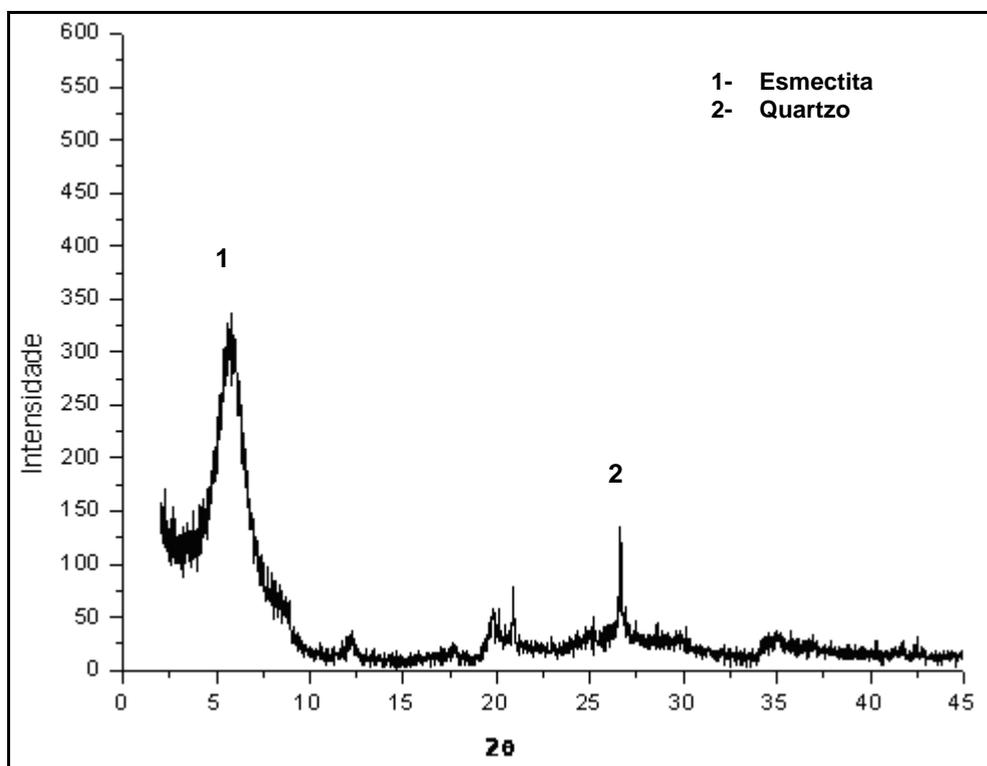


GRÁFICO 9 – Curva de DRX da argila Verde-Lodo natural

Analisando o difratograma da argila Verde-Lodo natural apresentado no GRAF. 9, observa-se o aparecimento do pico de difração com maior intensidade ( $2\theta = 6^\circ$ ), evidenciando a presença predominante do argilomineral esmectítico. A distância interplanar da amostra foi de 15,16 Å, que segundo Souza Santos, (1989) é característico do grupo da esmectita. Observou-se também a presença do quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,33 Å.

#### 4.2.1.2 Análise Química por Espectrofotômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A TAB. 9, apresenta os resultados da análise química a partir da Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), para a argila verde-lodo natural.

TABELA 9 - Composição química da argila verde-lodo natural

Componentes	Argila verde-lodo natural (%)
SiO <sub>2</sub>	43,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,64
K <sub>2</sub> O	2,43
MgO	2,07
TiO <sub>2</sub>	1,47
SO <sub>3</sub>	1,14
CaO	0,86
MnO	0,07
PR	15,5
Outros	0,17
Total	100

Analisando o resultado da TAB 9. , observa-se que os componentes mais abundantes nesta amostra são SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com de 64,64 %. Provavelmente são provenientes dos minerais argilosos e da sílica livre presentes nas amostras (HAJJAJI et al 2001). Observa-se também um teor elevado de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provavelmente provenientes do reticulado cristalino dos argilominerais do grupo da esmectita (SOUZA SANTOS, 1992).

Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades da argila.

Observa-se também que as amostras apresentaram valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inferior a 46 %, que segundo a ABNT, o material é classificado como sílico-aluminoso (RODRIGUES, 2004).

#### **4.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da argila verde-lodo natural está apresentada na FIG 8.

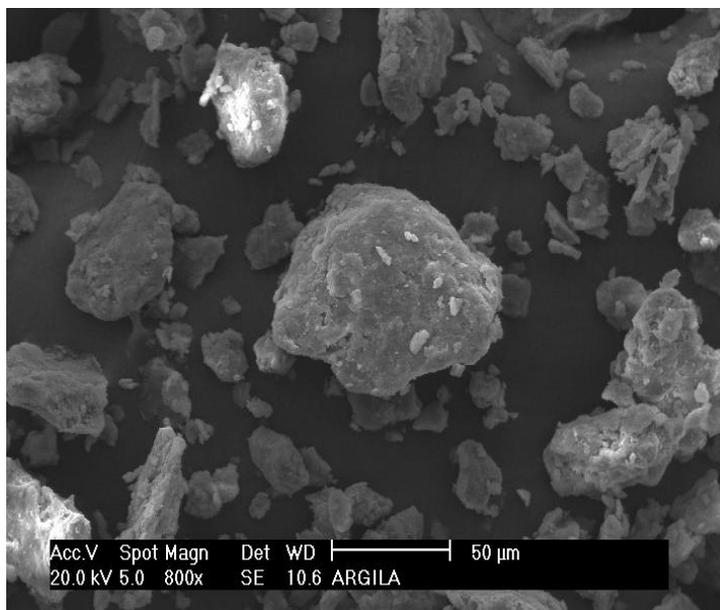


FIGURA 8 – Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da argila Verde-Lodo natural, com ampliação de 800x

Observa-se nessa figura que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, pois a amostra apresenta grãos de diversos tamanhos, ocasionando uma distribuição de partículas irregulares (BONCZEK, 2002; LAGALY, 1982).

#### **4.2.1.4 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG)**

O GRAF. 10 apresenta as curvas ATD e TG referentes a amostra de argila Verde-Lodo natural.

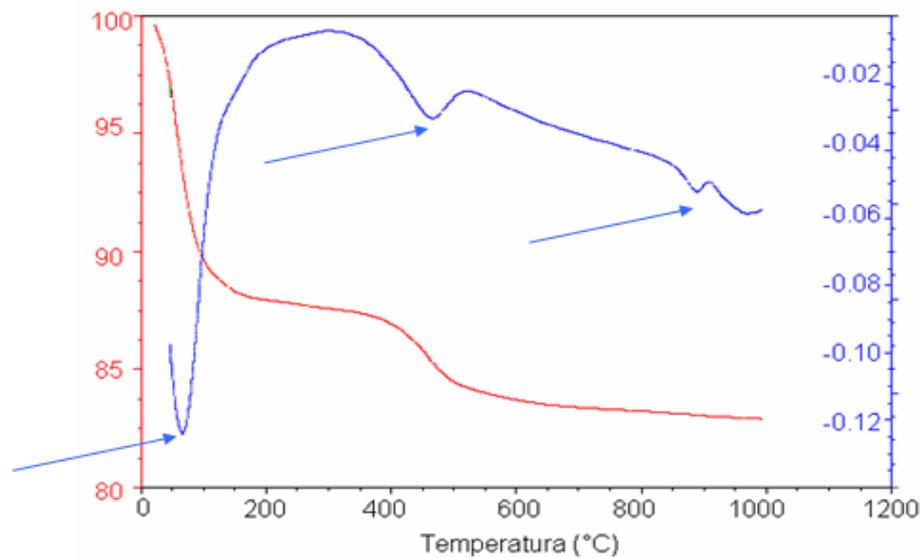


GRÁFICO 10 - Curvas de ATD/TG da argila Verde-Lodo natural

De acordo com o GRAF. 10, observa-se na curva de ATD, um pico endotérmico aproximadamente a 70 °C, decorrente da desidratação (perda de água adsorvida). Segundo Souza Santos (1989), este pico será mais intenso quanto mais água houver presente na amostra. Observa-se também uma banda endotérmica aproximadamente a 450°C devido à perda da hidroxila estrutural da argila. A 880 °C há outro pico decorrente da destruição da estrutura do reticulado cristalino.

Baseando-se na curva de ATG, nota-se que até aproximadamente 450°C ocorreu uma perda de massa de 11,5 %, causada pela perda de água livre e coordenada; entre os intervalos de 450 e 650°C, perda de massa de 4 %, mostrando-se a perda de hidroxilas estruturais. A perda total de massa para a amostra de argila Verde-Lodo natural foi de 15,5%.

## 4.2.2 Ensaio em sistema de banho finito

### 4.2.2.1. Avaliação do Potencial da Argila verde-lodo natural na remoção do zinco em sistema de banho finito

Os resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção, através do planejamento fatorial  $2^3$  para o sistema de remoção de  $Zn^{2+}$  de efluentes sintéticos pela argila verde-lodo natural são apresentados na TAB. 10

TABELA 10 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup> para argila verde-lodo natural

Ensaio	C <sub>0</sub> (ppm)	Agitação (rpm)	pH	Zn (mg/l)	%Rem	q <sub>eq</sub> (mg/g)
Ensaio 1	10	100	6,0	< 0,10	—	—
Ensaio 2	50	100	6,0	0,29	99,34	4,381
Ensaio 3	10	200	6,0	0,12	98,48	0,778
Ensaio 4	50	200	6,0	0,30	99,32	4,380
Ensaio 5	10	100	8,0	< 0,10	—	—
Ensaio 6	50	100	8,0	0,12	99,73	4,398
Ensaio 7	10	200	8,0	< 0,10	—	—
Ensaio 8	50	200	8,0	0,20	99,55	4,390
Ensaio 9	30	150	7,0	0,19	99,21	2,381
Ensaio 10	30	150	7,0	0,11	99,54	2,389
Ensaio 11	30	150	7,0	< 0,10	—	—

Pode-se verificar através dos resultados da TAB. 10 que a argila verde lodo apresentou remoções bem próximas de 100 %. Os valores que não foram calculados para porcentagem de remoção e capacidade de remoção foi devido ao limite do aparelho, uma vez que o mesmo não realiza leituras em uma faixa de concentração inferior a 0,10 mg/l.

#### 4.2.2.2 Isotermas de equilíbrio em sistema de banho finito

Devido à concentração de equilíbrio para todos os ensaios ser aproximadamente zero e estar fora do limite de operação do equipamento, não foi possível o cálculo da porcentagem de remoção bem como o da capacidade de remoção. Sendo assim, como não foi possível se obter a isoterma do processo de remoção de zinco em sistema de banho finito para a argila verde-lodo, utilizamos o modelo obtido através do planejamento experimental com o auxílio do software MINITAB versão 13.0, para verificar a tendência da isoterma.

Foram testados diferentes modelos de ajuste no MINITAB e foi verificado que o modelo que melhor representa o processo em questão foi o apresentado na

equação 14 a seguir<sup>1</sup>.

$$C_{(final)} = 0,12091 + 0,099 * C_0 \quad (14)$$

Onde:

$C_{(final)}$  é a concentração final

$C_0$  é a concentração inicial

A seguir a TAB. 11 apresenta os dados calculados através do modelo para a construção da tendência da isoterma de adsorção para a argila verde lodo natural.

TABELA 11- Dados calculados através do modelo obtido pelo MINITAB versão 13.0

Concentração Inicial (mg/L)	Concentração Final (ppm)	Capacidade de remoção (mg/g)
10	1,024	0,6876
30	1,123	2,2877
50	1,222	4,4778
70	1,321	6,8679
100	1,469	9,1531

O GRAF. 11, apresenta a tendência da curva da isoterma de remoção em sistema de banho finito para a argila verde-lodo natural.

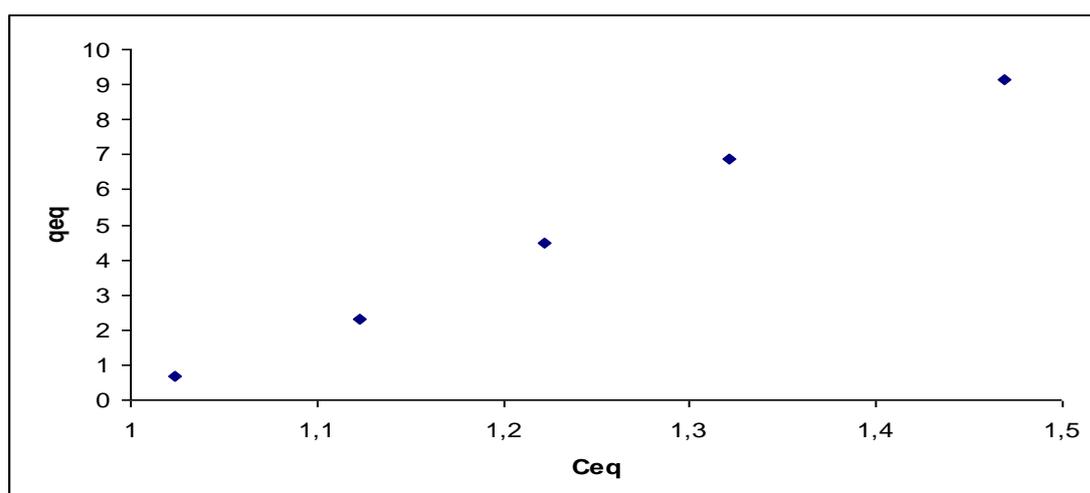


GRÁFICO 11 – Tendência da curva da isoterma de adsorção de zinco para a argila verde-lodo natural.

<sup>1</sup> Os cálculos encontram-se no Apêndice

A isoterma obtida sugere um comportamento de adsorção linear, onde segundo a literatura (McCABE et al, 2000), a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente.

#### 4.2.2.3 Cinética de remoção

A cinética de remoção de zinco pela argila verde-lodo natural encontra-se no GRAF. 12.

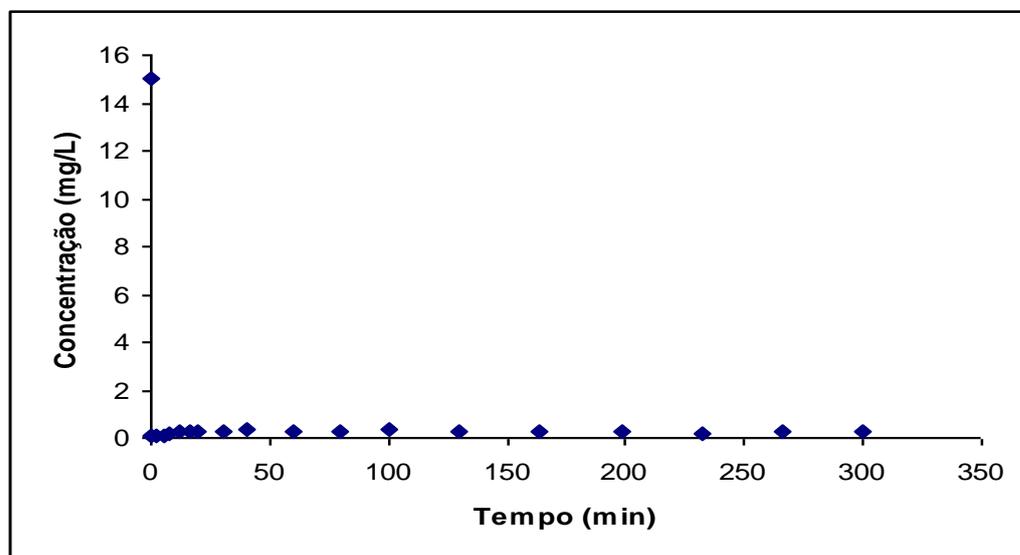


GRÁFICO 12 - Cinética de remoção de remoção de zinco por adsorção

Pode-se verificar através do GRAF 12, que houve uma queda brusca na concentração de zinco na solução, atingindo um mínimo de 0,13 mg/L nos 5 primeiros minutos e a partir dos 30 minutos a cinética de adsorção alcança o equilíbrio.

#### 4.2.2.4 Modelo Cinético

A predição da taxa de adsorção fornece importantes informações para a seleção das condições de operação ótimas em processos em batelada em grande escala. Aplicando-se o modelo de pseudo-segunda-ordem desenvolvido por Ho e Mackay (1998) para a interpretação dos dados obtidos em sistemas de banhos

finitos, pode-se investigar o mecanismo da cinética de adsorção. Dessa forma a equação do modelo é dada pela equação 15:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t \quad (15)$$

Onde:

t é o tempo (min)

k é a constante de velocidade de segunda ordem ((g/mg)/min)

$q_t$  é a quantidade de Zn adsorvida em qualquer tempo (mg/g)

$q_{eq}$  é a quantidade de Zn adsorvida no equilíbrio(mg/g).

O GRAF. 13 apresenta os resultados experimentais confrontados com os resultados obtidos pelo modelo cinético (Eq. 15) para a remoção do zinco por adsorção.

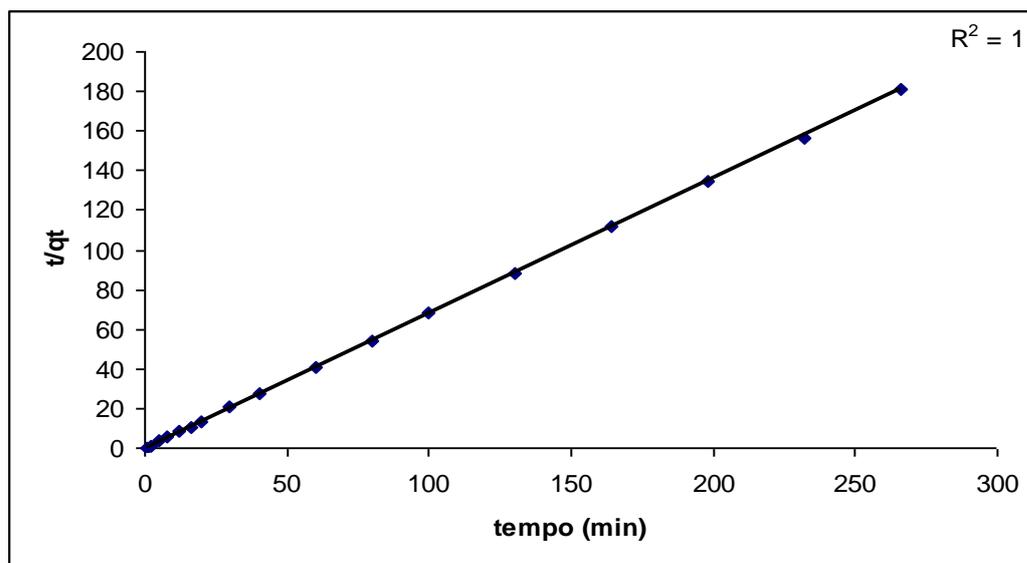


GRÁFICO 13 - Curva de  $t/q_t$  versus  $t$  para verificação do modelo cinético para a argila verde-lodo natural.

Então plotando-se os valores de  $t/q_t$  versus  $t$ , as constantes  $k$  e  $q_{eq}$  podem ser determinadas a partir da equação da reta gerada pelo modelo.

Como pode ser visto no GRAF. 13, o coeficiente de correlação  $R^2 = 1$  apontando uma excelente correlação para a adsorção do zinco pela argila verde-

lodo natural, sugerindo que o mecanismo de adsorção predominante de pseudo segunda ordem foi predominante para este sistema.

#### 4.2.2.5 Determinação dos parâmetros cinéticos

Os valores da constante de velocidade, da quantidade de Zn adsorvida no equilíbrio e do coeficiente de correlação são mostrados na TAB. 12.

TABELA 12 – Parâmetros cinéticos da equação de pseudo - segunda – ordem para adsorção de zinco pela argila verde-lodo.

k ((g/mg)/min)	q <sub>eq</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
10,28	1,47	1

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSÕES

#### **1ª. Parte: Remoção de zinco em efluentes sintéticos utilizando argila cinza como adsorvente utilizando sistema de banho finito**

Os resultados experimentais permitem diversas conclusões a cerca da caracterização do adsorvente (argila cinza):

- 1) Após a Difração de Raios-X da argila cinza tratada com NaCl observou-se que não houve modificação na sua estrutura.
- 2) A partir da análise química ficou evidenciado a presença do sódio e a diminuição do cálcio na argila tratada com NaCl.
- 3) A partir da Análise térmica diferencial (ATD) ficou evidenciado que a argila natural é rica em ferro, corroborando com os resultados da análise química obtidos por EDX.
- 4) Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível verificar lamelas irregulares de diferentes tamanhos e presença de agregados não uniformes.

Como resultado da avaliação do potencial de remoção do zinco pela argila cinza tratada com NaCl, pode-se concluir que:

- 5) Os dados experimentais obtidos para o sistema de banho finito da argila cinza se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir que ao de Freundlich. Pode-se perceber que o processo de remoção de zinco pela argila cinza é altamente favorável, uma vez que o parâmetro de Langmuir calculado pelo modelo se encontrou numa faixa favorável para o processo.
- 6) A partir do estudo da cinética de remoção de zinco, em sistema de banho finito, pela argila cinza verificou-se que o tempo de equilíbrio é atingido depois de decorridos 40 minutos e apresentou um percentual de remoção de zinco de 86,39 %.

- 7) Foi possível verificar que os dados experimentais obtidos ajustaram-se ao modelo de pseudo-segunda ordem.
- 8) O valor da constante de velocidade obtido pelo modelo foi de 1,13 ((g/mg)/min), o da quantidade de Zn adsorvida foi de 2,10 (mg/g) e do coeficiente de correlação para o modelo de ajuste foi de 0,9997.
- 9) O processo de remoção de zinco utilizando a argila cinza tratada com cloreto de sódio mostrou-se adequado, revelando elevada eficiência.

## **2ª. Parte: Remoção de zinco em efluentes sintéticos utilizando argila verde-lodo natural como adsorvente utilizando sistema de banho finito**

- 1) A análise por difração de raios X mostrou que na argila verde-lodo há presença predominante do argilomineral esmectítico. Observou-se também a presença do quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,33 Å.
- 2) Observou-se que os componentes mais abundantes na argila verde-lodo são SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com de 70%. Observou-se também um teor elevado de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provavelmente provenientes do reticulado cristalino dos argilominerais do grupo da esmectita.
- 3) Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, pois a amostra apresentou grãos de diversos tamanhos, ocasionando uma distribuição de partículas irregulares.
- 4) A presença de água nos espaços intermoleculares das argilas, foi confirmada pela Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG). A curva termogravimétrica indicou uma perda de massa de 15,5%.
- 5) A partir da isoterma encontrada com o auxílio do software MINITAB foi possível obter uma isoterma, a qual sugeriu um comportamento de adsorção linear.
- 6) Através do estudo da cinética de remoção de zinco, em sistema de banho finito, pela argila verde-lodo natural, observou-se que o tempo de equilíbrio é atingido

depois de decorridos 50 minutos e apresentou um percentual de remoção de zinco de cerca de 98,00 %.

7) Foi possível verificar que os dados experimentais obtidos ajustaram-se ao modelo de pseudo-segunda ordem.

8) O valor da constante de velocidade obtido pelo modelo foi de 10,28 ((g/mg)/min), o da quantidade de Zn adsorvida foi de 1,47 (mg/g) e do coeficiente de correlação para o modelo de ajuste foi de 1.

9) O processo de remoção de zinco utilizando a argila verde-lodo natural mostrou-se adequado, revelando elevada eficiência.

**Como conclusão geral, os adsorventes (argilas cinza tratada com NaCl e argila verde-lodo natural) utilizados na remoção de zinco em sistema de banho finito são bastante promissores no processo de adsorção. Somente destacando que o tempo de equilíbrio atingido para ambos adsorventes foi praticamente o mesmo e a remoção da argila verde-lodo natural foi superior a argila cinza tratada.**

## **CAPÍTULO 6**

### **6- SUGESTÕES**

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

- Trabalhar em outras faixas de concentração, pH e agitação.
- Analisar a influencia de outras variáveis como temperatura e granulometria das argilas.
- Avaliar o desempenho das argilas na presença de mais de um metal em solução.
- Estudar o processo em coluna de leito fixo fluidizado com ambas as argilas
- Utilização de efluentes reais.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA NETO, F. A. **Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo**. 2007. 92f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

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

BENHAMMOU, A.; YAACOUBI, L.; NIBOU, B.; TANOUTI, **Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies**, J. Colloid Interface Sci. v.82, p. 320–324, 2005

BILGIÇ, C. **Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals**. J. Colloid Interface Sci. v. 281, p. 33-38, 2005.

BRASIL. **Lei N° 6.938** de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>>, acesso em: Julho de 2008.

BONCZEK, J. L.; HARRIS, W. G.; KIZZA, P. N; **Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on na-montmorillonite**, Clays and Clay Minerals, 50, 11, 2002.

BRANCO, S. M.; **Ecologia: educação ambiental: ciências do ambiente para universitários por Samuel Murgel Branco e Aristides Almeida Rocha**. São Paulo, CETESB, 1980.

BRASIL ESCOLA; **Poluição**. Disponível em: <[www.brasilecola.com/biologia/poluicao.htm](http://www.brasilecola.com/biologia/poluicao.htm)>. Acesso em: 12 jan. 2008.

BRASIL ESCOLA; **Poluição da água**. Disponível em: <[www.brasilecola.com/biologia/poluicao-aguas.htm](http://www.brasilecola.com/biologia/poluicao-aguas.htm)>. Acesso em: 12 jan. 2008.

CAILLÈRE, S.; HÉNIN, S.; **Physical and chemical properties of phyllosilicates**. In: LÉVY, F. Ed., Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures. Reidel, the Netherlands, p. 185–268, 1976.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação da argila organofílica verde-lodo visando sua aplicação na adsorção de derivados de petróleo.** In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, 159p., 2008.

COSTA, R. A. S. **Remoção de Pb<sup>2+</sup> de efluentes sintéticos utilizando a zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural.** 2002. 104f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2002.

DIAS, T. C. **Estudo de Argilas da Região Leste da Paraíba para elaboração de cerâmicas refratárias com a incorporação de pó de madeira.** 2004. 101f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2004.

FEEMA; **Poluição hídrica da Baía de Guanabara por metais pesados cromo e zinco,** Rio de Janeiro, Brasil, 1992.

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

FONSECA, M. G; OLIVEIRA, M. M; ARAKAKI, L. N. H. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química Nova, v. 25, N.6B, p. 1145-1154, 2002.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy.** 2. ed. New York; McGraw Hill, 596 p., 1968,

HAJJAJI, M., KACIM, S., ALAMI, A., BOUADILI, A.EI, MOUNTASSIR, M. EI; **Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue.** Applied Clay Science, v. 20, p.1–12. 2001.

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.

HO, Y. S.; MCKAY, G; **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood,** Trans. Inst. Chem. Eng. 76B 183–191, 1998.

- KAYA, A; ÖREN, A. H. **Adsorption of zinc from aqueous solution to bentonite**. Journal of Hazardous Materials, B 125, p.183-189, 2005.
- LAGALY, G; **Layer charge heterogeneity in vermiculite**, Clays and Clay Minerals, v.30, p.215-222, 1982.
- MACKENZIE, R.C., CAILLÈRE, S. **The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soils**. In: GIESEKING, J.E.\_Ed., Soil Components. Inorganic Components 2 Springer-Verlag, Berlin, p. 529–572, 1975.
- McCABE, W. L, SMITH, J. C., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6ª edição, McGraw-Hill Book Company, p 816-817, 2000.
- MELLAH, A; CHEGROUCHE, S; **The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite**. Centre de Développement des matériaux, laboratoire de traitement des minerais, BP 43, 42350 Draria, Algeria. 1995)
- MINITAB INC. **STATISTICAL SOFTWARE** – Data Analysis Software. Version 13.0, 2000.
- MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of experiments**. United States of América. John Wiley & Sons ed. ISBN 0-471-15746-5. 1997.
- OHLWEILER, O. A, 1914 – **Química inorgânica**. São Paulo, Edgard Blücher; Brasília, INL, 373-376 p, 1973.
- ÖZTÜRK, N.; KAVAK, D.; BORON; **Removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design**, Adsorption, v.10, p. 245-257. 2004.
- PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2003.
- PEREIRA, K. R. O. de; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise**. Cerâmica, v. 52, p. 260-263, 2006.
- PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F. ; MUNITA, C. S. **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa**. Química Nova, v. 23, no. 4, p. 477-481, 2000.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. **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.

SEBOK, C. F.; SANTOS, R. M. dos ; SILVA, M. G. C. da.; RODRIGUES, M. G. F. **Avaliação da remoção de níquel e zinco pela argila nacional**, XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, v. 1, p. 1-5, 2004.

SOUZA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F; **Remoção de Chumbo (Pb<sup>2+</sup>) utilizando argila nacional como adsorvente**, 7° Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, 219p., 2008.

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

SILVA, M. L. P. **Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita**. 2005. 83f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

SUA PESQUISA **Poluição da água**. Disponível em: <[www.suapesquisa.com/poluicaodaagua](http://www.suapesquisa.com/poluicaodaagua)>. Acesso em: 12 jan. 2008.

TESSELE, F.; RUBIO, J.; MISRA, M. **Removal of mercury from gold cyanide leach solutions by dissolved air flotation**. Minerals Engineering, v. 10, 1-8, 1997.

VASCONCELOS, P. N. M.; SOUSA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo da remoção de metais pesados (zinco) utilizando argila nacional como adsorvente**; 7° Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, 220p., 2008.

VELI, S; ALYÜZ, B. **Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay**. Journal of Hazardous Materials. v.149, p. 226-233, 2007.

VILAR, W. C. T. **Remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila nacional**. 2007. 95f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Unidade

Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

VILLAS BOAS, R. C.; BARRETO, M. L. **Clean Technologies for the mineral industries: the need of P2 solutions. Clean technologies for the mining industry**, Santiago-Chile. Sanchez, M. Vergara, F. e Castro, S. (Ed.). 43, 1996.

WANG, C.-C. **Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite**. J. Colloid Interface Sci. v.280, p.27-35, 2004.

## APÊNDICE

TABELA 13 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup> para argila cinza tratada com cloreto de sódio.

Ensaio	C <sub>0</sub> (ppm) teórico	C <sub>0</sub> (ppm) lido	Agitação (rpm)	pH	Zn(mg/l)	%Rem	q <sub>eq</sub> (mg/g)
Ensaio 1	10	7,90	100	6,0	0,50	93,67	0,74
Ensaio 2	50	44,1	100	6,0	4,02	90,88	4,01
Ensaio 3	10	7,90	200	6,0	0,55	93,04	0,73
Ensaio 4	50	44,1	200	6,0	7,80	82,31	3,63
Ensaio 5	10	7,90	100	8,0	0,64	91,90	0,73
Ensaio 6	50	44,1	100	8,0	0,39	99,12	4,37
Ensaio 7	10	7,90	200	8,0	0,45	94,30	0,74
Ensaio 8	50	44,1	200	8,0	0,65	98,53	4,34
Ensaio 9	30	24,0	150	7,0	0,50	97,92	2,35
Ensaio 10	30	24,0	150	7,0	0,64	97,33	2,34
Ensaio 11	30	24,0	150	7,0	0,72	97,00	2,33

TABELA 14 - Dados para a construção dos gráficos da cinética de remoção e do modelo cinético para a argila cinza

Argila Cinza			
t	q <sub>eq</sub>	ceq	t/qt
0	0	24,4	
0,5	2,105	3,35	0,23753
1	2,031	4,09	0,475059
1,5	2,039	4,01	0,738552
2	2,195	2,45	0,980873
5	2,107	3,33	2,277904
8	2,168	2,72	3,796868
12	2,031	4,09	5,535055
16	1,895	5,45	7,877893
20	2,115	3,25	10,55409
30	1,999	4,41	14,1844
40	2,086	3,54	20,01001
60	2,069	3,71	28,76318
80	2,088	3,52	38,66602
100	2,062	3,78	47,89272
120	2,118	3,22	58,19593
140	2,115	3,25	66,10009
160	2,097	3,43	75,65012
180	2,108	3,32	85,83691

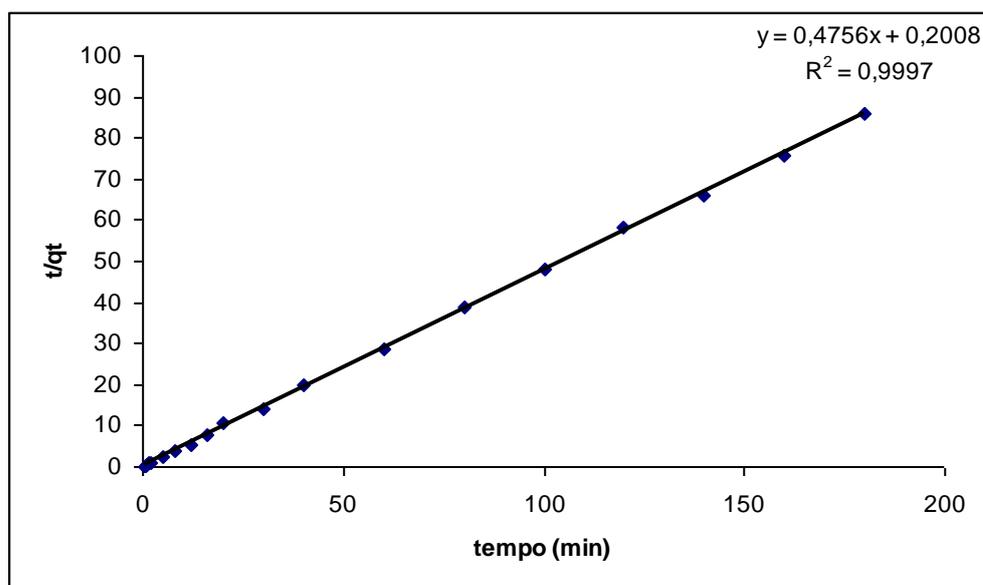


GRÁFICO 14 - Curva de  $t/q_t$  versus  $t$  para verificação do modelo cinético para a argila cinza tratada com cloreto de sódio

TABELA 15 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial  $2^3$  para argila cinza tratada com cloreto de sódio.

Ensaio	$C_0$ (ppm) lido	Agitação (rpm)	pH	Zn (mg/l)	%Rem	$q_{eq}$ (mg/g)
Ensaio 1	7,90	100	6,0	< 0,10	—	—
Ensaio 2	44,1	100	6,0	0,29	99,34	4,381
Ensaio 3	7,90	200	6,0	0,12	98,48	0,778
Ensaio 4	44,1	200	6,0	0,30	99,32	4,380
Ensaio 5	7,90	100	8,0	< 0,10	—	—
Ensaio 6	44,1	100	8,0	0,12	99,73	4,398
Ensaio 7	7,90	200	8,0	< 0,10	—	—
Ensaio 8	44,1	200	8,0	0,20	99,55	4,390
Ensaio 9	24,0	150	7,0	0,19	99,21	2,381
Ensaio 10	24,0	150	7,0	0,11	99,54	2,389
Ensaio 11	24,0	150	7,0	< 0,10	—	—

QUADRO 2 - Dados gerados pelo MINITAB para construção do modelo da tendência da isoterma.

**17/9/2008 22:44:57**

Welcome to Minitab, press F1 for help.

**Response Surface Regression: Ce versus C; A; pH**

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for Ce

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	0,12091	0,01899	6,369	0,000
C	0,09875	0,02226	4,436	0,003 < 0,05 ( significativo)
A	0,02625	0,02226	1,179	0,277 > 0,05 (não significativo)
pH	-0,04875	0,02226	-2,190	0,065 > 0,05 (não significativo)

S = 0,06297    R-Sq = 78,7%    R-Sq(adj) = 69,6%

Analysis of Variance for Ce

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	3	0,102537	0,102537	0,034179	8,62	0,009
Linear	3	0,102537	0,102537	0,034179	8,62	0,009 (significativo)
Residual Error	7	0,027753	0,027753	0,003965		
Lack-of-Fit	5	0,009553	0,009553	0,001911	0,21	0,930
Pure Error	2	0,018200	0,018200	0,009100		
Total	10	0,130291				

Observation	Ce	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	0,000	0,045	0,043	-0,045	-0,97
2	0,290	0,242	0,043	0,048	1,04
3	0,120	0,097	0,043	0,023	0,50
4	0,300	0,295	0,043	0,005	0,12
5	0,000	-0,053	0,043	0,053	1,15
6	0,120	0,145	0,043	-0,025	-0,54
7	0,000	-0,000	0,043	0,000	0,01
8	0,200	0,197	0,043	0,003	0,06
9	0,190	0,121	0,019	0,069	1,15
10	0,110	0,121	0,019	-0,011	-0,18
11	0,000	0,121	0,019	-0,121	-2,01R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Regression Coefficients for Ce using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	0,120909
C	0,0987500 (Coeficientes para montagem do modelo)
A	0,0262500
pH	-0,048750

TABELA 16 - Dados decodificados para uso no modelo obtido pelo MINITAB.

Concentração Inicial (mg/L)	Concentração Final (ppm)	Capacidade de remoção (mg/g)
-1	1,024	0,6876
0	1,123	2,2877
1	1,222	4,4778
2	1,321	6,8679
3,5	1,469	9,1531

TABELA 17 - Dados para a construção dos gráficos da cinética de remoção e do modelo cinético para a argila verde-lodo

Argila verde-lodo			
C (mg/l)	qe <sub>q</sub>	tempo (min)	t/qe <sub>q</sub>
15	1,5	0	0
0,11	1,489	0,5	0,3358
0,13	1,487	2	1,3449
0,13	1,487	5	3,3624
0,17	1,483	8	5,3944
0,31	1,469	12	8,1688
0,25	1,475	16	10,8475
0,25	1,475	20	13,5593
0,29	1,471	30	20,3943
0,32	1,468	40	27,2479
0,3	1,47	60	40,8163
0,27	1,473	80	54,3109
0,33	1,467	100	68,1663
0,26	1,474	130	88,1954
0,29	1,471	164	111,4888
0,31	1,469	198	134,7856
0,21	1,479	232	156,8627
0,28	1,472	266	180,7065
0,31	1,475	300	203,3898

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)