

MÁRCIO DA SILVA MARQUES

**INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIE DE ÓXIDOS DE FERRO NA
ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como parte
das exigências do programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

MINAS GERAIS – BRASIL
2009

MÁRCIO DA SILVA MARQUES

**INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIE DE ÓXIDOS DE FERRO NA
ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 16 de fevereiro de 2009

Efraim Lázaro Reis
(Coorientador)

Márcio José da Silva
(Coorientador)

Antônio Augusto Neves

Leonardo Luiz Okumura

César Reis
(Orientador)

SUMÁRIO

- INTRODUÇÃO.....	1
- REVISÃO DE LITERATURA:.....	4
- MATERIAL E MÉTODOS	20
- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
- CONCLUSÕES.....	48
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

RESUMO

MARQUES, Márcio da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2009. **Influência da modificação química de superfície de óxidos de ferro na adsorção de cádmio e chumbo** Orientador: César Reis. Coorientadores: Efraim Lázaro Reis e Márcio José da Silva.

O tratamento das águas residuais dos processos industriais é de suma importância a fim de evitar a contaminação dos ecossistemas. O desenvolvimento de métodos de baixo custo para tratamento efluentes objetiva auxiliar as empresas a se adequarem aos novos tempos. Visto isso buscou-se nesse trabalho produzir um novo adsorvente de baixo custo, através de modificação superficial de um óxido de ferro e avaliar se o mesmo apresentava potencial para remoção de íons metálicos tóxicos de soluções aquosas. O óxido foi modificado pela adição de moléculas de ácido cítrico à superfície do mesmo. A modificação foi realizada visando aumentar o número de átomos de oxigênio por unidade de área e consequentemente aumentar também a capacidade de adsorção. O material modificado foi comparado com o material in natura, através de ensaios adsorptivos, onde foram utilizados os metais chumbo e cádmio como contaminantes e avaliadas as influências do pH inicial da solução, da concentração inicial do metal, do tempo de contato e a porcentagem de remoção em leito fixo. Foram também ajustados aos dados experimentais modelos reportados na literatura como os de isoterma de Langmuir e Freundlich, e os modelos cinéticos de Lagergreen de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem. Baseando-se na análise dos dados experimentais e dos parâmetros obtidos a partir dos modelos que melhor se ajustaram, pôde-se verificar que o material modificado apresentava resultados melhores que o material de origem, como os valores de capacidade máxima de adsorção (Q_m) obtidos da isoterma de Langmuir, onde para o chumbo a Q_m foi 2,4 mg/g e 4,1mg/g para o material de origem e para o modificado respectivamente, para o cádmio a Q_m foi de 1,8 mg/g para o material de origem e 2,1 mg/g para o material modificado, nos ensaios cinéticos foi ainda observado o fato de o material modificado entrar em equilíbrio sempre com valores de quantidade adsorvida superiores aos valores do material in natura, com aumento de cerca de 30,7% para o chumbo e de 32,6% para o cádmio. Foram realizados ensaios de leito fixo seguindo um planejamento fatorial utilizando o material de origem e determinou-se assim as condições mais favoráveis para se obter a maior porcentagem de remoção de chumbo. Em tais condições foram realizados ensaios de comparação entre o material modificado e o in natura, obtendo-se a remoção de 98,3% e 51,6% respectivamente. Baseando-se nos resultados dos ensaios adsorptivos pôde-se concluir que a modificação foi efetivada com sucesso e que causou um aumento relativamente alto da capacidade adsorptiva do material, concluiu-se ainda que o referido material apresenta potencial para ser aplicado como adsorvente de metais tóxicos em processos de descontaminação de efluentes.

ABSTRACT

MARQUES, Márcio da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2009. **INFLUENCE OF CHEMICAL MODIFICATION OF THE SURFACE OF IRON OXIDES IN ADSORPTION OF CADMIUM AND LEAD** Advisor: César Reis. Co-advisors: Efraim Lázaro Reis and Márcio José da Silva.

The treatment of wastewater from industrial processes is of paramount importance to avoid contamination of ecosystems. The development of methods of low cost sewage treatment aims to help companies to adapt to new times. Given that this study sought to produce a new adsorbent of low cost, by modifying a surface of iron oxide and assess whether it had potential for removal of toxic metal ions from aqueous solutions. The oxide was modified by the addition of citric acid molecules on the surface of it. The change was made to increase the number of oxygen atoms per unit area and therefore also increase the capacity of adsorption. The modified material was compared with the material in natura by the testing adsorptive, where metals were used as lead and cadmium contaminants and evaluated the influences of initial pH of the solution, initial concentration of metal, the time of contact and the percentage of removal in fixed bed. Were also adjusted to the experimental data reported in the literature models such as the Langmuir and Freundlich isotherms, and kinetic models of Lagergreen of pseudo-first-order and pseudo-second-order. Based on the analysis of experimental data obtained and the starting parameters of the models that best fit, it was found that the modified material showed better results than the source material, and the values of maximum adsorption capacity (Q_m) obtained from Langmuir isotherm of where to lead the Q_m was 2.4 mg / g and 4.1 mg / g for the material of origin and for the modified respectively, for cadmium the Q_m was 1.8 mg / g for the material origin and 2.1 mg / g for the modified material in kinetic tests was also observed the fact that the modified material into balance with values always above the adsorbed amount of material in nature, with an increase of about 30.7 % for lead and 32.6% for cadmium. Assays were performed in fixed bed using a factorial design using the material of origin and it was thus more favorable conditions for obtaining the highest percentage of removal of lead. In such conditions were tested for comparison between the material and changed in nature, resulting in the removal of 98.3% and 51.6% respectively. Based on adsorptive test results could conclude that the modification was carried out successfully and that caused a relatively high increase of the adsorptive capacity of the material, it was concluded that the said material has a potential to be applied as adsorbent of toxic metals in processes of decontamination of effluents.

- INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas da sociedade moderna é a qualidade da água. Principalmente considerando que de toda a água existente em nosso planeta, menos de 3% corresponde à água doce, e ainda que cerca de três quartos desta encontra-se congelada nos pólos ou armazenada em depósitos subterrâneos.

A água potável, proveniente dos lagos, riachos, córregos e rios, representa cerca de 0,01% do suprimento total de água. Hoje no mundo cerca de 1,1 bilhão de pessoas sofrem com a falta de água para as suas necessidades mínimas e 2,4 bilhões não dispõem de programas de tratamento de água. E a população mundial cresce a cada ano, de forma que essa situação se agrava a cada dia (PEREIRA e FREIRE, 2005).

O tratamento das águas residuais dos processos industriais mostra-se como uma etapa de suma importância dentre as providências a serem tomadas a fim de evitar que os contaminantes produzidos durante as atividades humanas cheguem aos ecossistemas, contaminando animais, plantas e até o próprio homem.

A questão de ser ambientalmente correto mobilizou pessoas em todo o mundo. Um dos resultados deste movimento, foi a criação de órgãos controladores e de leis ambientais que limitam as descargas de efluentes nos corpos d'água, como córregos, rios e lagos.

Essa nova situação fez com que muitas empresas tivessem que se adaptar, principalmente para não ter a sua imagem relacionada com o termo "poluidora".

Esse processo de adaptação para empresas pequenas e médias muitas vezes é extremamente difícil, e nesse processo de adaptação um dos maiores desafios a ser vencido é o tratamento e adequação dos efluentes ricos em metais pesados aos teores permitidos pela legislação (ORTIZ, 2000).

O desenvolvimento de métodos de tratamento de efluentes de baixo custo pode vir a auxiliar as pequenas e médias empresas a se adequarem aos novos tempos. A instalação e manutenção de unidades de tratamento de efluentes de baixo custo podem viabilizar a adequação do efluente aos padrões exigidos pela legislação, sem encarecer

demasiadamente o processo produtivo (MORPER, 1999).

Um método que tem se destacado cada vez mais no tratamento de efluentes é a adsorção. De acordo com SANTOSA *et al*, a adsorção mostrou-se eficaz e viável na remoção de cobre, níquel e cromo de soluções aquosas, e de efluentes reais (SANTOSA *et al*, 2008).

O estudo dos fenômenos de adsorção e utilização industrial de adsorventes não é recente. Os materiais adsorventes foram descobertos na segunda metade do século XVIII, em 1773, na Suécia, quando foi observada a adsorção de gases por carbono ativado. A adsorção de gases tóxicos por carvão ativo foi utilizada também durante a primeira guerra mundial, na confecção de máscaras para proteção (SHAW, 1975).

Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física não localizada e a adsorção química localizada (CASTELLAN, 1978).

Os compostos de ferro apresentam estrutura cristalina favorável a sua utilização como material adsorvente. Estes compostos apresentam espaços entre as camadas hidratadas e planos com cargas superficiais que tendem a atrair e fixar certos elementos carregados tanto positiva como negativamente (MORPER, 1999).

Afim de melhorar a capacidade adsorviva de materiais, pode-se realizar modificações superficiais, que melhorem a interação entre a superfície e o adsorvato de interesse. Tais modificações podem ser feitas através de adição ou remoção de grupos presentes, de aumento da área superficial, de substituição de átomos presentes na superfície, visando alterar a carga superficial predominante. Dependendo de cada sistema adsorvente/adsorvato deve-se analisar qual seria a modificação superficial mais adequada.

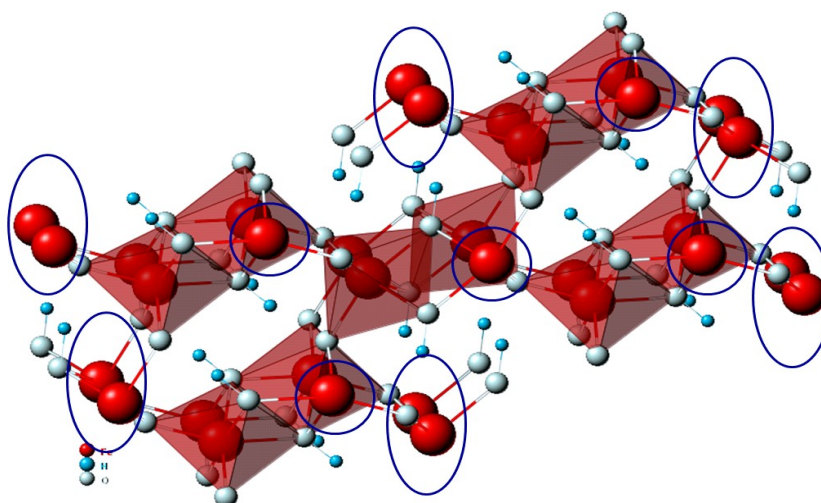
Considerando que a superfície dos oxi-hidróxidos de ferro apresenta vários átomos de oxigênio e que esses átomos possuem pares de elétrons livres, o mais provável é que no processo de adsorção de íons metálicos, essa adsorção ocorra através da complexação de tais íons pelos átomos de oxigênio presentes na superfície. Esta análise leva à conclusão de que uma modificação possível seria aumentar o número de sítios adsorventes por unidade

de área, ou seja, aumentar o número de átomos de oxigênio por unidade de área.

Para realizar tal aumento seria necessário ancorar na superfície moléculas que apresentassem um número relativamente alto de oxigênios, e relativa facilidade em se ligar à superfície.

O óxido de ferro, goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), apresenta em sua estrutura, Figura 1, átomos de ferro coordenados por seis átomos de oxigênio, no interior de da rede cristalina, porém os átomos de ferro da superfície não estão com sua esfera de coordenação completa. Esse fato permitiria que fossem ancoradas moléculas à superfície através da formação de ligações de coordenação entre os átomos de oxigênio da molécula ancorada e os átomos de ferro da superfície.

O presente trabalho teve como principais objetivos a modificação da superfície de um oxi-hidróxido de ferro (goethita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$)) pela adesão de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), visando aumentar a quantidade de sítios ativos por unidade de área e consequentemente a sua capacidade adsortiva, assim como também o estudo da utilização deste material como adsorvente de metais pesados em solução aquosa, utilizando soluções de chumbo (II) e cádmio (II).



www.webmineral.com.br

49

Figura 1: Esquema da estrutura da goethita, onde os átomos de ferro que estão com a coordenação completa apresentam-se no interior dos octaedros e os que estão com a coordenação incompleta são evidenciados pelas elipses.

- REVISÃO DE LITERATURA:

1.1 - OS METAIS TÓXICOS (PESADOS)

Alguns metais são considerados tóxicos em quaisquer teores, sendo também chamados de não-essenciais, ou ainda, sem função. Esses metais quando em qualquer quantidade são considerados prejudiciais às plantas (LANOUILLE, 1977). Exemplo desses metais são: o alumínio, o cádmio, o mercúrio, chumbo, etc.

Dentre os resíduos introduzidos nos corpos d'água, os metais pesados são considerados muito perigosos por apresentarem alta toxicidade, podendo causar diversos problemas à saúde humana, tais como severos danos aos rins, fígado, sistema reprodutivo e sistema nervoso central (RAJESHKRISHNAN et al., 2001). Os metais pesados segundo FELLEBERG (2003), reduzem a capacidade autodepurativa das águas, pois também tem ação sobre os microrganismos responsáveis por essa regeneração, através da decomposição da matéria orgânica.

Os resultados de estudos de toxicidade confirmam que tais metais podem influenciar diretamente a saúde dos seres vivos, prejudicando funções mentais e neurológicas, influenciando a produção e utilização de neurotransmissores, e alterando numerosos processos metabólicos (OGUNFOWOKAN, 2008).

AGUIAR et al. (2002) e MOTA (2000) comentam que o meio mais usual de contaminação por metais pesados é através da descarga, em rios ou lagos, de águas residuais não tratadas.

A ocorrência de metais tóxicos nos efluentes industriais e nos esgotos municipais é de interesse, porque muitas vezes, eles se encontram presentes em níveis significativos e se descartados nas águas superficiais podem causar efeitos graves sobre o ambiente aquático e a saúde pública (OGUNFOWOKAN, 2008). No presente trabalho foi dada maior ênfase ao estudo da remoção dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} dos meios aquosos. Estes metais foram

escolhidos por apresentarem grande toxicidade e por serem frequentemente encontrados nos corpos receptores degradados por fontes antropogênicas. Tais metais são encontrados como produtos solubilizados resultantes da decomposição parcial de materiais contaminados como produtos eletrodepositados, pilhas, baterias, tintas, normalmente presentes em aterros e lixões.

1.1.1 CHUMBO

O chumbo é considerado um elemento de alta toxicidade, alguns historiadores atribuem parte do declínio do império romano foi devido ao envenenamento por chumbo que resultou em infertilidade, doenças e morte. A aristocracia romana fazia grande uso de utensílios de cozinha e encanamentos confeccionados com chumbo. Mais recentemente também foi observado seu grande efeito tóxico em formulações de tintas, pigmentos e corantes.(ORTIZ, 2000)

No século XVI, Georgius Agricola, em “De Re Metallica”, descreveu o chumbo como um metal “mortal e nocivo”. Em 400 a.C., Hipócrates descreveu uma doença a qual chamou de saturnismo, com sintomas que iam de cólica a paralisia, que ocorreu em homens que trabalhavam com chumbo (REILLY, 1991).

O chumbo é um elemento poluente comum principalmente devido a sua abundância natural e sua ampla utilização industrial (FALOMIR et al., 1999), tanto na forma metálica como na forma de composto químico.

Esse elemento existe em uma única variedade alotrópica, metálica, cinza, mole, de baixo ponto de fusão. O elemento chumbo tem sido usado em grande escala para a produção de baterias e na síntese de aditivo antidetonante na gasolina. Entretanto, a maior parte do chumbo envenena os catalisadores utilizados nos automóveis e por isso meios alternativos sendo introduzidos. Esse elemento é também utilizado na obtenção de produtos metálicos, em pigmentos, e em produtos químicos. (ORTIZ, 2000)

O limite máximo de descarga dos íons de chumbo é de 0,5 mg L⁻¹ (CONAMA, 2005)

As principais fontes de exposição ao chumbo para o homem são o ar, a água e os alimentos, o chumbo atmosférico entra na cadeia alimentar principalmente através de contaminação foliar das plantas, ou seja por deposição (WHO, 2000).

CÁDMIO

O cádmio é um metal cinza esbranquiçado, difundido na crosta terrestre onde ocorre em concentrações muito baixas (0,2 mg/kg de crosta terrestre). O cádmio somente começou a ser produzido industrialmente no século XX. Ele é sub-produto da indústria do zinco. Inicialmente, o cádmio não era recuperado das plantas de zinco ou outras plantas de metais não ferrosos, o que resultou em uma descontrolada contaminação ambiental por décadas. (WHO, 2000).

O cádmio já foi descrito como um dos elementos traço mais perigosos para o homem (REILLY, 1991). Os riscos para a saúde são maiores quando há inalação desta espécie a partir de fontes ocupacionais e esta resulta diretamente em lesão pulmonar. (WHO, 2000)

Seu principal uso está no revestimento de peças de ferro sobre o qual se deposita formando uma camada lisa na superfície. Possui a tendência de proteger a superfície da ocorrência de falhas ou ranhuras (ORTIZ, 2000).

A média anual de produção de cádmio no mundo aumentou de apenas 20 toneladas nos anos 1920 para cerca de 12.000 t no período de 1960-1969, 17.000 t no período de 1970-1984, e desde 1987 flutuam perto de 20.000 t (WHO, 2000).

As fontes mais conhecidas de degradação ambiental relacionadas ao cádmio são: a deposição atmosférica, os efluentes resultantes de atividade de fundição, a mineração de materiais não férricos, processos de manufatura relacionados com produtos químicos ou metais e a descarga de efluentes domésticos (SCHAKE, 1987).

O limite permitido de descarga em corpos receptores para o cádmio é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

A presença de cádmio em águas não contaminadas se limita a teores de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$. As plantas aquáticas analisadas devem apresentar quantidades inferiores a 5 mg kg^{-1} de cádmio em massa seca. No entanto, em áreas gravemente poluídas, foram encontrados teores acima de 342 mg kg^{-1} . Existem evidências que a exposição crônica ao cádmio aumenta a probabilidade de câncer e problemas do fígado, apesar do cádmio não sofrer bioacumulação ele não é liberado rapidamente, persistindo nos organismos por várias décadas (CARVALHO, 2007)

1.2 - PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Os processos de remoção de metais pesados e adequação das descargas líquidas devem ser utilizados apenas quando forem avaliadas todas as alternativas de eliminação da produção destes resíduos do processo industrial.

O efluente a ser descartado deverá ser avaliado e adequado quanto às seguintes características: materiais flutuantes, óleos e graxas, corantes artificiais, substâncias que

formem resíduos sedimentáveis, presença de microrganismos infectáveis, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio, turbidez, cor, pH, substâncias orgânicas e substâncias potencialmente prejudiciais como os cátions, ânions e solventes orgânicos (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1994).

Para a maioria dos efluentes existe necessidade de tratamentos auxiliares, pois os normalmente aplicados muitas vezes não são capazes de remover contaminantes mais específicos, como os metais pesados e compostos orgânicos. O tratamento das descargas líquidas passa a ser executado em duas etapas básicas, aquela que é comum para a maioria dos resíduos líquidos, que envolve processos que visam a adequação física do efluente, e a segunda, que envolve métodos específicos de remoção de classes químicas de contaminantes do efluente. (ORTIZ, 2000)

Normalmente a primeira etapa da adequação dos parâmetros químicos do efluente à legislação é o ajuste do pH. Durante o ajuste do pH, principalmente quando o mesmo se dá pela alcalinização do meio, podem também ser removidos metais tóxicos por precipitação, pois muitos destes metais formam hidróxidos pouco solúveis.

A eliminação de grande parte dos metais através da formação de precipitados é amplamente aplicada pelas empresas, na adequação de seus efluentes. Porém devido aos equilíbrios de solubilidade, sempre remanesce alguma quantidade de metal em solução, e muitas vezes essa quantidade que resta é significativa, principalmente quando trata-se de metais biocumulativos.

A grande desvantagem da eliminação dos metais por precipitação é a produção de lodo galvânico,. Este lodo é composto principalmente por metais pesados e agentes complexantes fortes, sendo considerado um resíduo muito tóxico. Essa característica não permite que o mesmo seja descartado em aterro comum (ORTIZ, 2000).

As descargas líquidas ricas em metais podem também ser tratadas por meio de sistemas de eletrodeposição química. Esses procedimentos utilizam os processos físico-químicos para a recuperação dos metais presentes nos banhos galvânicos exauridos. Esses processos são mais favoráveis em relação à adição de hidróxido/carbonato, pois permitem a

remoção dos metais pesados dos efluentes sem que haja a produção do lodo galvânico. Comparando-se os dois processos, obtém-se que para cada kg de metal pesado recuperado por esse método deixam de ser descartados cerca de 5 a 10 kg de lodo galvânico (HEILSTORN, 1992).

Porém o método da eletrodeposição apresenta como principal desvantagem o custo e a disponibilidade de energia elétrica, o que pode muitas vezes inviabilizar a sua utilização por empresas de pequeno e médio porte.

Nesse contexto a adsorção surge como um método de remoção de contaminantes, que é ambientalmente mais seguro pois não apresenta a produção de lodo galvânico e economicamente mais viável, pois quando são aplicados adsorventes de baixo custo, é menos dispendiosa que os métodos de eletrodeposição.

1.3 - OS ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro, como a goethita, apresentam grande potencial adsorvente de metais, pois devido ao tamanho de suas partículas ser muito pequeno, da ordem de micrômetros, tais compostos apresentam elevada área superficial; além disso possuem carga superficial variável, em função do pH, devido aos grupos hidroxilas na superfície que podem estar protonados ou não; outros fatores seriam o baixo custo relativo de produção e o fato de não serem contaminantes para o solos, pois os óxidos de ferro compõem naturalmente muitos solos, principalmente os solos de países de clima tropical como é o caso do Brasil.

A utilização de óxidos de ferro tem sido freqüentemente estudada como uma alternativa de adsorvente de baixo custo, devido à sua grande afinidade por metais. Segundo UYGUR, (2000) em solos com elevado teor de óxidos de ferro a mobilidade e disponibilidade de zinco é extensamente controlada pelos primeiros. A habilidade de adsorção dos óxidos de ferro é determinada pelo grau de cristalinidade, pela área superficial, pelo tempo de contato e pelo valor do pH da solução (SHUMAN, 1977)

Um dos óxidos de ferro mais abundantes em solos tropicais, como os do Brasil, é a goethita, cuja fórmula é FeO(OH) . Algumas de suas características mineralógicas estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Principais características da goethita

característica	goethita
composição	90% Fe_2O_3 e 10% H_2O
Cristalografia	Ortorrômbico
Classe	Bipiramidal rômica
Dureza	5 a 5,5
Densidade relativa	3,3 a 4,3
Ocorrência	Associada ao quartzo entre outras
Usos	Fontes de ferro e como pigmento

www.webmineral.com

Estudos da adsorção de chumbo e cádmio mostraram que a goethita apresentou maior capacidade máxima de adsorção que óxidos de alumínio e outros óxidos de ferro (BABEL, 2002)

Devido à presença dos átomos de oxigênio e do hidrogênio ionizável a goethita apresenta grande potencial como adsorvente. Os átomos de oxigênio podem funcionar como doadores de elétrons, coordenando-se com metais, podendo ainda sofrer desprotonação através da elevação do valor de pH. O resultado seria uma carga residual negativa, que certamente atrairia íons metálicos carregados positivamente. Além das características naturais da goethita favorecerem a adsorção, a mesma pode ser modificada quimicamente a fim de melhorar suas características adsorptivas.

1.4 - A ADSORÇÃO

O estudo do processo de adsorção e sua utilização industrial não é recente. Os materiais adsorventes foram descobertos na segunda metade do século XVIII, quando foi observada a adsorção de gases por carbono ativado. A adsorção de gases tóxicos por carvão ativado. Foi utilizada também durante a primeira guerra mundial, na confecção de máscaras de proteção (FRANCHI, 2004)

Segundo Rodrigues (2002), o uso pioneiro da adsorção como um processo de purificação, despertou o interesse pelo assunto no início do século XIX e desde então muitos pesquisadores se dedicam a estudar a adsorção desde os seus fundamentos até a sua aplicação prática.

O processo de adsorção pode ser dividido em duas principais categorias a adsorção física e a adsorção química. A separação de um tipo de adsorção de outro é feita considerando-se as espécies envolvidas a natureza das ligações presentes entre eles, a reversibilidade do processo de adsorção e principalmente os valores de calor de adsorção (CASTELLAN, 1978).

1.4.1 ADSORÇÃO QUÍMICA

As moléculas adsorvidas devem estar localizadas em posições específicas na superfície do sólido. Esse comportamento é característico de adsorção que apresenta ligação química. Já em interações físicas que tem caráter não localizado, as moléculas adsorvidas podem se movimentar livremente sobre a superfície do material adsorvente, em interações físicas, que apresentam caráter não localizado (CHOI, 1994).

Quando ocorre o processo de adsorção na superfície do sólido, pode haver a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e o adsorvato. Nesse processo, a adsorção é restrita à primeira camada superficial do adsorvente. Esse comportamento é característico de adsorção localizada, com as moléculas adsorvidas fixas na superfície do material adsorvente e usualmente é um processo irreversível com calor de

adsorção e energia livre de Gibbs igual ou acima de 20 kJ mol^{-1} . A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química, assim sendo, a adsorção química é específica, não ocorrendo para todas as espécies de adsorvato, apenas para elementos específicos (ORTEGA, 1997).

1.4.2 ADSORÇÃO FÍSICA

A adsorção física é causada por forças de interações intermoleculares que envolvem dipolos permanentes e dipolos induzidos, e é obtida pela atração superficial que envolve o fenômeno de condensação ou de atração por forças de Wan der Walls, comportando-se de maneira semelhante à liquefação de um gás. Esse tipo de adsorção apresenta calor de adsorção de 1 a 5 KJ mol^{-1} sendo de caráter reversível (CHOI, 1994).

A adsorção física não apresenta nenhuma alteração na natureza das espécies envolvidas, ou seja, possui caráter não-específico. Essa propriedade indica que a adsorção pode ser observada para diferentes adsorvatos, sendo necessário apenas que as moléculas apresentem dipolos induzidos. O mesmo não ocorre com a adsorção química pois as espécies envolvidas sofrem alteração química (STUMM, 1997).

1.5 - MECANISMOS DE ADSORÇÃO EM ÓXIDOS DE FERRO

O composto de ferro que mais têm sido estudado como material adsorvente de metais em solução é o óxido de ferro III (Fe_2O_3). Esse composto sólido (S) quando em suspensão aquosa torna-se hidratado, formando oxi-hidróxidos de ferro como a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e expõe uma superfície com hidroxilas. Alguns estudos permitiram que fossem propostos os mecanismos de adsorção mostrados na Figura 2 onde o metal se liga à superfície por duas formas diferentes, considerando um metal com carga 2^+ (DANA, 1981; SINGLEY, 1990.)

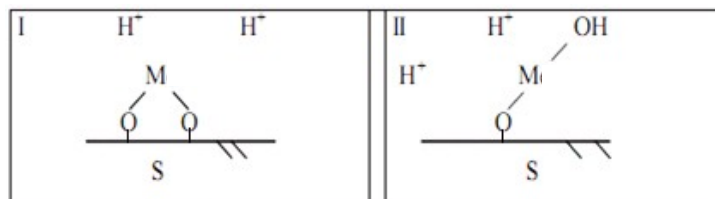


Figura 2: Interações metal superfície do material sólido adsorvente, onde em I) o metal se coordena com duas hidroxilas da superfície, II) com uma hidroxila da superfície e outra da água

A presença dos íons H^+ e OH^- em solução influencia diretamente na carga superficial do óxido de ferro, pois influencia na proporção entre o número de hidroxilas que estarão na forma protonada e as que estarão na forma desprotonada. O ponto de carga zero (PCZ) da superfície do óxido é o valor de pH no qual as partículas apresentam cargas residuais balanceadas, ou seja aproximadamente o mesmo número de cargas positivas e negativas. Abaixo deste valor de pH o óxido apresentará cargas superficiais positivas e acima deste ponto apresentará cargas superficiais negativas (PARKS, 1965).

A determinação do PCZ é importante, pois sabendo-se qual a carga superficial predominante, positiva ou negativa, pode-se ter uma idéia de qual será o melhor pH para que a adsorção ocorra

1.6 - MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE ADSORVENTES

A modificação de superfície é uma alternativa existente para maximizar a capacidade de adsorção de determinado adsorvente. Normalmente é realizada de forma a melhorar a interação entre o adsorvato e o adsorvente.

A modificação pode ser dividida em modificação química e física, uma vez que na modificação física não há formação de novas ligações e nem alterações químicas na superfície, seriam apenas alterações como aumento da área superficial ou outro fator que de alguma forma aumentasse a adsorção; e a modificação química pode ser realizada através da adição de grupos funcionais que vão interagir com o adsorvato, melhorando sua

interação com a superfície, ou através da remoção de grupos que atrapalhariam estas interações, pode ainda ser feita através da substituição de átomos ligados por outros com carga diferente, a fim de interferir no balanço total de cargas da superfície.

Muitos estudos têm sido realizados, desenvolvendo novos adsorventes através de modificações químicas nas superfícies de adsorventes já conhecidos.

BISWAS (2007), utilizou a pectina de bagaço de laranja que apresenta grupamentos ácidos carboxílicos e que foi modificada, através da saponificação de tais grupos com hidróxido de cálcio, a fim de aumentar a capacidade de adsorção de fosfato, conseguindo , conseguindo adsorver cerca de 13, 94mg/g de adsorvente, o que segundo o autor é um valor relativamente alto considerando outros adsorventes.

ALCÂNTARA, 2007, realizou modificação de sílica gel através da adição de mercaptobenzoimidazol à sua superfície, a fim de aumentar a sua capacidade de adsorção de mercúrio, conseguindo uma capacidade adsortiva de $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/g de adsorvente, o que é uma quantidade elevada, principalmente em se tratando de metais pesados.

CHEN, 2003, adicionou ácido cítrico à superfície de carbono ativado, aumentando sua capacidade máxima de adsorção de cobre, de 6,14mg/g para 14,92mg/g de adsorvente, um aumento de mais de 140%.

ADEBOWALE, 2005, modificou caulinita, aderindo fosfato à sua superfície, obtendo aumentos na porcentagem de remoção, comparando-se com a caulinita sem a modificação, foram obtidos os seguintes aumentos da porcentagem de remoção de 6% para o Pb, 9% para o Cu, 8% para o Zn e 25% para o zinco.

A modificação da goethita a fim de melhorar suas propriedades adsorptivas pode ser feita através da adição de grupos orgânicos ou inorgânicos, que tenham alta afinidade com os metais de interesse.

Há estudos mostrando que a goethita pode ser modificada pela adição de vários compostos que podem aumentar em muito a sua capacidade de adsorção tais como oxalato, substâncias húmicas (COLLINS, 1999) fosfato (LI, 2006).

1.7 - MATERIAIS ADSORVENTES

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível de forma seletiva a um soluto (adsorvato).

Os materiais adsorventes que mais frequentemente são utilizados em instalações industriais são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada e algumas argilas. A literatura reporta, muitos estudos sobre a utilização de adsorventes não-convencionais que são constituídos principalmente por compostos de ferro como a lama galvânica e a escória de alto – forno, óxidos de ferro sintéticos (DEPALMA, 2008; FUNGARO, 2007).

Mas os adsorventes convencionais citados apresentam um problema que seria o seu custo de produção, que dificulta em muito a sua aplicação em atividades que não geram lucros elevados, e principalmente em atividades como o tratamento de efluentes industriais, que, a princípio, não geram lucros à empresa.

A utilização de um adsorvente no tratamento de águas residuais não depende apenas da capacidade de adsorção, mas também da sua viabilidade econômica (ANIRUDHAN, 2008).

Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de utilizar alguns resíduos industriais como materiais adsorventes não - convencionais para a remoção de íons de metais tóxicos em suspensão. São conhecidos alguns estudos da utilização de resíduos, como: bagaço de laranja, casca de arroz, lama de alto-forno, casca de amendoim, resíduo de indústria de fertilizantes e outros.

Muitos compostos de ferro podem ser utilizados para a remoção de íons em suspensão. Esses compostos podem ser obtidos pela precipitação do hidróxido de ferro em solução, ou ainda, ter origem como resíduo industrial composto predominantemente por ferro (PARIDA, 1997).

1.8 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Segundo VASQUES (2008), quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, depois de um tempo suficientemente longo, o equilíbrio da adsorção acontece, e a velocidade de dessorção se torna igual a velocidade de adsorção.

Quando o sistema encontra-se em equilíbrio a expressão matemática que relaciona a concentração do adsorvato na interface com a concentração de equilíbrio na fase líquida a uma dada temperatura é chamada de Isoterma de Adsorção. Segundo SOUZA (2007), as Isotermas são equações matemáticas usadas para descrever a adsorção sem, fornecer informações sobre o mecanismo das reações envolvidas, embora forneçam parâmetros que possam ser relacionados com propriedades dos adsorventes.

Fatores importantes devem ser considerados, antes da adoção de determinada isoterma, como: a natureza da interação entre adsorvato e adsorvente, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma e sua interpretação, extensão de adsorção (monocamada ou multicamada), interação do solvente com superfície sólida (efeito solvatação) e os efeitos da temperatura e pH (VALENTIM, 2002). Devido a essa variedade de fatores que podem influenciar, existem isotermas nas mais variadas formas, a Figura 3 trás exemplos de gráficos dos principais tipos de isotermas.

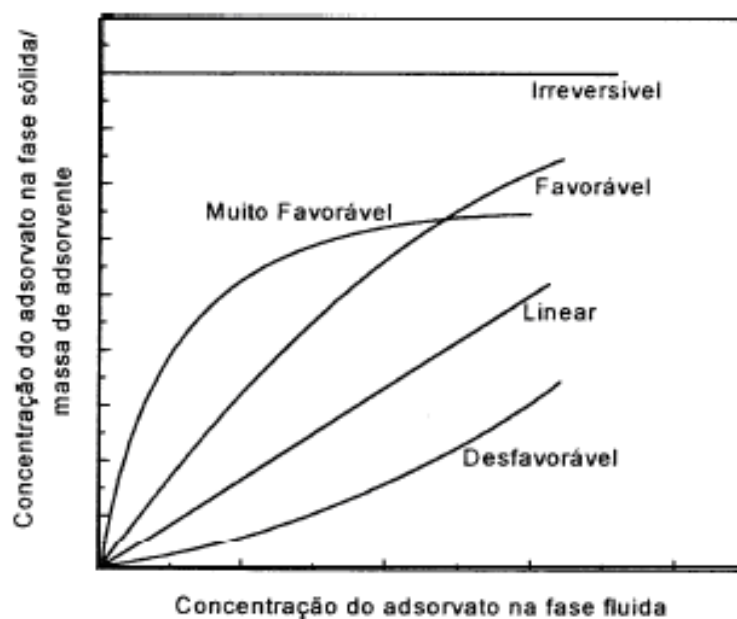


Figura 3. Tipos de isotermas (GONÇALVES JR., 2003).

1.8.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

Devido às variedades dos mecanismos de adsorção algumas formas de isotermas foram determinadas experimentalmente (MYERS, 1999), sendo que o modelo teórico aplicado a análise de adsorção na maioria dos casos é o de Langmuir. Este modelo assume que a adsorção se dá em monocamada, que soluto e solvente possuem áreas seccionais iguais, que o calor de adsorção independe da quantidade de material adsorvido, que não existem interações soluto-soluto ou soluto-solvente e que a superfície é homogênea.

Segundo VALENTIM, (2002) a equação de Langmuir é baseada no modelo cinético molecular do processo de adsorção-dessorção, onde a velocidade de adsorção é proporcional à concentração do adsorvato (C) e ao número de sítios de adsorção desocupados ($N - n$). N é o número total de sítios de adsorção e n é o número de sítios ocupados. E a velocidade de dessorção é proporcional a n , e k_a e k_d são as constantes de velocidade de adsorção e dessorção, respectivamente. No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção se igualam, logo temos:

$$K_a C(N - n) = K_d n \quad (1)$$

A constante de equilíbrio para o processo é $K_{eq} = k_a/k_d$, então:

$$K_{eq}C = n/(N - n) \quad (2)$$

A K_{eq} descreve o particionamento do adsorvato entre a solução e a superfície, assim um baixo valor de K_{eq} indica adsorção fraca e um alto valor de K_{eq} indica uma adsorção forte. A equação 2 é chamada de equação de Langmuir.

A fração de sítios de adsorção ocupada é dada por q :

$$q = n/N \quad (3)$$

e, então, a equação (2) pode ser escrita:

$$q = K_{eq}C/(1 + K_{eq}C) \quad (4)$$

linearizando a equação (4), temos:

$$n^{-1} = N^{-1} + (K_{eq}CN)^{-1} \quad (5)$$

O gráfico $1/n$ vs $1/C$ fornece a K_{eq} e N . Se o gráfico não for linear, então o modelo de Langmuir não representa o processo de adsorção em questão.

Este modelo assume que não há interações laterais entre os materiais adsorvidos e por isso nem sempre é válido, ou seja o modelo apresenta limitações conhecidas, mas serve como uma boa aproximação para se ter uma estimativa de como ocorre a adsorção.

1.8.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e, quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração mas acima deles apresenta dificuldade em considerar a quantidade de íons presentes no solo (SOUZA, 2007)

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

De acordo com SODRÉ (2001), a equação de Freundlich é a seguinte:

$$q_e = K_f \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{ou} \quad q_e = K_f \sqrt[n]{C_{eq}} \quad (6)$$

Onde K_f é a constante de Freundlich característica do sistema adsorvente/adsorvato e indicadora da capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção.

Linearizando a equação temos,

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (7)$$

Colocando-se em um gráfico os valores de $\log q_e$ como variável dependente e $\log C_{eq}$ como variável independente, obtêm-se os valores de K_f e n , onde $\log K_f$ é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta.

- MATERIAL E MÉTODOS

1.9 - PREPARO DO ÓXIDO DE FERRO

Para realização dos ensaios foi utilizada uma amostra de óxido de ferro comercial utilizada como pigmento na construção civil, conhecida como xadrez ou amarelão. O óxido encontra-se disponível no comércio local.

O óxido teve de ser inicialmente preparado, a fim de eliminar possíveis contaminantes presentes e de homogeneizar a amostra, procedendo-se da seguinte maneira, o material foi moído utilizando-se almofariz de ágata e peneirado de forma que sua granulometria se mantivesse entre 32 e 20 mesh (0,6 e 1 mm de diâmetro). Foi então lavado com água deionizada e posteriormente seco em estufa à 110°C por duas horas e em seguida armazenado em dessecador. O material foi novamente moído e peneirado da mesma forma, com o objetivo de manter a homogeneidade do tamanho das partículas. Este material foi então rotulado como XD.

1.10 - IDENTIFICAÇÃO DO ÓXIDO

1.10.1 REFLECTÂNCIA DIFUSA

A identificação do óxido foi realizada a través de espectrofotometria de reflectância difusa, os espectros foram adquiridos, seguindo metodologia proposta por NEVES (2000), realizando as análises na região do visível (390 a 700nm) em um espectrofotômetro de duplo feixe da GBC, modelo CINTRA 20. Ao espectrofotômetro estava associada uma esfera de reflectância de 10 cm de diâmetro revestida com material sintético Spectralon®, com duas janelas. Os espectros de reflectância foram obtidos por varredura na região do visível, com uma velocidade de 53 nm/min. As medidas foram adquiridas de 0,5 em 0,5 nm e uma largura de fenda de 2 nm. Os dados espectrais foram gravados em arquivos eletrônicos no formato do *software* que gerencia o equipamento. Os dados de cada um dos espectros foram também gravados em arquivos no formato ASCII.

Ao iniciar a varredura, era adquirida nova linha de base com acessórios próprios constituídos de material branco de referência, cuja reflectância era igual a unidade.

Os espectros do óxido comercial e de um padrão de goethita sintetizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Solos da UFV foram adquiridos usando como branco dióxido de titânio, contido em lâmina de alumínio.

As amostras foram prensadas levemente em lâminas de alumínio (Figura 4), contendo uma abertura de aproximadamente 1 cm², coincidente com as janelas da esfera de reflectância. A lâmina era colocada sobre um papel de filtro, tinha sua abertura preenchida com a amostra, seca e moída finamente, que era então prensada levemente com os dedos protegidos por papel alumínio. A face da amostra voltada para o papel de filtro tinha o aspecto liso, mas não apresentava espelhamento. A amostra comprimida nessa abertura da lâmina era colocada no porta-amostra da esfera de reflectância, em posição vertical, com a face que estava em contato com o papel de filtro voltada para a fonte de radiação.

Dos espectros da porcentagem de reflectância foram obtidos os gráficos do inverso da reflectância (1/R) e os gráficos da função *Kubelka-Munk*, calculada pela expressão mostrada abaixo.

$$F_{(KM)} = (1-R)^2 / 2R \quad (8)$$

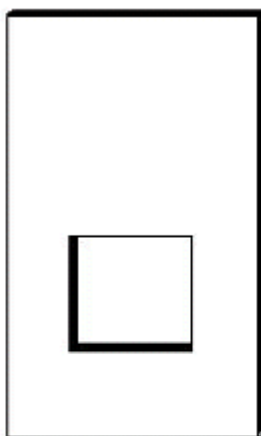


Figura 4: Representação esquemática da lâmina usada, como porta amostra, na obtenção dos espectros de reflectância.

1.11 - MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

A modificação foi realizada utilizando metodologia adaptada da proposta por CHEN (2003), onde foi utilizado como agente modificante o ácido cítrico, presente em concentração de 1 mol/L, e o material de partida foi o óxido de ferro descrito anteriormente.

Foi preparada então uma suspensão de óxido em solução de ácido cítrico seguindo a proporção de 4 g de óxido para cada 25 mL de solução. A suspensão formada foi mantida sob agitação por trinta minutos utilizando-se agitador magnético, e posteriormente foi levada à estufa a 60 °C por 12 horas.

Após o aquecimento o material foi lavado exaustivamente a fim de eliminar todo o ácido cítrico livre que ainda estivesse presente, tal processo foi realizado agitando-se o material com água deionizada e posteriormente centrifugando a 3600 rpm (2202 g) e retirando o sobrenadante. O sobrenadante era então testado quanto a presença de citrato, utilizando-se de solução 0,05 mol/L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, sabendo-se que o chumbo precipita em presença de citrato, formando o citrato de chumbo e deixando a solução turva (VOGEL,1981).

Após eliminar todo o citrato livre, o material foi novamente colocado em estufa a 110°C até a secura total, e foi então armazenado em dessecador.

O material, após resfriado foi então moído utilizando-se almofariz de ágata e peneirado de forma que sua granulometria variasse entre 32 e 20 mesh (0,6 e 1 mm de diâmetro), sendo rotulado de CIT.

1.12 - CARACTERIZAÇÃO

Os ensaios de caracterização foram realizados com o objetivo de verificar se a modificação havia ocorrido de forma significativa e conforme o esperado.

1.12.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Para a realização das titulações potenciométricas foi utilizado um titulador potenciométrico automático, desenvolvido no Laboratório de Instrumentação e Quimiometria (LINQ) do departamento de Química da UFV, acoplado a um microcomputador. Este sistema é baseado no potenciômetro ORION, modelo 901, com eletrodo indicador de vidro combinado e referência de Ag/AgCl, sendo o controle das injeções da solução do titulante feito através de válvulas solenóides de teflon. Os dados potenciométricos são adquiridos através de um programa desenvolvido em ambiente Windows, na linguagem visual basic 5.0 da Microsoft (FONSECA, 2005).

Mediu-se então uma massa de 0,5000 g de adsorvente e foi adicionado 25 mL de solução do eletrólito, NaNO_3 0,01 mol/L, a fim de que a força iônica variasse o mínimo possível durante o processo de titulação. O pH inicial foi, então, ajustado para aproximadamente 2. Após o ajuste do valor de pH, realizou-se as titulações utilizando solução padronizada de NaOH 0,01 mol/L, adicionando-se sob agitação o titulante com incrementos de volume de 0,1 mL até que o pH não mais variasse.

As curvas de titulação foram obtidas plotando-se os valores do pH medido no decorrer da titulação na ordenada e na abscissa, os volumes do titulante. O volume correspondente ao ponto estequiométrico foi determinado através de curvas diferenciais. A constante de ionização foi determinada através do pH de meia titulação (50% de neutralização) (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).

1.12.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

A determinação do PCZ foi realizada através de titulações potenciométricas utilizando-se o titulador automatizado descrito anteriormente. O experimento foi conduzido através de metodologia adaptada de EGREJA FILHO et al (2004), inicialmente três amostras do óxido de ferro, de 0,5000 g, foram agitadas por 30min, com soluções de eletrólito (KNO_3), em três diferentes concentrações, 0,1, 0,01 e 0,001 mol/L e mantidas em contato por 48

horas, com agitação ocasional para que fosse atingido o equilíbrio, posteriormente o pH foi ajustado para aproximadamente 2,0 e em seguida realizou-se as titulações das misturas com solução padronizada de NaOH 0,01 molL⁻¹.

A partir das curvas de titulação em cada concentração de eletrólito determinou-se o ponto onde as curvas se interceptavam, pois segundo EGREJA FILHO et al (2004), o ponto de interseção entre as curvas de titulação em diferentes concentrações de eletrólitos determina o PCZ.

1.13 - ENSAIOS ADSORTIVOS

Para a realização dos ensaios adsorptivos foram utilizadas soluções de metal com diferentes concentrações, tais soluções foram preparadas partindo de soluções padrão de 1000mg/L do metal de interesse, solução de NaNO₃ 0,5 mol/L e água deionizada, que eram adicionados nas proporções adequadas a fim de que resultasse na concentração desejada de metal na concentração de 0,01 mol/L de NaNO₃, mantendo-se assim a concentração do eletrólito sempre constante e alta, de forma a minimizar as possíveis variações de força iônica que poderiam interferir nos resultados.

Os ensaios adsorptivos foram realizados em triplicata e mantendo-se a concentração do eletrólito NaNO₃ em 0,01 mol/L e sob temperatura controlada.

Todas as diluições foram realizadas em massa, considerando o valor de densidade da água referente à temperatura na qual a medida foi feita. utilizando-se balança semi-analítica e a fim de minimizar os erros devido à variações durante as medidas de volumes.

As determinações das concentrações dos íons metálicos nas amostras foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica da marca VARIAN, modelo SpectrAA-200 equipado com corretor de absorção de fundo. Os extratos foram aspirados diretamente em chama ar-acetileno (2200 °C) e acetileno-óxido nitroso (2700 °C).

As quantidades adsorvidas(Q_a) foram determinadas calculando-se o produto do volume total (V_t) e a diferença entre as concentrações inicial (C_i) e de equilíbrio (C_e), e dividindo pela massa de adsorvente utilizada (m), conforme a equação 9.

$$Q_a = V_i(C_i - C_e)/m \quad (9)$$

1.13.1 ENSAIOS DE pH

Primeiramente preparou-se soluções dos metais com concentração de 10 mg/L, tais soluções foram então divididas em 5 alíquotas e ajustou-se o pH de cada alíquota de acordo com os valores mostrados na Tabela 2. Após o ajuste dos valores de pH foi retirado uma amostra de cada alíquota a fim de determinar a concentração antes de que o processos adsorptivos tivessem sido iniciados, eliminando-se assim, os erros devido à precipitação e diluição que poderia ter ocorrido durante o ajuste de pH.

Foram adicionados para tubos de centrífuga 0,0500 g do adsorvente e 20 mL de solução do metal. Os tubos foram então agitados por 6 horas e, posteriormente, centrifugados em uma centrífuga Excelsa II da FANEM, modelo 206 BL, a 3600 rpm (2202g). Após a centrifugação retirou-se uma alíquota do sobrenadante que foi transferida para frasco de polietileno, diluída com água deionizada conforme necessário e acidificada com HNO₃. As concentrações dos metais foram então determinadas por espectrofotômetro de absorção atômica conforme descrito anteriormente.

Tabela 2. Valores de pH ajustados para cada metal em cada alíquota.

Metal	Chumbo	Cádmio
Valores de pH	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2
	3,0 ± 0,2	4,0 ± 0,2
	4,0 ± 0,2	6,0 ± 0,2
	5,0 ± 0,2	8,0 ± 0,2
	6,0 ± 0,2	9,0 ± 0,2

1.13.2 ENSAIOS CINÉTICOS

O ensaio para o estudo da cinética de adsorção dos metais cádmio e chumbo foi realizado em batelada, em frasco fechado contendo 0,1000 g do adsorvente e 200mL de solução dos metais com concentração 20 mg/L, em força iônica constante, ajustado ao pH ótimo de adsorção.

O frasco foi mantido sob agitação em agitador magnético a temperatura ambiente e em intervalos de tempos determinados, 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300min, foram retiradas alíquotas de 1,0mL utilizando-se de seringa de vidro, que foram imediatamente filtradas em unidade filtrante HV MILLEX de polietileno com membrana Durapore 0,45µm de poro, 13 mm de diâmetro, a fim de garantir que a adsorção não mais ocorresse depois da retirada da alíquota. O filtrado foi então diluído e acidificado. As concentrações dos metais foram então determinadas através de espectrofotometria por absorção atômica.

Dois modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais, os modelos de Lagergren de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem, aplicando as equações utilizadas por OLGUN & ATAR (2009). Os modelos de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem de Lagergren podem ser expressados pela equação 9 e de pela equação 10 respectivamente, onde Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, Q_t é a quantidade adsorvida num dado tempo t , ambas em mg/g, K_1 é a constante de primeira-ordem, K_2 é a constante de segunda ordem de Lagergren.

Os valores de K_1 e de K_2 podem ser obtidos respectivamente plotando o logaritmo da diferença entre o Q_e e o Q_t versus o tempo t , e os valores de t/Q_t versus o tempo t .

$$\text{Log } (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1/2,303)t \quad (9)$$

$$t/Q_t = (1/K_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t \quad (10)$$

1.13.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para o estudo de equilíbrio de adsorção dos metais cádmio e chumbo, foram preparadas soluções com 50mg/L de cada metal, em NaNO₃ 0,01mol/L, e também solução de NaNO₃ 0,01mol/L, ambas tiveram seus valores de pH ajustados conforme o metal que estava sendo utilizado, e então foram adicionados a tubos de centrífuga contendo 0,050g de adsorvente, segundo as proporções mostradas na Tabela 3, totalizando uma massa de

aproximadamente 20g de solução, que posteriormente foi convertida para volume total considerando a temperatura e a densidade da água tabelada.

O sistema foi mantido sob agitação em mesa agitadora, por aproximadamente 12 horas (tempo de equilíbrio da adsorção), à temperatura ambiente, sendo então centrifugados a 3600 rpm (2202g).

Foram então retiradas alíquotas do sobrenadante e realizadas diluições com água deionizada, até que a faixa de concentração se adequasse à faixa linear de leituras de absorção do espectrofotômetro de absorção atômica, foi ainda adicionado HNO₃ concentrado para acidificar as amostras, que foram analisadas.

A partir dos dados obtidos construiu-se gráficos de concentração de equilíbrio versus a quantidade adsorvida em mg/g de adsorvente. Foram ajustados e avaliados os modelos de isotermas de Langmuir e freundlich com o objetivo de verificar qual descreveria melhor o sistema em questão.

Tabela 3: Massas utilizadas no preparo das soluções iniciais.

Nº do ensaio	Conc. Inicial (mg/L)	Massa de S ₅₀ *(g)	Massa de eletrólito(g)
0	0	0	20,000
1	3	1,200	18,800
2	5	2,000	18,000
3	8	3,200	16,800
4	10	4,000	16,000
5	15	6,000	14,000
6	20	8,000	12,000
7	25	10,000	10,000
8	30	12,000	8,000
9	50	20,000	0

*S₅₀ = solução 50 mg/L de metal

1.13.4 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados em um sistema conforme o esquema mostrado na Figura 5a. O leito era constituído por uma coluna de vidro de 12,0 cm de altura e 1,1 cm de diâmetro interno, obtendo um volume interno de 11,40 cm³, uma bomba de vácuo foi acoplada ao sistema a fim de proporcionar o fluxo da solução a ser tratada através da coluna.

Devido ao fato de as partículas de óxido apresentarem granulometria muito pequena o preenchimento da coluna somente com o óxido ficou muito dificultado, pois à medida que o sistema ficava sob vácuo o material interno da coluna sofria compactação, o que alterava a vazão e até impedia o progresso do fluxo. Então optou-se por não utilizar como recheio da coluna o óxido de ferro puro e sim revestindo um material de suporte.

O suporte utilizado então foi vidro moído e peneirado com granulometria entre 106 e 212 μm . Antes de ser moído o vidro foi lavado em banho de ácido nítrico 10% e com água deionizada. Após o processo de moagem a superfície do vidro foi ativada lavando com solução de HNO_3 1mol/L, o vidro foi então colocado em suspensão com excesso do óxido, o sistema foi homogeneizado e deixado em estufa à 60 °C por 24 h. O material foi então lavado com água deionizada até a água de lavagem não apresentar mais a coloração característica do óxido. O vidro resultante tinha superfície recoberta pelo óxido como pode ser verificado na Figura 5b.

Após a preparação do recheio da coluna foi então realizado um planejamento fatorial, utilizando o XD a fim de otimizar as condições para se realizar as corridas de adsorção, onde seria comparado o desempenho do XD e do CIT. Foram então avaliados como variáveis o pH inicial da solução, a vazão, a concentração inicial de chumbo na solução a ser tratada, e a concentração do eletrólito NaNO_3 , todas as variáveis foram avaliadas em dois níveis resultando em um planejamento 2^4 , conforme a matriz mostrada na Tabela 4, os níveis utilizados para cada uma das variáveis estão mostrados na Tabela 5.

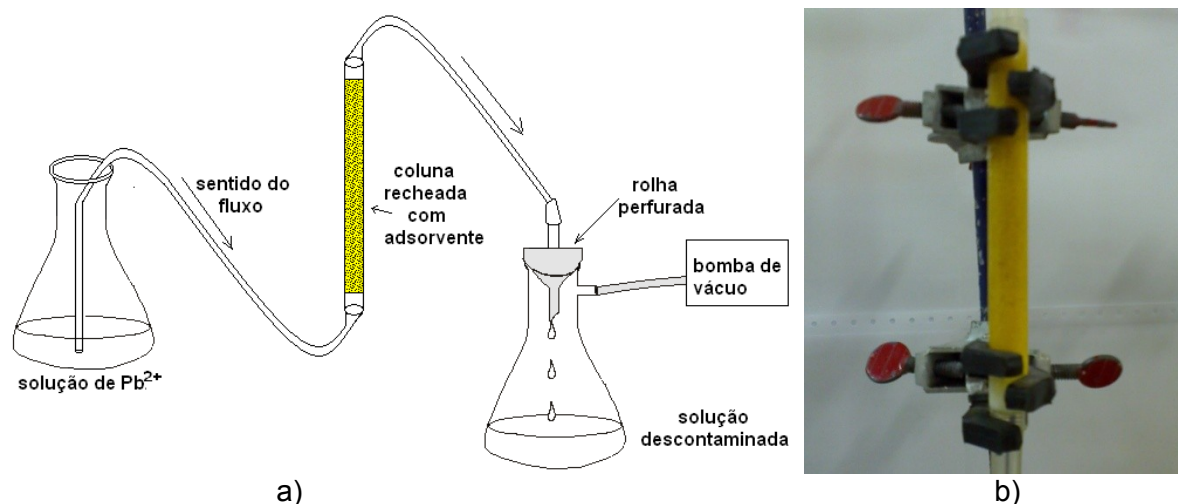


Figura 5: a) Representação esquemática da montagem utilizada para os ensaios de adsorção em leito fixo b) foto da coluna utilizada

Durante a realização de todos os ensaios de leito fixo o metal utilizado foi o chumbo e foi mantido constante o volume total de solução passado através da coluna como sendo de 250 mL.

A resposta utilizada durante os cálculos dos efeitos foi a porcentagem de remoção, que foi calculada segundo a equação 11, onde C_i é a concentração do metal na solução antes de passar pela coluna e C_f é a concentração do metal na solução após ter sido passada através da coluna, tais concentrações foram determinadas por espectrometria de absorção atômica.

$$\% \text{ rem} = ((C_i - C_f) / C_i) * 100 \quad (11)$$

Tabela 4: Experimentos realizados no planejamento aplicado

N° do experimento	Vazão	pH	[Pb ²⁺]	[NaNO ₃]
1	+	+	+	+
2	-	+	+	+
3	+	-	+	+
4	-	-	+	+
5	+	+	-	+
6	-	+	-	+
7	+	-	-	+
8	-	-	-	+
9	+	+	+	-
10	-	+	+	-
11	+	-	+	-
12	-	-	+	-
13	+	+	-	-
14	-	+	-	-
15	+	-	-	-
16	-	-	-	-

Tabela 5: Níveis utilizados para cada variável no planejamento fatorial aplicado

Variável	Nível +	Nível -
Vazão (mL/min)	10	5
pH	5,5	4,5
Concentração de Pb (mg/L)	15	10
Concentração de NaNO ₃ (mol/L)	0,1	0,01

– RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.14 - IDENTIFICAÇÃO DO ÓXIDO

1.14.1 REFLECTÂNCIA DIFUSA

Analisando os gráficos do inverso da reflectância difusa e da função *Kubelka-Munk*, mostrados na Figura 6a e 6b, respectivamente, pode-se verificar claramente que o padrão de goethita sintética pura e o óxido de ferro comercial utilizado apresentam grandes semelhanças, o que indica que o óxido comercial é composto principalmente de goethita. Este fato permitiu que pudéssemos utilizar o óxido de ferro comercial como uma boa aproximação para a goethita mineral, normalmente encontrada nos solos brasileiros.

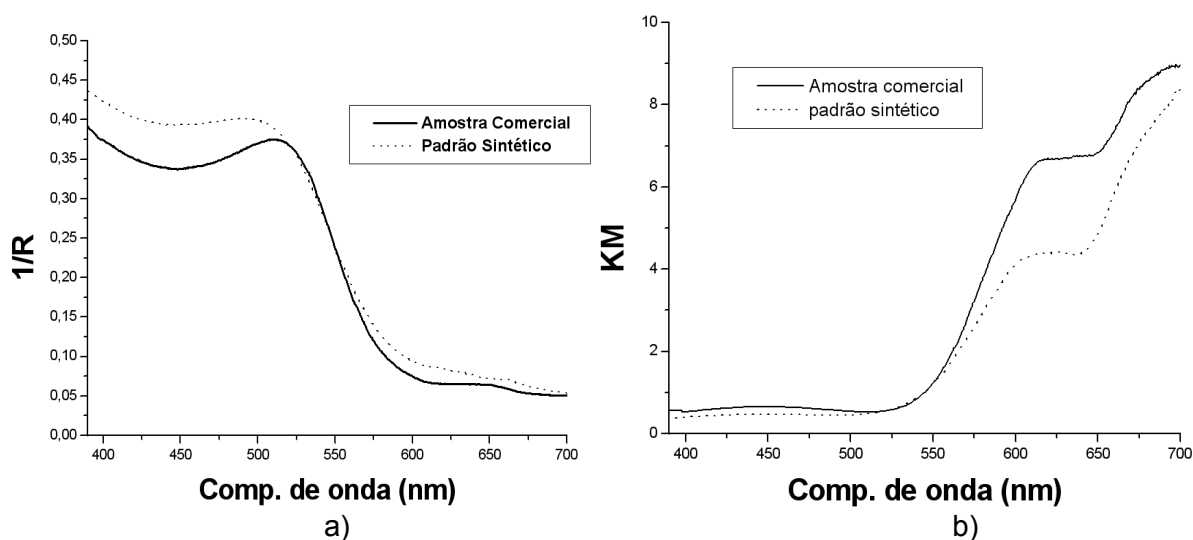


Figura 6: a) Inverso da reflectância difusa em função do comprimento de onda; b) Função Kubelka-Munk versus o comprimento de onda.

1.15 - CARACTERIZAÇÃO

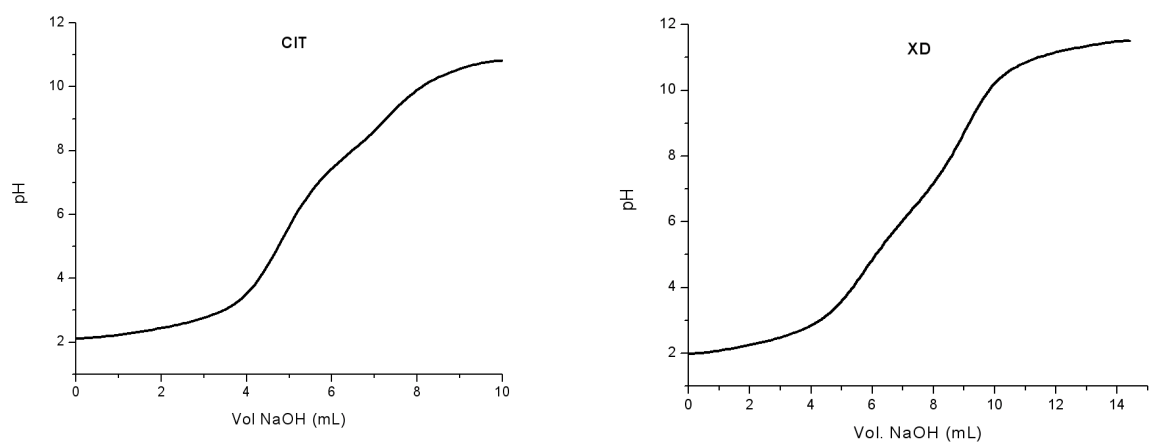
1.15.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Através das curvas de titulação de ambos os materiais (Figura 7a) percebe-se ligeira diferença, o que seria um indício de que o processo de modificação havia sido eficaz. Porém ao avaliar os gráficos das curvas diferenciais, primeira e segunda derivada, de ambas as titulações (figura 7b) essa diferença fica ainda mais evidente.

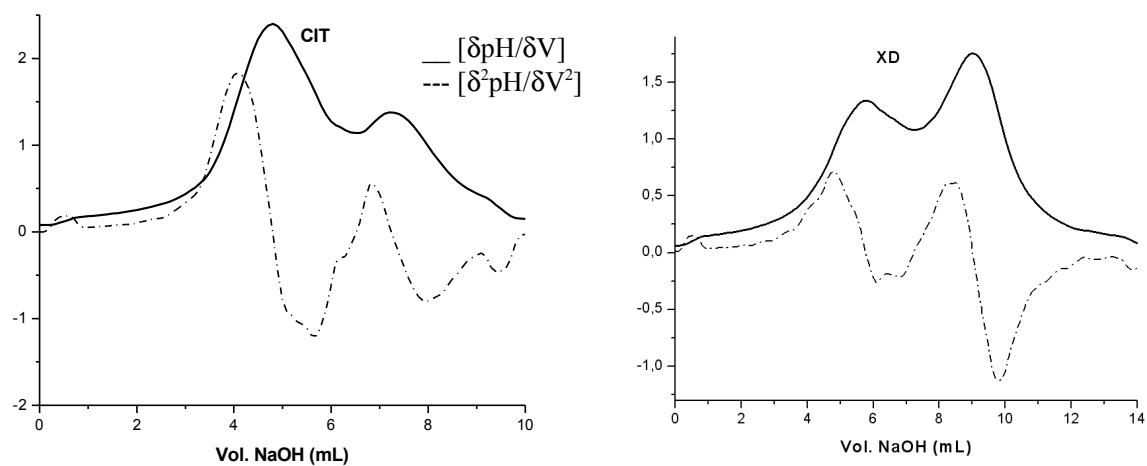
Utilizando-se de *software* gráfico, pôde-se determinar, com precisão, os valores dos pontos de equivalência de ambos os materiais, e também calcular os valores do negativo do valor da constante de ionização (pK_a), de ambos os materiais, o não modificado (XD) e o modificado (CIT), que estão mostrados na Tabela 6, onde verifica-se grande diferença. Além de serem diferentes percebe-se ainda que os valores de pK_a determinados para o CIT são menores que os determinados para o XD.

Este fato indica que após a modificação, a superfície do material se tornou mais ácida, o que pode ser explicado pelo fato das moléculas de ácido cítrico estarem aderidas à superfície do material, como tais moléculas apresentam hidrogênios facilmente ionizáveis, elas contribuem aumentando a acidez do material como um todo.

A diminuição dos valores de pK_a , ajuda então a confirmar que a modificação de fato ocorreu e que provavelmente as moléculas de ácido cítrico ficaram aderidas à superfície do material.



a)



b)

Figura 7: a) curvas de titulação dos materiais CIT e XD; b) curvas da primeira derivada (linha cheia) e segunda derivada (linha tracejada) de ambas as titulações de ambos os materiais.

Tabela 6: Valores de pK_a do material modificado (CIT) e do original (XD).

CIT	XD
2,55	2,97
6,62	7,36

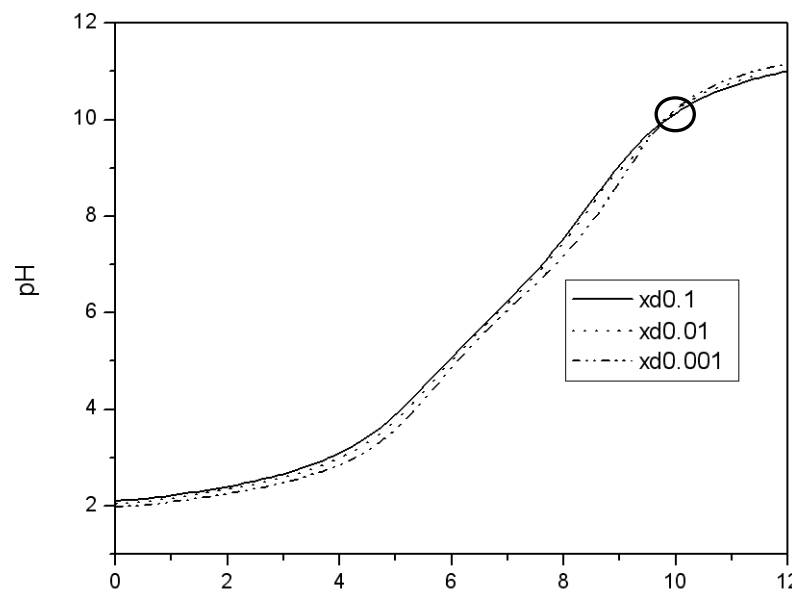
1.15.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

A Figura 8a) mostra as curvas de titulação do XD para três diferentes concentrações de nitrato de sódio, 0,1, 0,01 e 0,001 mol/L, pode-se perceber que as curvas tem um leve deslocamento entre elas que se deve à diferença da força iônica, entre os sistema em cada titulação, porém percebe-se ao analisar o gráfico ampliado na Figura 8b) que as curvas tem um ponto de cruzamento no qual independentemente da força iônica o resultado foi o mesmo para as três titulações. Segundo EGREJA FILHO et al (2004) o ponto de interseção entre as três curvas de titulação indica o ponto de carga zero por efeito salino, ou simplesmente o PCZ.

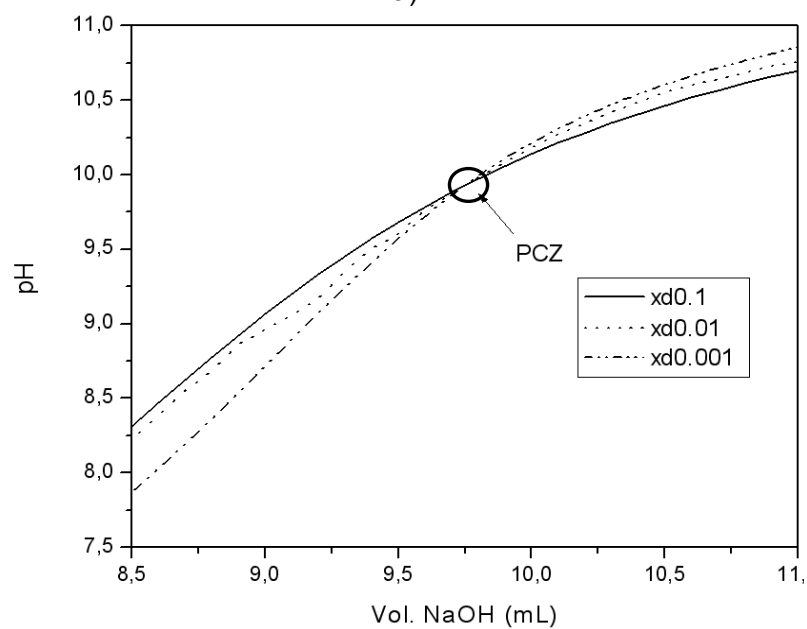
Visto isto o PCZ do material de origem foi então determinado como 9,8, ou seja as cargas positivas existentes só serão balanceadas com as negativas em meio básico, com pH igual a 9,8.

Verificando as curvas de titulação mostradas na Figura 9 a) e a sua forma ampliada, Figura 9 b), pode-se confirmar que o material modificado apresenta curvas bastante diversas do material de origem e que o valor de PCZ do mesmo será bastante inferior ao do material não modificado, ficando determinado como 4,1. Assim em pH ligeiramente acima de 4 o CIT já começa a apresentar predomínio de cargas negativas, o que apresenta-se como uma vantagem na adsorção de cátions, e considerando que em pHs próximos da neutralidade a maioria dos metais tóxicos em questão apresentam-se como cátions, este já seria um indício que o novo material apresenta potencial para ser um adsorvente melhor do que o material de origem.

A diminuição do valor do PCZ, pode ser explicada, considerando que a modificação de fato ocorreu e que com isso aumentou-se o número de grupos capazes de ceder íons H^+ , e que conseqüentemente adquirem carga negativa, a presença destes grupos ocasiona um aumento na carga negativa total e diminui o valor do PCZ, pois não será mais necessário que o meio se torne tão alcalino para obter o mesmo número de cargas negativas.

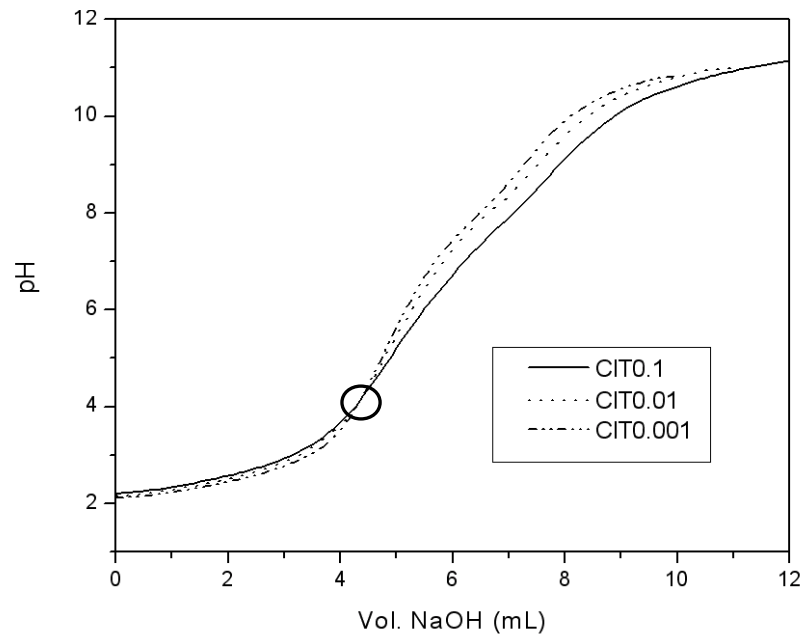


a)

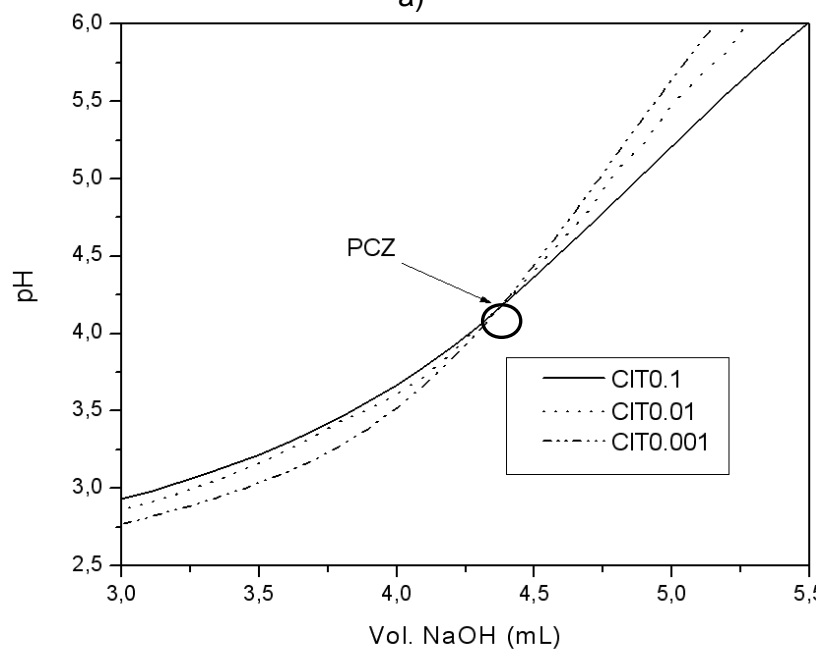


b)

Figura 8: a) curvas de titulação do XD com três concentrações de eletrólito; b) ampliação das curvas evidenciando o ponto de cruzamento entre elas.



a)



b)

Figura 9: a) curvas de titulação do CIT com três concentrações de eletrólito; b) ampliação das curvas evidenciando o ponto de cruzamento entre elas.

1.16 - ENSAIOS ADSORTIVOS

1.16.1 ENSAIOS DE PH

Os resultados dos ensaios de pH de ambos os adsorventes (Figura 10) mostraram a mesma tendência, de que à medida que o meio se torna mais alcalino a adsorção é facilitada. Esta tendência pode ser explicada pelo surgimento de um número maior de cargas negativas na superfície dos adsorventes, o que facilitava a adsorção de cátions como é o caso dos íons dos metais trabalhados.

Os gráficos da Figura 10 também evidenciam a diferença de desempenho entre os dois adsorventes, mostrando o CIT com maior porcentagem de remoção que o material de origem, principalmente em pHs entre os valores de PCZ de ambos os adsorventes. Nesta faixa verifica-se maior diferença entre a porcentagem de remoção dos mesmos, isso ocorre exatamente porque o CIT já está com excesso de cargas negativas na superfície e por tanto tem a adsorção dos cátions facilitada.

Estes resultados já indicam uma vantagem adquirida após a modificação, pois com o abaixamento do valor de PCZ, original conseguiu-se adsorver grandes porcentagens dos metais em valores de pH próximos à neutralidade, facilitando a adequação da solução restante às condições necessárias para que a mesma possa ser liberada sem dano ao meio ambiente.

Considerando os resultados obtidos foram então selecionados os valores de pH nos quais seriam realizados todos os demais ensaios. A fim de evitar a ocorrência de precipitação juntamente com a adsorção optou-se por não utilizar os valores de pH mais altos, ficando então selecionados os valores de 5,5 e 8,0 para o Chumbo e para o Cádmio respectivamente.

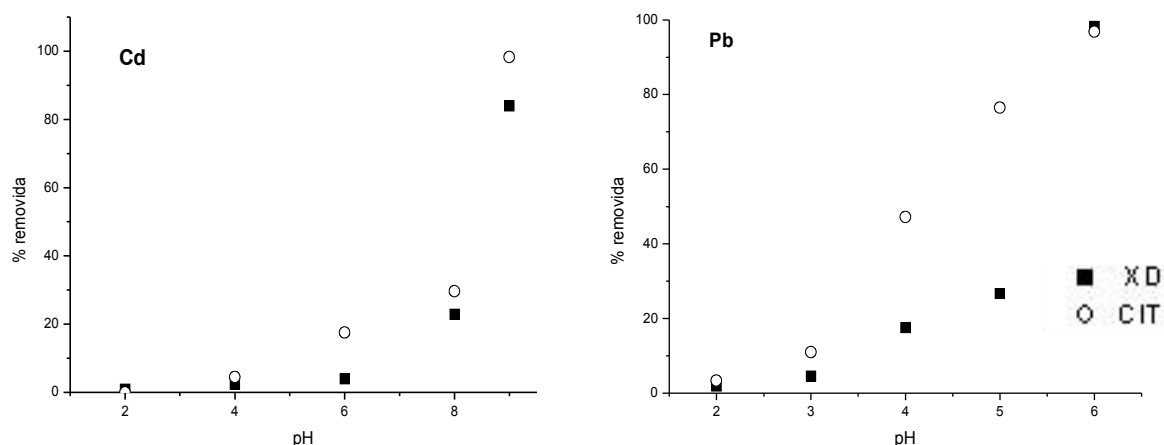


Figura 10: Variação da porcentagem de remoção de Cd e de Pb em função da variação do pH do meio

1.16.2 ENSAIOS CINÉTICOS

Os gráficos da Figura 11 mostram a variação da quantidade adsorvida em função do tempo de contato, para ambos os adsorventes e ambos os metais, mostrando que nos minutos iniciais a quantidade adsorvida é baixa e sobe à medida que o tempo passa até o sistema atingir o equilíbrio, neste ponto a quantidade adsorvida não mais varia em função do tempo.

Pode-se verificar que para ambos os metais o material modificado entrou em equilíbrio após ter adsorvido uma quantidade maior que o material de origem, ou seja, novamente o CIT mostrou-se mais eficaz na remoção dos metais em soluções aquosas do que o XD.

Analisando o tempo mínimo necessário para o sistema entrar em equilíbrio, pode-se perceber que para o chumbo, ambos os adsorventes apresentaram aproximadamente o mesmo tempo, cerca de 120 min, já para o Cd percebe-se uma diferença bastante clara, onde para o XD a adsorção chega ao equilíbrio em torno de uma hora de reação e para o CIT durou até a terceira hora de reação, o que mostra que a adsorção ocorre primeiramente nos sítios não modificados do material e depois os metais devem se ligar aos novos sítios aderidos à superfície do adsorvente. Essa hipótese pode ser reforçada observando que no tempo que o XD entra em equilíbrio o CIT também já tinha adsorvido praticamente a mesma

quantidade, porém o CIT continuou aumentando a adsorção depois que o XD já estava em equilíbrio.

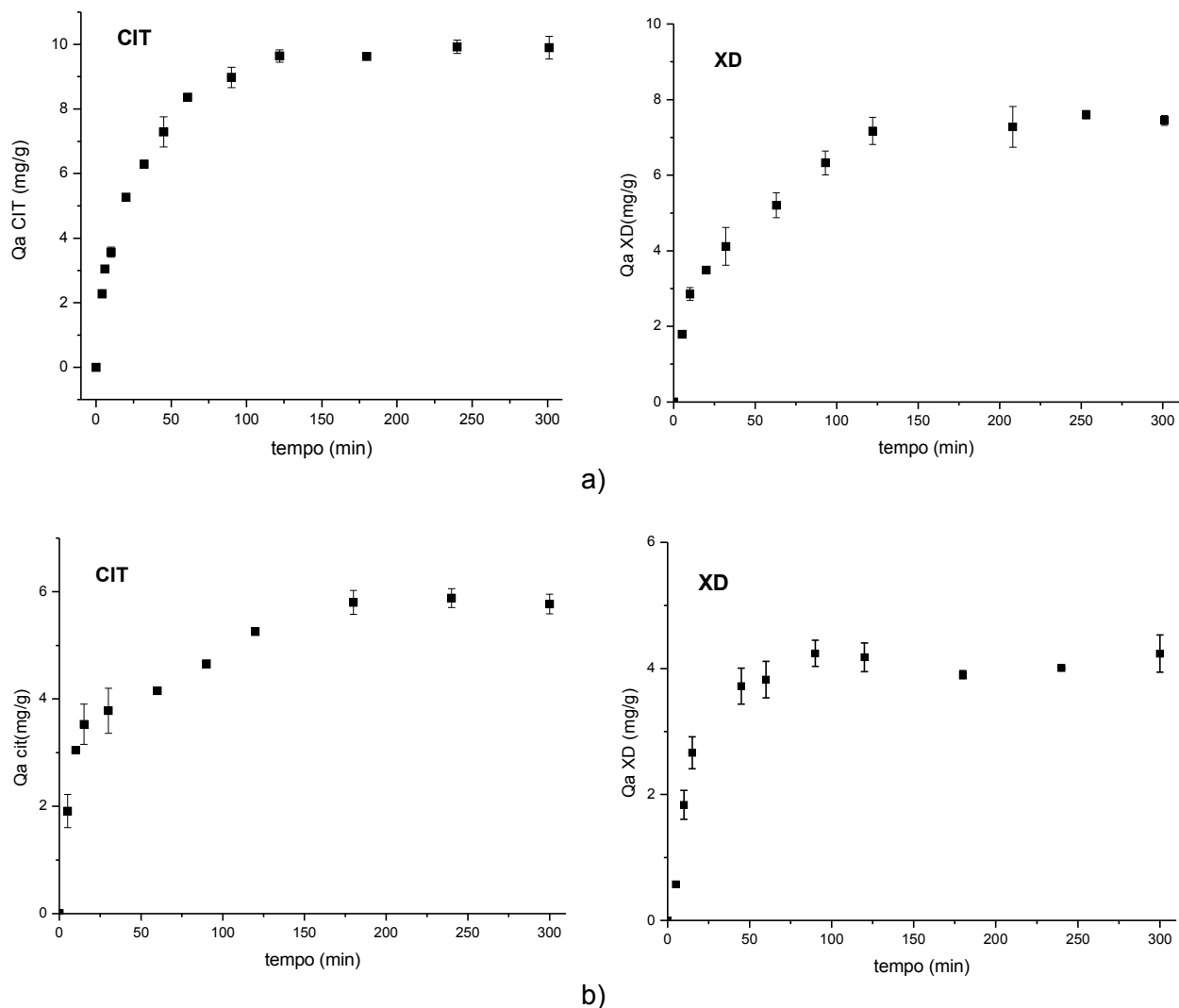


Figura 11: Variação da quantidade adsorvida de Pb em (a) e de Cd em (b) em função da variação do tempo, para ambos os adsorventes

Ao ajustar os modelos de Lagergren de pseudo-primeira e de pseudo-segunda-ordem foram obtidos os gráficos mostrados nas Figuras 12 e 13 respectivamente, onde se pode verificar visualmente que o modelo de pseudo-segunda-ordem se justou de forma bem mais adequada aos dados, e estas hipóteses são confirmadas ao verificar os parâmetros ajustados por ambos os modelos, e seus respectivos coeficientes de correlação que estão mostrados na Tabela 7.

Independentemente do ensaio analisado o modelo de pseudo-segunda-ordem apresentou valores de coeficiente de correlação superiores aos do modelo de pseudo-primeira-ordem, além deste fato os valores de Q_e estimados pelo modelo de pseudo-segunda-ordem estão mais próximos dos valores experimentais. Outros parâmetros estimados por ambos os modelos são as constantes de velocidade K_1 , que segundo BALDEZ (2008) assume valores negativos devido ao fato de a concentração do soluto diminuir com o tempo; e segundo OLGUN (2009) maiores valores da constante K_2 indicam que a adsorção é menos favorável, ou seja, analisando a Tabela 7 pode-se verificar que a adsorção mais favorável é a de chumbo pelo CIT e que a menos favorável é a de cádmio pelo XD.

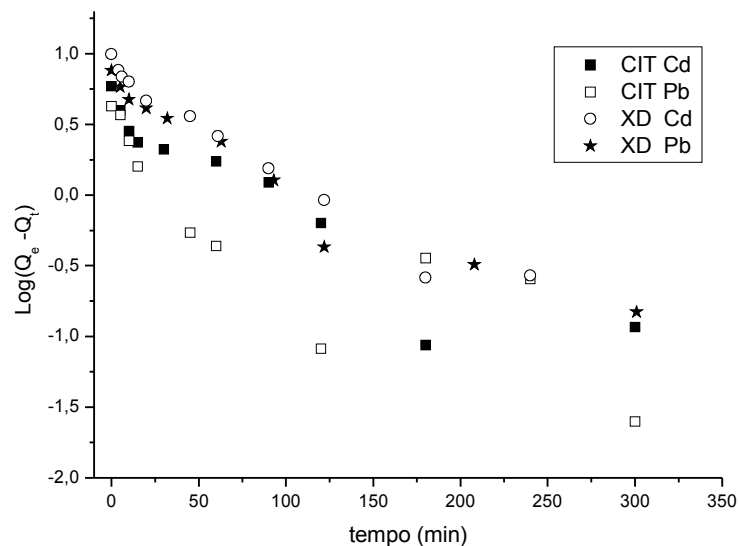


Figura 12: ajuste do modelo cinético de Lagergren de pseudo-primeira ordem

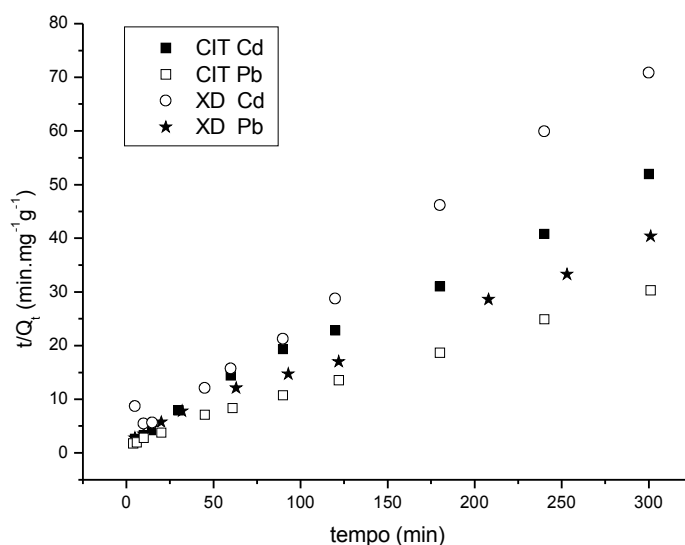


Figura 13: ajuste do modelo cinético de Lagergren de pseudo-segunda-ordem

Tabela 7: parâmetros ajustados pelos modelos cinéticos de Lagergren para a adsorção de Pb e de Cd, em ambos os adsorventes

Metal	Adsorvente	$Q_{e(\text{exp})}(\text{mg/g})$	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem		
			K_1	$Q_{e(\text{calc})}(\text{mg/g})$	R^2	K_2	$Q_{e(\text{calc})}(\text{mg/g})$	R^2
Pb	XD	$7,451 \pm 0,161$	-0,0150	5,671	0,9547	0,0049	8,170	0,9964
	CIT	$9,731 \pm 0,167$	-0,0159	7,324	0,9613	0,0046	10,537	0,9977
Cd	XD	$4,207 \pm 0,095$	-0,0131	1,454	0,5145	0,0169	4,373	0,9918
	CIT	$5,801 \pm 0,047$	-0,0138	3,542	0,8677	0,0097	6,135	0,9950

1.16.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O perfil dos dados encontrados para a adsorção dos metais, principalmente para o chumbo, mostrou-se muito semelhante aos perfis de isotermas onde a adsorção é classificada como muito favorável, seguindo a classificação proposta por GONÇALVES Jr. (2003).

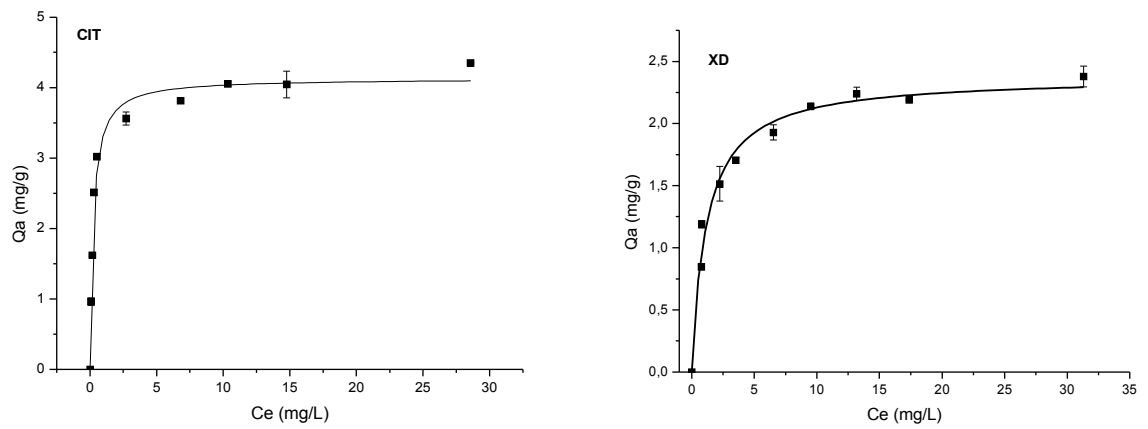
Para os sistemas estudados a quantidade adsorvida aumentava rapidamente com o aumento da concentração inicial, mantendo uma concentração de equilíbrio sempre baixa, até ocorrer a saturação da superfície do adsorvente, a partir daí, o aumento da concentração inicial, já não mais implicava em aumento na quantidade adsorvida.

Foi observado que para ambos os íons o CIT apresentou melhor desempenho, adsorvendo sempre uma quantidade maior que o XD.

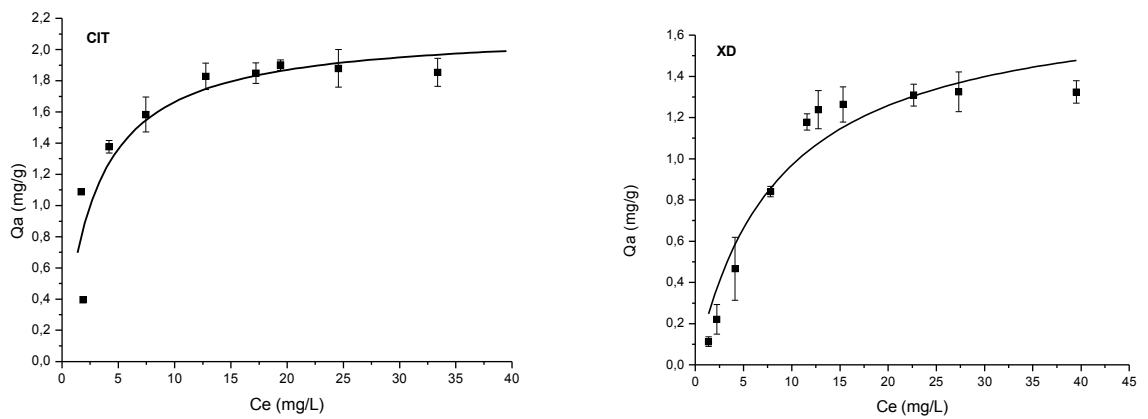
Considerando os dados obtidos foram ajustados os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich. Os gráficos obtidos dos ajustes destes modelos, aos dados de adsorção estão mostrados nas Figuras 14 e 15 respectivamente.

Através do ajuste das isotermas foram estimados vários parâmetros, a isoterma de Langmuir estima os valores da capacidade máxima de adsorção (Q_m) e da constante de Langmuir (K_L), que é uma medida da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. A isoterma de Freundlich estima os valores da constante de Freundlich (K_f) que é característica do sistema adsorvente/adsorvato e indicadora da capacidade de adsorção e a constante de Freundlich (n) indicadora da intensidade de adsorção.

Os parâmetros estimados, juntamente com os coeficientes de correlação para cada ajuste estão mostrados na Tabela 8, onde pode ser verificado que para ambos os adsorventes a isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste, com coeficientes de correlação sempre superiores aos da isoterma de Freundlich e que os parâmetros estimados mostram o CIT com capacidade máxima de adsorção sempre superior à do XD, e todos os demais parâmetros também mostraram-se favoráveis ao CIT, exceto constante K_f para a adsorção de cádmio, mas considerando que o modelo de Freundlich não se ajustou aos dados, apresentando coeficiente de correlação de 0,7426, essa variação da tendência pode ser desconsiderada.

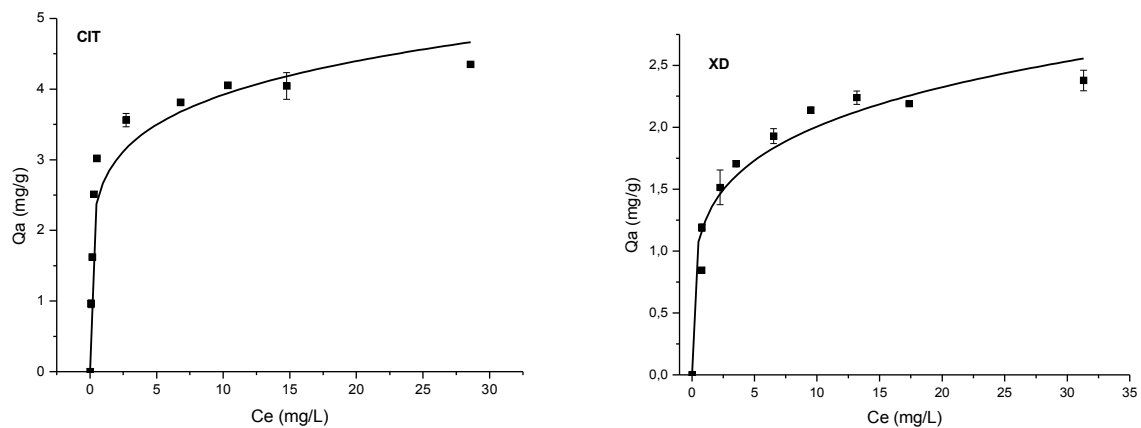


(a)

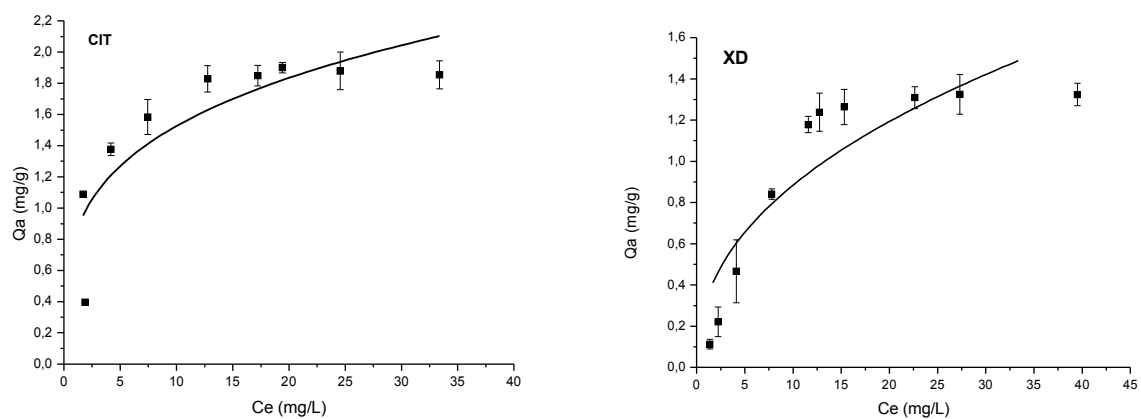


(b)

Figura 14: Ajuste da isoterma de Langmuir aos dados da adsorção de Pb (a) e de Cd (b) para ambos os adsorventes, onde Q_a é a quantidade adsorvida em cada concentração inicial e C_e é a concentração da solução sobrenadante após o sistema entrar em equilíbrio.



a)



b)

Figura 15: Ajuste da isoterma de Freundlich aos dados da adsorção de Pb (a) e de Cd (b) para ambos os adsorventes, onde Q_a é a quantidade adsorvida em cada concentração inicial e C_e é a concentração da solução sobrenadante após o sistema entrar em equilíbrio.

Tabela 8: parâmetros ajustados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, para ambos os metais e ambos os adsorventes

Metal	Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
		Q_m	K_L	R^2	K_f	n	R^2
Pb	XD	$2,38 \pm 0,07$	$0,85 \pm 0,11$	0,9817	$1,23 \pm 0,08$	$4,71 \pm 0,58$	0,9611
	CIT	$4,13 \pm 0,09$	$4,14 \pm 0,48$	0,9856	$2,68 \pm 0,18$	$6,04 \pm 1,02$	0,9170
Cd	XD	$1,80 \pm 0,19$	$0,12 \pm 0,03$	0,9339	$2,31 \pm 0,51$	$2,31 \pm 0,51$	0,8158
	CIT	$2,13 \pm 0,11$	$0,35 \pm 0,08$	0,9721	$0,83 \pm 0,16$	$3,76 \pm 0,99$	0,7426

1.16.4 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Após a realização dos ensaios constantes no planejamento, foram obtidos os valores de porcentagem de remoção, que estão mostrados na Tabela 9, onde verifica-se uma tendência de a porcentagem de remoção apresentar-se sempre maior para os ensaios com menor vazão (5 mL/min) e para os com maior pH (5,5), quando é feita comparação univariada.

Tabela 9: Porcentagem de remoção obtida para cada ensaio do planejamento

N° do experimento	Vazão	pH	[Pb ²⁺]	[NaNO ₃]	% de Remoção
1	+	+	+	+	33,48
2	-	+	+	+	99,32
3	+	-	+	+	24,11
4	-	-	+	+	91,55
5	+	+	-	+	32,11
6	-	+	-	+	98,63
7	+	-	-	+	22,45
8	-	-	-	+	28,17
9	+	+	+	-	45,81
10	-	+	+	-	51,60
11	+	-	+	-	49,69
12	-	-	+	-	65,69
13	+	+	-	-	56,83
14	-	+	-	-	94,12
15	+	-	-	-	35,60
16	-	-	-	-	21,71

Utilizando o *software* STATISTICA 7.0, foi realizada a análise multivariada, e calculado o valor do efeito de cada variável e de suas interações. Nesta análise admitiu-se como o valor do erro os valores das interações de terceira e quarta ordem. Os resultados obtidos pelo software estão mostrados na Tabela 10, onde pode-se ver em destaque as variáveis que são significativas à 95% de confiança como sendo a Vazão e o pH inicial da solução, foram considerados portanto como não significativos os efeitos das demais variáveis, dentre as interações a única que foi considerada significativa foi a interação entre o pH e a concentração de chumbo. Estes resultados podem ser também facilmente

verificados analisando o gráfico de probabilidade normal da Figura 16, onde a vazão (var1), o pH (var 2) e a interação entre pH e concentração de chumbo (2 by 3), são os pontos que se encontram mais distanciados da reta que representa a tendência linear dos demais pontos isso significa, que a variação deles não segue uma distribuição normal ou seja o efeito é significativo.

A interpretação de tais resultados indica que um aumento no valor do pH de 4,5 para 5,5 causa um aumento médio na porcentagem removida de 21,6%, e como o efeito da vazão apresenta valor negativo pode-se concluir que o aumento da vazão de 5 para 10 mL/min causa uma diminuição média da porcentagem removida de cerca de 31,3%, como a interação entre as variáveis vazão e pH não foi significativa, isto implica que a variação do nível de uma não interfere no efeito da outra, ou seja, pode-se utilizar ambas nos níveis que forem mais convenientes, a fim de obter a maior porcentagem de remoção possível.

Tabela 10: análise de efeitos das variáveis vazão, pH, concentração de chumbo e concentração do eletrólito, e das interações de segunda ordem, realizada através do o *software* STATISTICA.

Fator	Efeito	Erro padrão	T(5)	p	lim. Conf. -95%	lim. Conf. +95%
Média	53,178	4.141	12,841	0,0001	42.533	63.824
Vazão	31,337	8.282	3,783	0,0128	-10.047	-52.6278
pH	-21,615	8.282	-2,608	0,0477	42.905	0.3251
[Pb ²⁺]	-8,955	8.282	-1,081	0,3289	30.246	12.3345
[NaNO ₃]	-1,094	8.282	-0,132	0,8999	-22.385	20.1956
Vazão x pH	-12,521	8.282	-1,511	0,1909	-33.812	8.7685
Vazão x [Pb ²⁺]	-7,427	8.282	-0,896	0,4109	28.717	13.8628
Vazão x [NaNO ₃]	-20,039	8.282	-2,419	0,0602	41.330	1.2505
pH x [Pb ²⁺]	-21,826	8.282	-2,635	0,0462	43.117	0.5362
pH x [NaNO ₃]	2,700	8.282	0,326	0,7576	-18.590	23.9906
[Pb ²⁺] x [NaNO ₃]	7,822	8.282	0,944	0,38829	-13.468	29.1127

De posse de tais informações, as condições escolhidas para a realização da comparação entre o CIT e o XD foram as seguintes: pH inicial igual a 5,5, vazão de 5 mL/min, como a concentração do eletrólito e do chumbo não tiveram efeito significativo utilizou-se a mesma concentração de NaNO₃ dos demais experimentos do presente trabalho, 0,01 mol/L, e concentração de chumbo adotada foi a de 15 mg/L.

Após a realização da corrida nas condições descritas acima obteve-se uma

porcentagem de remoção de 98,3 % para o CIT e comparando com a porcentagem de remoção do XD nas mesmas condições, que foi de 51,6% pode-se verificar que o CIT apresentou melhor desempenho como adsorvente também em processo de leito fixo, aumentando em 46,7% o rendimento em relação ao material original.

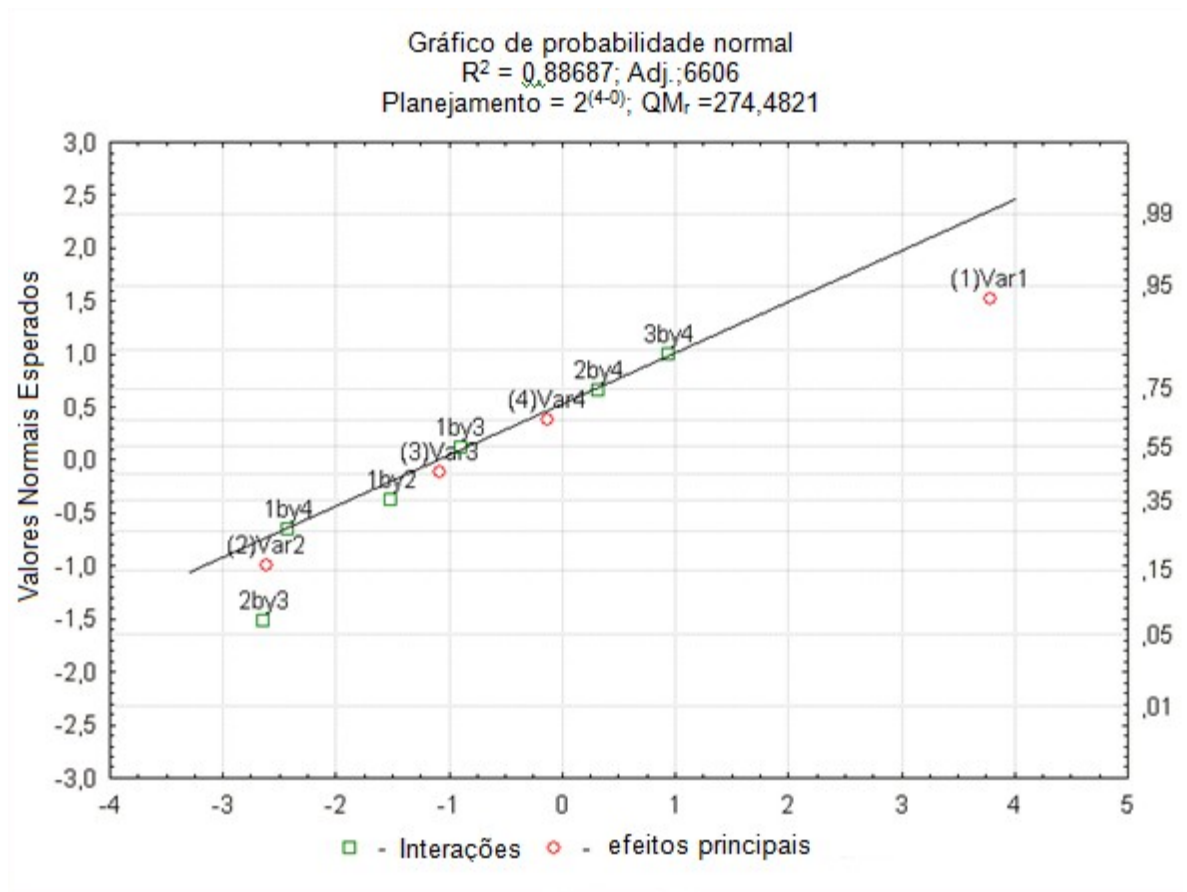


Figura 16: gráfico de probabilidade normal

- CONCLUSÕES

Os resultados dos experimentos mostraram-se satisfatórios, onde pôde-se verificar primeiramente que a modificação de fato ocorreu, pois para vários testes o material CIT apresentou comportamento bastante diferente do material de origem XD.

Em segunda instância verificou-se ainda que o material em questão, após passar pelo processo de modificação proposto, teve sua capacidade adsortiva melhorada, o que pôde ser comprovado através dos vários ensaios adsortivos realizados no decorrer do trabalho, sendo ainda mais evidente nos ensaios das isotermas de adsorção.

A modificação de superfície mostrou-se uma alternativa eficaz para aumentar capacidade adsortiva de materiais com potencial adsorvente.

Os testes realizados em leito fixo sinalizam que o adsorvente em questão apresenta potencial para ser utilizado no tratamento de águas residuais a fim de facilitar o processo de descontaminação, porém serão ainda necessários a realização de mais estudos a respeito do processo de dessorção dos metais e também para comprovar a viabilidade técnica de sua aplicação.

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBOWALE, K. O.;UNUABONAH, I. E.; OLU-OWOLABI, B. I.; Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin. **Applied Clay Science** 29, 145-148. 2005.

AGUIAR, M. R. M. P.;NOVAES, A.C.; GUARINO, A. W. S.. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, Nov/dez, V 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002

ALCÂNTARA, E. F.C.; FARIA, E. A.; RODRIGUES, D. V.; EVANGELISTA, S. M.; DeOliveira, E ; ZARA, L. F.; RABELO, D.; PRADO, A. G. S. Modification of silica gel by attachment of 2-mercaptobenzimidazole for use in removing Hg(II) from aqueous media: A thermodynamic approach; **J. Colloid and Interface Science** 311, 1–7 , 2007

AMERICAN PUBLIC HEALTH, Heavy metals. **Standard methods for the examination of water and wastewater** 7a. Ed 157-164, 1994.

ANIRUDHAN, T. S.; SUCHITHRA, P. S. Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments. **Applied Clay Science** 42, 214-223, 2008

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A.; Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, **Environmental Technology Program**, Sirindhorn International Institute of Technology, 2002.

BALDEZ, E.; ROBAINA, N.F.; CASSELLA, R.J. Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous medium, **Journal of Hazardous Materials**, 2008

BISWAS, B. K.; INOUE, K.; GHIMIRE, K. N.; OHTA, S.; HARADA, H.; OHTO, K.; KAWAKITA, H.; The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste, **J. Colloid and Interface Science** 312 214–223, 2007.

CARVALHO, W. A.; VIGNADO, C.; FONTANA, J.; RIBOLDI, M. B.; The removal of heavy metal ions from aqueous effluents by modified clays: retention of Cd(II) and Ni(II) ions. **Adsorption science & technology**, v 25, N°9 2007

CASTELLAN, G. W. **Adsorção sobre sólidos: fenômenos de superfície. Físico-Química**, Livros Técnicos e Científicos Editora 3ª Ed 452-463,1978

CHEN, J. P.; WU, S; CHONG, K.H.; Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, **Carbon** 41 1979-1986, 2003

CHOI, S., CALMANO, W. AND FORSTNER, U. Studies for separation of heavy metals from wastewater with freshly precipitated magnetite **Acta Hydro et Hydro** (22) 6:254-260, 1994

CIENFUEGOS, F.; DELMO, V. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000

COLLINS, C. R.; RARGNARSDOTTIR, K.V.; SHERMAN, D. M. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorbtion to goethite, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 63 19/20, 2989-3002,1999

COMMITTEE ON LONG RANGE SOIL AND WATER CONSERVATION **Soil and water quality an agenda for agriculture** v 10, Salts and Trace Elements Ed National Academy of Science, p. 377-397, 1993

CONAMA, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005

DANA, J.D. **Manual de Mineralogia**, Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro, 326-333, 1981.

DEPALMA, S.; COWEN, S.;HOANG, T.; AL-ABADLEH, H. A., Adsorption Thermodynamics of p-Arsanilic Acid on Iron (Oxyhydr)Oxides: In-Situ ATR-FTIR Studies, **Environ. Sci. Technol.** 42, 1922-1927, 2008.

EGREJA FILHO, F. B; Teófilo, R. F.; Reis, E. L.;Reis, C.;Fontes, M. P. F. **tecnológica**. 51-59, 2004.

FALOMIR, P.; ALEGRIA, A.; BARBERA, R.; FARRE, R.;R.; LAGARDA, M. J. Direct determination of lead in human Milk by electrthermal atomic absorption spectrometry.**food chemistry**, v.64, n 1, p. 111-113, 1999

FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição Ambiental**;. 4ª reimpressão, São Paulo, EPU, 196p., 2003

FONSECA, R. A. D.; **Caracterização potenciométrica de ácidos húmicos utilizando análise das componentes principais.** Dissertação (mestrado em agroquímica). Universidade Federal de Viçosa. 2005.

FRANCHI, J.G.; **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados.** Tese de doutorado em Geoquímica e Geotônica – instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, 198p., 2004.

FUNGARO, D. A. & GRACIANO, J. E. A. Adsorption of Zinc Ions from Water Using Zeolite/Iron Oxide Composites, **Adsorption Science & Technology** V. 25,Nº 10, 2007

GEO BRASIL: Recursos hídricos: resumo executivo. / Ministério do Meio Ambiente; Agência Nacional de Águas; **Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente.** Brasília: MMA; ANA, 2007.

GONÇALVES Jr., A. C.; **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos.** Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.

HEILSTORN, E.D. Removing VOC's from contaminated water. **Chem. Enginee.** 20:40-44, 1992.

KRUGER, P.V. Panorama mundial do aproveitamento de resíduos na siderurgia. **Metalurgia & Materiais**, 4:116-119, 1995.

LAMAS, V.P.; MINES, C.R.C., JUNQUEIRA, S.A. E FORMIGA, R.G. Aproveitamento da lama de aciaria na sinterização da Belgo - Mineira via misturador In: Associação Brasileira de Metais e Metalurgia. Anais do 49º Congresso internacional de tecnologia metalúrgica e de materiais. Anhembi , São Paulo, p.537-541, 1994.

LANOUILLE, K.H. Heavy metals removal. **Chemical engineering deskbook issue.** v 17 73-80, 1977.

LI, W.; ZHANG, S.; SHAN, X.; Surface modification of goethite by phosphate for enhancement of Cu and Cd adsorption, **Colloids and surfaces A: Physical Chem. Eng. Aspects** 293 13-19, 2006

MAEDA, S., OHKI , A.; SAIKOJI, S. AND NAKA, K. Iron III hydroxide loaded coral limestone as an adsorbent for arsenic III and arsenic V **Sep. Sci and Tech** (27) 5:681:689, 1992.

METCALF, D AND EDDY, N. Wastewater engineering treatment disposal re-use. **Advanced Wastewater Treatment**. Mc. Graw Hill 2a Ed , 301-756, 1979

MORPER, M.R. Combination therapy tackles wastewater toxins. **Chem. Enginee** 15: 66-70, 1999.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2ª Ed. Rio de Janeiro, ABES, p 143-204, 2000

MYERS, D. **Surfaces, interfaces and colloids: principles and applications**. Ed John Wiley & Sons, New York, 2 ed., p. 180-187, 1999.

NEVES, A. A. **Quantificação de óxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa**. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa. 2000

OLGUN, A. & ATAR, N. Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. **Journal of Hazardous Materials**, 161, 148-156, 2009.

OGUNFOWOKAN, A. O.; ADENUGA , A. A.; TORTO, N.; OKOH, E.K.; Heavy metals pollution in a sewage treatment oxidation pond and the receiving stream of the Obafemi Awolowo University, Ilife ,Nigéria. **Environ. Monit. Assess**, 143, 25–41, 2008

ORTEGA, F.S., PANDOFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A. AND SOUZA, D.P.F. Mecanismos de estabilidade eletroestática e estérica. In: :Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. **Cerâmica** 40:43-55, 1997.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺, em solução**. Tese de Doutorado em Química. Universidade de São Paulo, 2000

PARIDA, K.M., GORAI, B., D.A.S, N.N. AND RAO, S.B. Studies on ferric oxide hydroxide III Adsorption of selenite on different forms of iron oxyhydroxides. **J.Coll. and Inter. Scie**. 185: 355-362,1997

PARKS, G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems, **Chem. Rev** 68:177 -1988,1965

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S.; Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n° 1, 2005.

RAJESHWARISIVARA, J.; SIVAKUMAR, S.; SENTHILKUMAR, P.; SUBBURAM, V., Carbon from cassava peel, as an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v 80, p. 233-235, 2001.

REILLY, C. Metal contamination of food. **London: Elsevier**. 1991. 284 p.

SANTOSA, S.J.; SISWANTA, D.; SUDIONO, S.; UTARIANINGRUM, R.; Chitin humic acid hybrid as adsorbent for Cr(III) in effluent of tannery waste water treatment. **Applied Surface Science**, 254, 7846-7850 (2008)

SCHAKE, A. R., AVENS, L. R., PADILLA, D. D., ROMERO, D. A. AND WORL, L. A. Magnetic separation for environmental metals remediation. **Separation of elements**. 157-169, 1987

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies** Ed. Edgard Bucher, 1975.

SHUMAN, L. M.; Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by ageing and pH. **Soil Science Society of America Journal**, 41, 1977

SINGLEY, J.E. AND BLACK, A.P. Hydrolysis products of iron III . **Jour. Amer. Wks.** 59:1549-1564, 1990.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S.; Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n° 3, 2001.

SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G., FERNANDES, J. D.; Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, p.123-127, Recife, PE, 2007

SRIVASTAVA, S. K., BHATTACHARJEE G., TYAGI R., PANT N. e PAL N., Studies on the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste. Part I (Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide, **Environ. Technol. Lett.** 9, pp. 1173–1185, 1988.

STUMM, W. AND MORGAN, J. J. Chemical aspects of coagulation. **Jour. Amer. Wat. .Wks Ass** 54 :1-994. 1997

TCHOBANOGLIOUS, G. Design of facilities for physical chemical treatment of wastewater, **Wastewater engineering: treatment**. 3º Ed 316-357, 1991.

UYGUR, V.;RIMMER, D. L.; Reactions of zinc with iron-oxide coated calcite surfaces at alkaline pH, **European journal of science**, 51, 2000

VALENTIN, I. B., LOH; W.; **Adsorção de Surfatantes Na Interface Sólido-Líquido. Apostila de Físico-química de soluções de polímeros e surfatantes**, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

VASQUES, A. R.; **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corante de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. Dissertação (mestrado em engenharia química). Universidade Federal de Santa Catarina. 2008.

VEIGA, M.M.; MEECH, J.A.; HgEx A heuristic system on mercury pollution in the Amazon. **Wat. Air, and Soil Pol.** 12: 123-132, 1995.

VOGEL, A. I., **Química Analítica Qualitativa**, 5ª Ed, São Paulo, Mestre Jou, 1981

WHO. World Health Organization. Air Quality Guidelines. 2nd edition. Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000.

Disponível em:

<http://www.euro.who.int/document/aiq/6_3cadmium.pdf
<http://www.euro.who.int/document/aiq/6_7lead.pdf>.

Acesso em: 17 de novembro de 2009

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](#)