



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS E PRODUTOS

**REMOÇÃO DE PRATA IÔNICA MONOVALENTE POR
ADSORÇÃO EM ARGILA BENTONÍTICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Autora: Manuella Lech Cantuaria

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Co-orientador: Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

**Campinas, SP
2014**



MANUELLA LECH CANTUARIA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

MANUELLA LECH CANTUARIA

**REMOÇÃO DE PRATA IÔNICA MONOVALENTE POR ADSORÇÃO EM
ARGILA BENTONÍTICA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira
Co-orientador: Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA MANUELLA LECH CANTUARIA E
ORIENTADA PELA PROF^a DR^a MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Melissa Gurgel Adeodato Vieira".

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C169r Cantuaria, Manuella Lech, 1989-
Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica /
Manuella Lech Cantuaria. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Coorientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Prata. 3. Argila. I. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. II.
Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Removal of monovalent ionic silver by adsorption onto bentonite clay

Palavras-chave em Inglês:

Adsorption

Silver

Clay

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]

Ana Paula Brescancini Rabelo

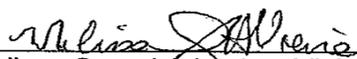
Maria Regina Wolf Maciel

Data de defesa: 14-07-2014

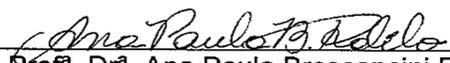
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de aprovação

Dissertação de Mestrado defendida por Manuella Lech Cantuaria e aprovada em 14 de julho de 2014 pela banca examinadora constituída pelas doutoras:



Prof^a. Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira - Orientadora



Prof^a. Dr^a. Ana Paula Brescancini Rabelo



Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

RESUMO

A recuperação de metais pesados de efluentes industriais tem se tornado um problema cada vez mais discutido em estudos científicos. Dentre os métodos utilizados para este tratamento, a adsorção ganha destaque, o que torna importante a busca de adsorventes alternativos como a argila. Neste trabalho, foi realizado inicialmente um teste de afinidade da prata, um metal de ampla utilização industrial e com alto valor agregado, com diferentes bio/adsorventes. Dentre os materiais analisados (cinco diferentes macrófitas, três argilas e uma vermiculita) verificou-se que a argila bentonítica Verde-lodo apresentou uma maior afinidade, e assim, foi avaliado o potencial deste adsorvente para remoção de íons de prata. Para isso, foi realizado o estudo cinético do processo para diferentes concentrações iniciais de prata. As curvas cinéticas foram ajustadas pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, modelo de Boyd e modelo de transferência de massa em filme externo. Posteriormente, foram obtidas as isotermas de adsorção para diferentes temperaturas e estas foram ajustadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich. A partir desses dados, foram obtidos os parâmetros termodinâmicos (variação de energia de Gibbs, entalpia e entropia) através da Lei de Henry e do método de Wu. O estudo também apresenta a avaliação do processo de adsorção em sistema contínuo de leito fixo, para o qual foi realizado o estudo fluidodinâmico para diferentes vazões de efluente e obtenção de parâmetros de eficiência. Também foram realizados ensaios em banho para determinação do melhor eluente para recuperação da prata e, com este, foram realizados ciclos de adsorção e dessorção para avaliar o potencial de recuperação do metal e o tempo de vida útil da coluna. Por último, foi realizada a caracterização do complexo argila calcinada com a prata para comparação com a argila calcinada através das seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), análise química e de tamanho de partículas (MEV e EDX), Porosimetria de Mercúrio, Picnometria a gás de Hélio, Fisissorção de Nitrogênio, Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (TGA) e Espectroscopia na Região do Infravermelho. A determinação do potencial zeta também foi realizada para verificar as mudanças da carga do adsorvente em sistema estático e dinâmico.

Palavras-chave: adsorção, prata, argila

ABSTRACT

The removal of heavy metals from wastewater has become an important subject for scientific research. Among the common methods, adsorption has shown good potential to treat contaminated effluents. Firstly, in this study, an affinity test between silver, a metal with wide industrial use, and different bio/adsorbents was carried out. Among the studied adsorbents (five macrophytes, three clays and a vermiculite), the bentonitic clay called Verde-lodo came up with the highest affinity. Thus, the adsorbent's potential of silver removal was evaluated. To reach this goal, firstly the process kinetics was studied in different silver concentrations. The kinetic curves were adjusted by the following models: pseudo-first order, pseudo-second order, intra-particle diffusion, Boyd model and mass transfer by external film model. After that, the adsorption isotherms were obtained for different temperatures and adjusted by Langmuir, Freundlich and Dubinin Radushkevich models. From experimental data, the thermodynamic parameters (Gibbs energy ΔG , enthalpy ΔH and entropy ΔS) were obtained by Henry's law and Wu's method. This study also presents the evaluation of adsorption's process in a dynamics fixed bed column system. In this evaluation, a fluid dynamic study was carried out for different flows and efficiency parameters were obtained. Also, batch essays were performed to select the best eluent to be used for silver's recovery and this eluent was used in adsorption/desorption cycles to evaluate the metal's recovery. Finally, the clay after adsorption's process was characterized and compared with natural and calcined clay. For that, the following techniques were used: X-ray diffraction (DRX), chemical and particle's size analyzes (MEV and EDX), Mercury Porosimetry, Helium Pycnometry, BET, Thermo-Gravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA) and Infra-red Spectroscopy (FTIR). Also, the determination of the zeta potential was performed to verify the changes in the adsorbent's electric charge in static and dynamic system.

Keywords: adsorption, silver, clay

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Motivação à pesquisa	1
1.2 Objetivos	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Contaminação por compostos metálicos	5
2.2 Efluentes contaminados com prata	6
2.3 Métodos para a remoção de metais tóxicos	9
2.4 O processo de adsorção	11
2.4.1 Considerações gerais sobre a adsorção	11
2.4.2 Adsorventes mais utilizados	12
2.4.3 As argilas e seu potencial uso como adsorvente	17
2.4.4 Regeneração de adsorventes	19
2.5 Avaliação do processo de adsorção	20
2.5.1 Cinética do processo e modelos cinéticos	20
2.5.1.1 <i>Modelo de pseudoprimeira ordem</i>	21
2.5.1.2 <i>Modelo de pseudossegunda ordem</i>	22
2.5.1.3 <i>Modelo de Difusão intrapartícula</i>	22
2.5.1.4 <i>Modelo de Boyd</i>	23
2.5.1.5 <i>Modelo de transferência de massa em filme externo</i>	24
2.5.2 Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio	25
2.5.2.1 <i>Modelo de Langmuir</i>	27
2.5.2.2 <i>Modelo de Freundlich</i>	28
2.5.2.3 <i>Modelo de Dubinin-Radushkevich</i>	29
2.5.3 Estudo termodinâmico no processo de adsorção	30
2.5.3.1 <i>Lei de Henry</i>	30
2.5.3.2 <i>Método de Wu</i>	31
2.5.4 Troca iônica	31
2.6 Adsorção em sistema dinâmico de leito fixo	33
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Materiais e Equipamentos	36
3.1.1 Materiais	36
3.1.2 Equipamentos	37

3.2	Metodologia.....	38
3.2.1	Teste de afinidade da prata com diferentes bio/adsorventes	38
3.2.2	Preparação do adsorvente	38
3.2.3	Estudo em sistema estático: Cinética e Equilíbrio	39
3.2.3.1	<i>Cinética em banho finito</i>	39
3.2.3.2	<i>Estudo de equilíbrio: Isotermas e grandezas termodinâmicas</i>	40
3.2.3.3	<i>Projeto simplificado em batelada</i>	41
3.2.4	Remoção em sistema dinâmico: coluna de leito fixo	42
3.2.4.1	<i>Estudo fluidodinâmico</i>	42
3.2.4.2	<i>Testes de dessorção: escolha do eluente</i>	44
3.2.4.3	<i>Ciclos de adsorção e dessorção</i>	44
3.2.5	Caracterização do complexo argila-metal	46
3.2.5.1	<i>Cristalinidade: Difração de Raios X (DRX)</i>	46
3.2.5.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	47
3.2.5.3	<i>Picnômetro de gás hélio e porosímetro de mercúrio</i>	47
3.2.5.4	<i>Fisissorção de N₂ (BET)</i>	48
3.2.5.5	<i>Análises térmicas (TG/DTG e DTA)</i>	48
3.2.5.6	<i>pH_{ZPC}: Potencial zeta</i>	49
3.2.5.7	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	49
CAPÍTULO 4:	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Testes de afinidade da prata com diferentes adsorventes e bioadsorventes	50
4.2	Especiação metálica.....	51
4.3	Estudo cinético em sistemas estáticos	53
4.4	Estudo de equilíbrio: isotermas e grandezas termodinâmicas.....	59
4.4.1	Modelagem das isotermas	59
4.4.2	Obtenção das grandezas termodinâmicas	64
4.4.2.1	<i>Lei de Henry</i>	64
4.4.2.2	<i>Método de Wu</i>	66
4.4.3	Projeto simplificado de adsorção em batelada	68
4.5	Remoção em sistema dinâmico.....	69
4.5.1	Estudo fluidodinâmico	69
4.5.2	Testes de dessorção: escolha do eluente	72
4.5.3	Ciclos de adsorção-dessorção.....	73

4.6	Caracterização do complexo argila-metal e comparação com a argila Verde-lodo natural.....	78
4.6.1	Difração de raios X (DRX)	79
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	80
4.6.3	Fisissorção de N ₂ (BET), Picnometria de gás hélio e Porosimetria de mercúrio.....	83
4.6.4	Análises térmicas (TG/DTG e DSC).....	87
4.6.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	89
4.6.6	Modificações no material adsorvente causadas pela eluição da prata com HNO ₃ nos ciclos de adsorção/dessorção.....	90
4.6.7	Determinação do potencial zeta (pH _{ZPC}) para a argila em sistema estático e em leito fixo	95
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....		97
5.1	Conclusões.....	97
5.2	Sugestões para futuros trabalhos.....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		100

Dedico esta dissertação à minha mãe,
Adriana, por me inserir no universo
acadêmico antes mesmo de eu aprender a
andar. E ao meu pai, Fernando, que com
sua tranquilidade e carinho me fez ver a
vida de uma maneira melhor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Professora Melissa Gurgel Adeodato Vieira, pela orientação, apoio e confiança durante a execução de todo o projeto.

Ao Professor Ambrósio Florêncio de Almeida Neto, pela grande ajuda dada em todas as etapas do trabalho e pela ótima co-orientação.

Aos meus pais, Adriana e Fernando, por sempre depositarem confiança em todos os meus passos e principalmente, pelo amor incondicional.

Agradeço também a toda minha família, em especial à minha avó Yara, que em muito me apoiou com suas conversas, histórias e um carinho enorme.

Ao André, que apareceu inesperadamente e assumiu um papel fundamental nesta etapa: obrigada por ter sido sempre presente, trazendo felicidade mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos grandes amigos que a vida me deu e que se tornaram essenciais para mim, principalmente a Isabela, Thalles, Bruno, Eduardo, Raquel e Ju, que tornaram o mestrado repleto de bons momentos.

A todos os amigos do LEA/LEPA, em especial Sidi, Thiago, Danilo, Lívia, Jacqueline, Absolon e Eric por toda a alegria do dia-a-dia e por todas as grandes contribuições ao meu trabalho.

Aos professores e funcionários da FEQ pela contribuição fundamental para o andamento da pesquisa, em especial à professora Meuris Gurgel da Silva e ao grupo do LRAC.

À empresa Dolomil Ltda. pelo fornecimento da argila Verde-lodo.

Ao CNPq e CAPES, pelas bolsas concedidas e à Fapesp, pelo suporte financeiro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do processo de adsorção.	11
Figura 2. Tipos de isoterma de fisissorção (IUPAC, 1982).	14
Figura 3. Estrutura química da argila bentonítica (Costa Filho et al., 2005).	16
Figura 4. Esquemas conceituais de métodos de dessorção (SUZUKI, 1990).	20
Figura 5. Tipos de isotermas (McCABE et al., 2000).	26
Figura 6. Classificação de Brunauer para isotermas (BRUNAUER et al., 1940).	27
Figura 7. Isotermas de troca iônica (BRECK, 1974).	32
Figura 8. Representação da curva de ruptura em uma coluna de leito fixo (Adaptada de BARROS et al., 2001).	34
Figura 9. Fluxograma resumido das etapas realizadas durante a execução do projeto.	36
Figura 10. Argila Verde-lodo natural (esquerda) e calcinada (direita).	39
Figura 11. Esquema simplificado de um processo de adsorção em batelada.	41
Figura 12. Sistema experimental utilizado para remoção dinâmica de prata.	42
Figura 13. Porcentagem de remoção da prata para os adsorventes e bioadsorventes avaliados nesta etapa.	50
Figura 14. Capacidade de remoção q para os adsorventes e bioadsorventes avaliados nesta etapa.	51
Figura 15. Espécies químicas presentes em solução com a variação de pH para uma concentração inicial de prata de 100 ppm.	52
Figura 16. pH limitante para diferentes concentrações iniciais de prata em ppm.	52
Figura 17. Curvas cinéticas obtidas para três concentrações iniciais de prata.	53
Figura 18. Ajustes das curvas cinéticas para concentração inicial de prata de 50 ppm nos seguintes modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula; d) Modelo de Boyd.	54
Figura 19. Ajustes das curvas cinéticas para concentração inicial de prata de 100 ppm nos seguintes modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula; d) Modelo de Boyd.	55

Figura 20. Ajustes das curvas cinéticas para concentração inicial de prata de 200 ppm nos seguintes modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula; d) Modelo de Boyd.	56
Figura 21. Isoterma de equilíbrio da adsorção de prata em argila verde-lodo a 10 °C.....	60
Figura 22. Isoterma de equilíbrio da adsorção de prata em argila Verde-lodo a 20 °C....	60
Figura 23. Isoterma de equilíbrio da adsorção de prata em argila Verde-lodo a 40 °C....	61
Figura 24. Isoterma de equilíbrio da adsorção de prata em argila Verde-lodo a 60 °C....	61
Figura 25. Gráfico de lnK versus o inverso da temperatura para obtenção de parâmetros termodinâmicos.....	65
Figura 26. Massa de adsorvente necessária para remoção de 40, 60 e 90 % de prata para diferentes volumes de efluentes contaminados à temperatura de 20 °C.....	68
Figura 27. Curvas de ruptura para as três vazões analisadas no estudo fluidodinâmico: 3, 4 e 5 mL/min.....	69
Figura 28. Ajuste do modelo Bohart-Adams para as curvas de ruptura obtidas para a remoção de prata em leito em diferentes vazões: a) 3 mL/min; b) 4 mL/min; c) 5 mL/min.	71
Figura 29. Ensaios de dessorção da prata com diversos eluentes.	73
Figura 30. Curvas de ruptura para os três ciclos de remoção da prata em coluna.	74
Figura 31. Ajuste do modelo Bohart-Adams para as curvas de ruptura obtidas para o primeiro e segundo ciclo de adsorção de prata em leito.	76
Figura 32. Curvas de dessorção na regeneração do adsorvente, usando ácido nítrico como eluente.	77
Figura 33. Espectros de difração de raios-X para a argila Verde-lodo antes e após o processo de adsorção de prata.....	79
Figura 34. Micrografia da argila verde lodo calcinada com os seguintes aumentos: a) 100X; b) 200X; c) 500X;d) 2000X (ALMEIDA NETO, 2011).	81
Figura 35. Micrografia da argila verde lodo calcinada contaminada com prata com os seguintes aumentos: a) 100X; b) 500X; c) 1000X; d) 2000X.	82
Figura 36. Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva das amostras estudadas: a) Verde-lodo calcinada (ALMEIDA NETO, 2011); b) Verde-lodo contaminada.	83

Figura 37. Gráfico do incremento de intrusão vs. diâmetro de poros obtido pela técnica de porosimetria para a Verde-lodo calcinada (ALMEIDA NETO, 2011).....	84
Figura 38. Gráfico do incremento de intrusão vs. diâmetro de poros obtido pela técnica de porosimetria para a Verde-lodo contaminada com prata.	85
Figura 39. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ obtidas para a argila Verde-lodo calcinada natural.	86
Figura 40. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ obtidas para a argila Verde-lodo calcinada contaminada com prata.	86
Figura 41. Análises TG, DTG e DTA para a argila calcinada bruta (ALMEIDA NETO, 2011).	87
Figura 42. Análises TG, DTG e DTA para a argila contaminada com prata.....	88
Figura 43. Espectroscopia na Região do Infravermelho para a argila Verde-lodo calcinada e para a argila Verde-lodo contaminada com prata.	89
Figura 44. Espectros de difração de raios-X para a argila Verde-lodo antes e após o processo de regeneração do adsorvente.	91
Figura 45. Micrografia da argila verde lodo regenerada com ácido nítrico após ciclos de adsorção/dessorção de prata com os seguintes aumentos: a) 50X; b)500X; c) 1000X; d) 2000X.....	92
Figura 46. Espectroscopia na Região do Infravermelho para a argila Verde-lodo calcinada e para a argila Verde-lodo regenerada através dos ciclos de adsorção/dessorção de prata.	93
Figura 47. Análises TG, DTG e DTA para a argila após o processo de regeneração.....	94
Figura 48. Potencial zeta para as partículas de argila Verde-lodo calcinada para as seguintes disposições: a) banho finito (ALMEIDA NETO, 2011); b) leito fixo.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades numéricas da prata (OHLWEILER, 1971).....	7
Tabela 2. Principais usos da prata e seus compostos.....	8
Tabela 3. Características e comparação entre adsorção química e física (RUTHVEN, 1984).	12
Tabela 4. Propriedades físicas e preços estimados dos adsorventes mais comuns (DNPM, 2013; PAIVA et al., 2007; PERRY e GREEN, 1999).....	18
Tabela 5. Equações do modelo de Bohart e Adams.....	45
Tabela 6. Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas obtidas para as três concentrações iniciais de prata avaliadas.....	57
Tabela 7. Parâmetros obtidos com os modelos Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich das isotermas obtidas a diferentes temperaturas.	62
Tabela 8. Capacidades máximas de remoção de prata para diferentes adsorventes encontradas na literatura	64
Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos obtidos para o processo de adsorção de prata em argila Verde-lodo para as temperaturas 10, 20, 40 e 60 °C.	65
Tabela 10. Valores obtidos para x, y e ΔG (energia livre de Gibbs) para a adsorção de íons de prata por argila Verde-lodo em diferentes concentrações iniciais de prata (A_0) e diferentes temperaturas.	67
Tabela 11. Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura nas vazões estudadas.	70
Tabela 12. Parâmetros de Bohart-Adams obtidos para as três vazões estudadas.	71
Tabela 13. Eficiência de Recuperação de Solvente do processo de adsorção para as três vazões analisadas.	72
Tabela 14. Parâmetros obtidos para os ciclos de remoção da prata.....	74
Tabela 15. Parâmetros de Bohart-Adams obtidos para o primeiro e segundo ciclo de adsorção.	76
Tabela 16. Eficiência de Recuperação de Solvente do processo de adsorção para o primeiro e segundo ciclo de adsorção.	77
Tabela 17. Parâmetros obtidos para os ciclos de dessorção da prata.....	78

Tabela 18. Parâmetros obtidos por BET, Picnometria de gás hélio e Porosimetria de mercúrio.	84
Tabela 19. Grupos funcionais referentes aos principais picos encontrados na Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier para a Verde-lodo bruta e contaminada (PAN et al., 2008; MADEJOVÁ e KOMADEL, 2001).....	90

LISTA DE SIGLAS

BET: Brunauer, Emmet e Teller
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
DMR: Desvio Médio Relativo
DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral
D-R: Modelo de Dubinin Radushkevich
DRX: Difração de Raios-X
DTA: Análise Térmica Diferencial
DTG: Derivada da curva termo-gravimétrica
FEQ: Faculdade de Engenharia Química
FTIR: Espectroscopia na Região do Infravermelho
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
LRAC: Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS: Organização Mundial da Saúde
PB: Paraíba
TGA: Análise Térmico Gravimétrica
USEPA: Agência de Proteção Ambiental Americana

LISTA DE SÍMBOLOS

- A_0 : concentração inicial do íon (mg.L^{-1})
- Bt: parâmetro de Boyd
- c: constante que indica uma aproximação da camada limite (mmol.g^{-1})
- $C(t)$: concentração do íon metálico na solução no instante de tempo t (mmol.L^{-1})
- C_e : concentração do íon metálico em equilíbrio na fase líquida (mmol.L^{-1})
- C_{el} : concentração de prata após o processo de eluição no tempo t (mmol.L^{-1})
- C_f : concentração do adsorbato no filme adjacente à superfície (mmol.L^{-1})
- C_0 : concentração inicial do íon metálico na solução (mmol.L^{-1})
- d: distância basal (nm)
- D_i : coeficiente de difusão eficaz ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)
- E: energia livre de sorção
- ERS: Eficiência de Recuperação de Solvente
- F: fração do soluto adsorvido no instante t
- H_L : a altura do leito (cm)
- k: constante associada à energia livre de sorção (E) ($\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$)
- K: constante de Henry
- k_1 : constante cinética de primeira ordem (min^{-1})
- k_2 : constante cinética de segunda ordem ($\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
- K_f : constante de Freundlich (L.mmol^{-1})
- k_i : constante de difusão intrapartícula ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$)
- K_L : coeficiente de Langmuir que representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção (L.mmol^{-1})
- K_{TM} : coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1})
- m: massa de adsorvente seco (g)
- n: constante empírica que mede a intensidade da adsorção (adimensional)
- q: quantidade adsorvida na fase sólida em determinado instante de tempo t (mmol.g^{-1})
- Q: vazão do sistema (ml.min^{-1})
- q_s : capacidade de sorção do adsorvente em equilíbrio
- q_e : quantidade adsorvida na fase sólida em equilíbrio (mmol.g^{-1})

q_{\max} : coeficiente que representa a quantidade máxima de metal removida pelo adsorvente (mmol.g^{-1})

q_0 : quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mmol.g^{-1}).

q_t : quantidade total de metal removida durante o ensaio em coluna (mmol.g^{-1})

q_u : quantidade útil removida até o ponto de ruptura (mmol.g^{-1})

r : raio médio da partícula (cm)

R : constante universal dos gases ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

R_L : fator de separação

t : tempo (min)

T : temperatura (K)

t_r : tempo de ruptura da curva obtida experimentalmente (min)

V : volume da solução (L)

V_b : volume de água purificada até o ponto de ruptura (mL)

V_E : volume de água utilizado para a preparação do efluente (mL)

V_{mi} : volume de microporos (cc/g)

V_{mes} : volume de mesoporo (cc/g)

x : razão entre a concentração do equilíbrio do íon adsorvido na superfície do sólido (mg.L^{-1})

X_A : fração molar do componente A na fase adsorvida

X_m : capacidade de adsorção (mmol.g^{-1})

y : razão da concentração inicial do íon (A_0) pela concentração do adsorvente (W_0) medido em (g.L^{-1})

Y_A : a fração molar na fase gasosa ou líquida

ZTM: Zona de Transferência de Massa (cm)

α_{AB} : seletividade

β : capacidade de adsorção do adsorvente, ou a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

ΔH : entalpia (kJ.mol^{-1})

ΔG : energia de Gibbs (kJ.mol^{-1})

ΔS : entropia ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

ε : potencial de Polanyi

ε_L : porosidade do leito

ϵ_p : Porosidade da partícula

λ : comprimento de onda (nm)

ρ_{aparente} : densidade aparente (g.cm^{-3})

ρ_{real} : densidade real (g.cm^{-3})

v : velocidade do fluxo (cm.min^{-1})

θ : ângulo de difração

%Rem: porcentagem de remoção

%RT: porcentagem de remoção total

%E: porcentagem de eluição

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Motivação à pesquisa

Ao longo dos últimos anos, percebe-se claramente o aumento da preocupação da população com os poluentes introduzidos no meio ambiente por meio das atividades industriais e cotidianas. Entre essas preocupações, um dos grandes problemas encontrados é a poluição gerada por metais tóxicos presentes em determinadas concentrações nos efluentes industriais. Os compostos metálicos podem contaminar tanto as águas quanto o solo e gerar, assim, modificações bruscas no ecossistema, principalmente pela facilidade de incorporação dessas substâncias. Além disso, os metais são resistentes e, assim, se acumulam nas cadeias alimentares mantendo suas características tóxicas (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Entre os metais tóxicos reconhecidos como fonte de poluição de água e solos, a prata apresenta destaque por possuir diversas características como maleabilidade, ductilidade, condutividade, entre outras. Estas características tornam este material um metal útil, vantajoso e de alto valor agregado (AKGÜL et al., 2006). Desta maneira, a prata se torna uma matéria-prima importante em diversos tipos de atividades industriais como produção de filmes fotográficos, baterias, cabos elétricos, espelhos, dentre outras. Além disso, a prata também pode ser utilizada como agente desinfetante de indústrias de alimentos, bebidas e medicamentos (ÇORUH et al., 2010).

Apesar de ser um metal valioso, a toxicidade da prata é bastante relevante quando disposta em concentrações elevadas, podendo trazer diversos efeitos negativos à saúde (SONG et al., 2011). Segundo a Resolução N°. 430 de 2011 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), a concentração limite do lançamento de efluentes contaminados com prata é 0,10 mg/L. Além disso, devido a seu alto valor comercial, a recuperação desse metal se torna importante não só em termos ambientais como também econômicos. Essa preocupação com a recuperação de metais preciosos se torna cada vez maior com a crescente demanda e escassez de recursos (KENTISH e STEVENS, 2001).

Diversos métodos vêm sendo empregados para o tratamento de efluentes contaminados com compostos metálicos como extração por solventes, troca iônica, filtração por membranas, precipitação e eletrólise (KAPOOR e VIRARAGHAVAN,

1995; LIU et al., 2009). Entre esses métodos, a adsorção também ganha destaque, em função do baixo custo em comparação com outros métodos (ALMEIDA NETO et al., 2012; VIEIRA et al., 2010a). Assim, essa técnica tem se mostrado eficaz e extremamente aplicável ambientalmente, tornando-se uma tecnologia cada vez mais estudada.

No processo de adsorção, a escolha do adsorvente adequado é de suma relevância para garantir a eficiência do método. As argilas se destacam como materiais alternativos devido às diversas vantagens econômicas e propriedades intrínsecas como elevada área superficial específica, estabilidade química e física e características estruturais (CHEN et al., 2008; BAILEY et al., 1999). O uso das argilas apresenta potencial na remoção de metais presentes em água contaminadas e resultados promissores vêm sendo obtidos em diversos estudos (PADILLA-ORTEGA et al., 2013; EL-BAYAA et al., 2009; WENG et al., 2008; KHAN et al., 1995).

Pesquisas referentes ao uso da adsorção para tratamento de efluentes contaminados com metais vêm se expandindo continuamente. Recentemente, o processo é também investigado para a adsorção de metais preciosos como prata e ouro. Estes metais são comumente presentes em efluentes industriais gerados em empresas que trabalham com matérias-primas valiosas. Tremolada et al. (2010) avaliaram três tipos de argilas para a adsorção de prata e ouro; Chen et al. (2011) analisaram o uso de bioadsorventes (quitosana e siricina) para tratar soluções compostas por metais preciosos; Sari e Tüzen (2013) investigaram o potencial uso da vermiculita natural e modificada para adsorver prata presente em solução aquosa.

De maneira geral, a adsorção de metais preciosos vem recebendo grande destaque, pois visa, além da remoção desses metais, à recuperação destes de forma que ocorra o retorno de um material de alto valor agregado para a cadeia produtiva. Este fato é um grande motivador para a elaboração de futuras pesquisas que abordam esse assunto. No caso deste trabalho, outro fator contribui diretamente para a relevância do tema: próximo a Campinas - SP, no município de Limeira, encontra-se um polo de indústrias de bijuterias cuja produção corresponde a 60% do faturamento nacional obtido com exportação de produtos deste setor (GIULIO, 2007). Nessa região, é gerada uma quantidade significativa de efluentes contaminados com metais preciosos como a prata,

indicando ainda mais a relevância do tema abordado e uma possível aplicação em escala industrial do processo de adsorção estudado.

Nesse contexto, a utilização de argilas bentoníticas para a adsorção da prata apresenta expressivo potencial no estudo de tecnologias alternativas para tratamento de efluentes. O estudo é promissor primeiramente pela utilização de um adsorvente alternativo naturalmente encontrado e que revelou resultados promissores em pesquisas anteriores (ALMEIDA NETO et al., 2012). Além disso, por se tratar de uma pesquisa referente à adsorção de um metal nobre, esta também envolverá a possível recuperação deste material, de forma que ele possa retornar para o ciclo produtivo. Esta recuperação será dada pela regeneração do adsorvente através do processo de dessorção em sistema contínuo, garantindo o retorno da matéria-prima e o reaproveitamento do adsorvente.

1.2 Objetivos

Esse projeto tem como objetivo principal avaliar o processo de adsorção e recuperação de prata iônica em função de sua grande abrangência no uso industrial e seu alto valor agregado. Para isto, a pesquisa envolveu os seguintes objetivos específicos:

- Testes de afinidade da prata com diversos adsorventes e bioadsorventes para verificar qual material possui um maior potencial para remoção da prata. Foram testadas, assim, as argilas Bofe, Fluidgel e Verde-lodo, uma vermiculita expandida e as macrófitas *Pistia stratiotes*, *Salvinia natans*, *Salvinia cucullata*, *Lemna Minor* e *Spongia*.
- Estudo de especiação metálica da prata com a utilização do programa Hydra.
- Estudo cinético do processo de adsorção da prata com argila Verde-lodo a diferentes concentrações iniciais de prata. As seguintes modelagens foram empregadas: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, transferência de massa em filme externo e modelo de Boyd.
- Obtenção das isotermas de adsorção de prata a diferentes temperaturas (10, 20, 40 e 60 °C) e ajuste destas pelo modelo de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.
- Obtenção das grandezas termodinâmicas do processo pela Lei de Henry e pelo Método de Wu.

- Estudo de um projeto simplificado de um processo de adsorção em batelada para verificação da quantidade necessária de adsorvente.
- Estudo fluidodinâmico para comparação de diferentes vazões em um sistema contínuo de leito fixo para remoção da prata e avaliação de parâmetros de eficiência deste.
- Ensaios experimentais em banho para escolha do melhor eluente a ser utilizado na recuperação da prata.
- Obtenção de ciclos de adsorção-dessorção da prata em coluna para avaliação do potencial de recuperação do soluto e determinação do tempo de vida útil da coluna.
- Caracterização do complexo argila calcinada com prata para comparação com a argila calcinada. As seguintes técnicas estão envolvidas neste estudo: análises de difração de raios-X (DRX), análise química e de tamanho de partículas (MEV e EDX), porosimetria de mercúrio e picnometria a gás de Hélio, fisissorção de nitrogênio (método de BET), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).
- Determinação do potencial zeta para verificar as mudanças de carga na partícula em sistema estático e dinâmico.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica de tópicos importantes relacionados a essa pesquisa: contaminação por compostos metálicos, efluentes contaminados com a prata, métodos para remoção de metais, o processo de adsorção e sua análise em sistema dinâmico e contínuo.

2.1 Contaminação por compostos metálicos

A água é uma substância vital para os seres humanos: seu uso se expande não só para a sobrevivência como em diversas atividades humanas como agricultura, transporte, construção, indústrias e outros. Apesar da maior parte do planeta ser coberto por água, apenas uma pequena parcela é considerada adequada para consumo, já que praticamente 97,5% dos oceanos são salgados e uma parte restante encontra-se na forma de geleiras. Assim, estima-se que menos de 1% da água do planeta esteja disponível para consumo, o que faz que uma grande parte da população não tenha acesso a esse recurso. O ciclo hidrológico é responsável pela purificação e abastecimento da água na natureza. Entretanto, com a intensidade das atividades humanas e poluição dos recursos, esse processo natural torna-se insuficiente. Além disso, o descarte de águas contaminadas é uma ameaça para a vida marinha e o restante da cadeia alimentar (IGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

A poluição das águas é, então, definida como qualquer alteração física, química ou biológica que resulte em um impacto negativo para os organismos vivos. Entre os poluentes mais significantes pode-se citar os inorgânicos (metais, não-metais, ácidos e bases) já que sua toxicidade é alta mesmo em baixas concentrações. Neste contexto, os metais pesados ganham destaque por se manterem intactos no meio ambiente e se acumularem na cadeia alimentar (IGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

Os metais tóxicos são naturalmente presentes nas águas devido à solubilização e lixiviação das rochas (MEURER, 2004). Porém, a concentração desses metais pode ultrapassar os limites seguros para o ambiente e para a saúde pública. No Brasil, a concentração limite para estes metais é determinada pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) por meio de legislação e fiscalização, sendo a Resolução nº 430 de

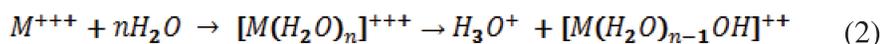
2011 a última disposição relativa às condições e aos padrões de lançamento de efluentes. Assim, essa contaminação é normalmente oriunda de atividades humanas, podendo essas serem causadas tanto acidentalmente quanto por despejo. As principais fontes de liberação de metais no meio ambiente são as atividades industriais (como fabricação de metais, revestimento de superfícies, fabricação de tintas e baterias) e de mineração (BARROS et al., 2001).

Quimicamente, os metais pesados são os elementos da tabela periódica que possuem massa específica maior que 5 g.cm^{-3} e número atômico maior do que 20 (MALAVOLTA, 1994). Os metais pesados podem se apresentar na forma de íons livres, o que facilita a sua remoção, já que estes interagem com os íons ligantes no processo de adsorção. Assim, diversos fatores alteram essa interação como pH e concentração de metal e é de fundamental importância o conhecimento das interações metal-ligante (SILVA, 2001).

Outro fator importante para o estudo de adsorção de metais pesados é a ocorrência de reações de hidratação e hidrólise. As reações de hidratação possuem a seguinte forma expressa pela Equação 1:



Já as reações de hidrólise, nas quais ocorre a quebra das ligações OH e liberação de íons hidrônios (que tornam a solução ácida) possuem a forma expressa pela Equação 2:



Atualmente, o termo “metal pesado” é também utilizado para descrever compostos inorgânicos classificados como tóxicos. Os principais compostos normalmente estudados são o mercúrio, chumbo, cádmio, cobre, níquel e cobalto. Pela relevância do tema e da aplicação da adsorção, estudos recentes envolvem a descontaminação de outros metais pesados como o zinco e também metais preciosos como a prata, o ouro e a platina.

2.2 Efluentes contaminados com prata

A prata, representada pelo símbolo Ag, é um elemento químico presente na tabela periódica na série dos metais de transição que, a temperatura ambiente, se encontra no

estado sólido. Este metal é classificado como nobre e possui coloração branca e aspecto brilhante, dureza intermediária entre o cobre e o ouro e alta condutividade, sendo o melhor metal condutor do calor e eletricidade. Normalmente, este composto se encontra no estado de oxidação +1 e raramente é encontrado no estado +2, sendo que um estado de oxidação mais elevado é bem raro. Os compostos de prata mais comumente encontrados em água são o nitrato de prata (AgNO_3) e cloreto de prata (AgCl) (WHO, 1996; OHLWEILER, 1971). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades importantes deste metal.

Tabela 1. Propriedades numéricas da prata (OHLWEILER, 1971)

Propriedades	
Número atômico	47
Massa molar	$107,87 \text{ g.mol}^{-1}$
Densidade do sólido a 20 °C	$10,5 \text{ g.cm}^{-3}$
Ponto de Fusão	$960,5 \text{ °C}$
Ponto de Ebulição	1980 °C
Raio iônico	$1,13 \text{ Å}$

A prata é considerada um dos metais tóxicos mais importantes encontrado na natureza, seja em sua forma pura como associado ao ouro e outros minerais (BURD, 2011). Esse metal possui grande destaque tanto pelo seu valor econômico quanto pela sua alta condutividade térmica e elétrica, maleabilidade e ductibilidade (NORDBERG e GERHARDSSON, 1988). Entre as diversas atividades industriais em que esse material é utilizado, destacam-se a produção de filmes fotográficos e dispositivos eletrônicos. A prata também é reconhecida como uma substância com propriedades antibactericidas que garantem sua utilização como agente desinfetante (HILL e PILLSBURY, 1939). Este uso é explicado devido à possível interferência do composto nas atividades enzimáticas relacionadas à respiração e à possível ligação ao DNA das bactérias (LANDEEN, et al., 1989). A Tabela 2 citada por Drake e Hazelwood (2005) apresenta várias utilizações da prata e de seus compostos.

Tabela 2. Principais usos da prata e seus compostos.

Compostos de prata	Ligas metálicas com prata
Fotografia	Produção de joias e bijuterias
Bateria	Talheres
Bactericida	Componentes eletrônicos
Catálise	Dissipadores de calor
Medicamentos	Soldas
Lubrificante	Supercondutores
Revestimento de janelas	Bactericida
Produção de espelhos	Amálgama dentária
Preservação de plantas	Moedas e medalhas
Galvanoplastia	
Sanitização de piscinas, água e cosméticos	

Os compostos de prata solúveis são, normalmente, mais agressivos para a saúde humana por terem uma maior facilidade de absorção pelo corpo (ROSENMAN et al. 1987). Alguns sintomas relacionados à exposição à prata são: redução da pressão sanguínea, diarreia, irritação estomacal e problemas respiratórios. Caso a exposição seja prolongada, alguns sintomas crônicos possíveis são a degeneração de fígado e rins, mudanças nas células sanguíneas e possível acúmulo nos músculos e no cérebro (VENUGOPAL e LUCKEY, 1978). Além disso, a inalação ou ingestão de prata pode causar argiria, uma doença em que ocorre a pigmentação da pele ou dos olhos para uma coloração azulada ou acinzentada (FUNG e BOWEN, 1996; NORDBERG e GERHARDSSON, 1988).

Pode-se notar, então, que a liberação de efluentes com uma quantidade significativa de prata pode causar diversos efeitos na saúde humana, especialmente pela facilidade de incorporação dessa substância pelos organismos vivos. Dessa forma, instituições e órgãos envolvidos estabelecem limites para o despejo de efluentes contaminados com esse metal. No âmbito internacional, a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) determinam como limite a concentração de 0,1 mg/L de prata total para a água a ser consumida (HOSOBA et al.,

2009). No caso do Brasil, o CONAMA estabelece através da Resolução nº 430 de 2011 a mesma concentração de prata total no lançamento de efluentes.

2.3 Métodos para a remoção de metais tóxicos

Como observado e citado anteriormente, a contaminação de efluentes por metais é um problema frequente e, por esse motivo, diversas pesquisas surgem na área para avaliar os métodos mais adequados considerando custo e eficiência. Vários processos podem ser utilizados para a remoção de metais pesados, entre eles:

- Osmose inversa: Este é um processo baseado na utilização de uma membrana semipermeável utilizado para a remoção de diversos tipos de moléculas e íons em solução. A pressão aplicada neste processo deve superar a pressão osmótica dos componentes. Este método normalmente é eficiente, porém seu custo de operação é elevado (ROCCA, 1993). Liu et al. (2008) comparou membranas de osmose inversa diferentes para tratar efluente contaminado com metais tóxicos gerados em indústria de metalurgia.

- Extração por solventes: A extração por solventes é baseada no uso de um solvente não aquoso que, em contato com a solução, gera a transferência de um ou mais solutos para a outra fase. Esta técnica apresenta aplicações bastante amplas, como para a indústria metalúrgica, farmacêutica e para separação de combustíveis (KISLIK, 2011). Como exemplo, a extração por solventes foi estudada por Innocenzi e Veglio (2012) para separar níquel de manganês e zinco no tratamento do resíduo de lixiviação de baterias usadas.

- Precipitação química: A precipitação química é um método bastante utilizado para a remoção de metais, principalmente pelo fato de seu custo não ser elevado. Ele é baseado na curva de metais (pH vs. solubilidade), a fim de que ocorra a precipitação do metal desejado e esse possa ser eliminado facilmente. Uma das desvantagens do processo é a possibilidade de precipitação de outros tipos de metais. Além disso, nesse método ocorre a formação de outros resíduos (que podem ser chamados de lama química) que, ao serem tratados, elevam bastante o custo dessa aplicação (VOLESKY et al., 2001). Este método foi utilizado por Meunier et al. (2006)

para a remoção de diversos metais (cádmio, cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco) presentes em lixiviados com o uso de hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio.

- **Eletrodiálise:** Este método separa os componentes iônicos de uma solução através do uso de uma membrana de seletividade iônica e da aplicação de um potencial elétrico que garante a separação dos cátions e ânions. Este processo pode ser feito tanto em batelada quando em regime contínuo. Assim, como os outros métodos, o seu custo é elevado tanto para instalação e operação quanto para a limpeza das membranas (ROCCA, 1993). A eletrodiálise foi utilizada por Benvenuti et al. (2014) para extrair níquel e seus sais de efluentes gerados por processo de galvanoplastia.

- **Ultrafiltração:** Este processo é parecido com a osmose inversa com a diferença que este opera a pressões baixas. O custo da ultrafiltração também é alto (ROCCA, 1993). A ultrafiltração é um método também estudado para a remoção de metais como é o caso do estudo de Ennigrou et al. (2014) para o tratamento de soluções contaminadas com cobre e zinco.

- **Troca iônica:** É um processo de separação baseado na troca de íons de uma solução com íons presentes em sólidos chamados “trocadores de íons”, que normalmente são resinas. Geralmente, essas resinas constituem leitos no qual o processo é operado. O custo desse método normalmente é alto e nem sempre este é efetivo devido à seletividade das resinas (ROCCA, 1993). Esse método vem sendo estudado recentemente, como, por exemplo, por Pal e Banat (2014), que estudaram a remoção de metais pesados em gás natural através do uso de resinas de troca iônica feitas por quitosana.

Apesar de esses métodos serem frequentemente estudados, a adsorção ganha destaque como tratamento primário, principalmente quando se trata da remoção de metais pesados na fonte, já que nessa etapa a quantidade de efluente é bastante elevada. Além disso, esse método apresenta alta eficiência e vantagens econômicas (VOLESKY, 2001). Dessa forma, diversos estudos vêm sendo realizados para investigar os processos de adsorção e a aplicação de adsorventes alternativos nesta técnica. As argilas se destacam na adsorção de metais pesados, por exemplo, para a descontaminação de efluentes contaminados com cobalto, cádmio e mercúrio (ANIRUDHAN et al., 2012). O uso de bioadsorventes também é crescente, podendo ser utilizado para remoção de cromo em soluções (LIMA et al., 2011).

2.4 O processo de adsorção

2.4.1 Considerações gerais sobre a adsorção

A adsorção é um processo de separação amplamente estudado e utilizado no qual um ou mais componentes específicos (adsorbato) de uma fase líquida ou gasosa são transferidos para a superfície de um sólido (adsorvente) após a interação entre essas fases. Este processo está representado pela Figura 1. A diferença de concentração da fase fluida e do adsorbato é o principal fator que gera o deslocamento desses componentes (RUTHVEN, 1984). A adsorção pode ser utilizada para diversos objetivos, como, por exemplo, para a remoção de impurezas em gases industriais, desumidificação do ar, remoção da umidade dissolvida na gasolina e tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos, metais e corantes (TREYBAL, 1981).

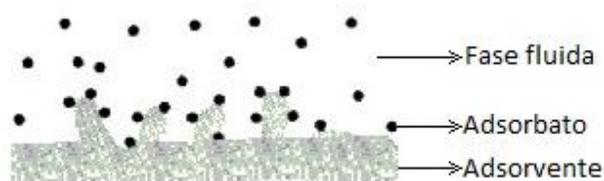


Figura 1. Esquema representativo do processo de adsorção.

O termo “sorção” descreve qualquer tipo de captura de uma substância envolvendo superfícies externas de sólidos e líquidos assim como de superfícies internas de sólidos e líquidos porosos. A sorção pode ser classificada em três tipos (RUTHVEN, 1984):

- Sorção física: Essa interação ocorre por atrações intermoleculares sem troca de elétrons. O adsorbato é preso na superfície por forças de van der Waals relativamente fracas, o que faz que diversas camadas possam ser formadas. O calor de adsorção na fisissorção é baixo e por isso esse tipo de adsorção é estável apenas em temperaturas abaixo de 150 °C.
- Sorção química: Essa interação envolve troca de elétrons entre sítios específicos da superfície e moléculas do soluto e, assim, são formadas ligações químicas. Esse tipo de adsorção é muito mais forte e estável do que a fisissorção e por esse

motivo pode ocorrer em temperaturas altas. Normalmente, apenas uma camada é adsorvida, ao contrário da sorção física.

- Sorção eletrostática (troca de íons): Tipo de adsorção baseada nas atrações de Coulomb entre íons.

A Tabela 3 apresenta as principais características da quimissorção e fisissorção. É importante ressaltar que, apesar das características distintas entre esses dois tipos de adsorção, existem diversos casos intermediários (RUTHVEN, 1984).

Tabela 3. Características e comparação entre adsorção química e física (RUTHVEN, 1984).

Parâmetros	Quimissorção	Fisissorção
Faixa de temperatura de adsorção	Teoricamente é ilimitada, mas pode depender com a molécula a ser adsorvida	Próxima ou abaixo do ponto de condensação do gás
Entalpia de adsorção	É relacionada com a força da ligação química, normalmente 40-800kJ/mol	Relacionada a fatores como massa molecular e polaridade, mas normalmente com valores entre 5 e 40 kJ/mol
Natureza da adsorção	Frequentemente dissociativa e pode ser irreversível	Não dissociativa e reversível
Saturação	Apenas uma camada é adsorvida	É possível a formação de várias camadas
Cinética da adsorção	Muito variável	Rápida

2.4.2 Adsorventes mais utilizados

A escolha dos adsorventes é, normalmente, a primeira etapa quando se deseja realizar algum projeto de adsorção, pois estes determinam a efetividade e eficiência do

processo em questão. Normalmente, os sólidos são utilizados em sua forma granular, como uma extensa variação de diâmetro de 50 μm a 12 mm (TREYBAL, 1981). Os sólidos porosos possuem características que os tornam muito adequados para a sua utilização como adsorventes, sendo estas conhecidas desde o século XVIII. Apesar disso, a aplicação desses adsorventes na indústria química não é tão antiga (RUTHVEN, 1984).

Para que o adsorvente escolhido seja efetivo, é necessário avaliar sua capacidade, seu tempo de vida e o tamanho dos poros. Além disso, cada aplicação requer propriedades específicas. Por exemplo, se o adsorvente é utilizado para um sistema em coluna, é necessário que este seja resistente à queda de pressão e que não seja carregado pelo fluxo de efluente. (TREYBAL, 1981). Outra característica importante do adsorvente é a seletividade que depende tanto da cinética quanto do modelo de equilíbrio. Para avaliar a seletividade, é feito o cálculo do fator de separação, dado pela Equação 3 (RUTHVEN, 1984).

$$\alpha_{AB} = \frac{X_A/X_B}{Y_A/Y_B} \quad (3)$$

Sendo X_A é a fração molar do componente A na fase adsorvida e Y_A é a fração molar na fase gasosa ou líquida, ambas em equilíbrio.

Ao se trabalhar com adsorventes porosos, a distribuição de tamanho de poros é uma propriedade importante para ser analisada, para que se possa avaliar a acessibilidade desses poros pelas moléculas. Desta maneira, os poros são classificados de acordo com o seu tamanho (IUPAC, 1982):

- 1) Macroporos: Poros com diâmetros maiores que 50nm;
- 2) Mesoporos: Poros com diâmetros entre 2 e 50 nm;
- 3) Microporos: Poros com diâmetros menores que 2 nm.

Uma das maneiras de avaliar características referentes à porosidade do material adsorvente é através do uso da técnica de fisissorção de Nitrogênio. Nesta técnica, são obtidas isotermas de adsorção e dessorção dispostas em gráficos da quantidade adsorvida versus a pressão relativa P/P_0 . A maior parte das isotermas de fisissorção que podem ser obtidas está representada na Figura 2.

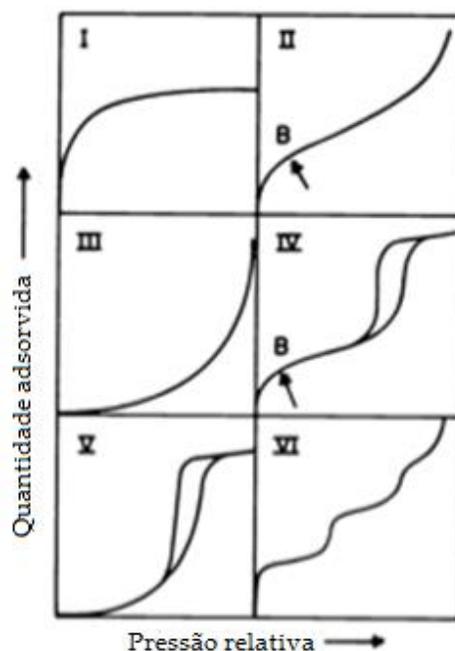


Figura 2. Tipos de isoterma de fisissorção (IUPAC, 1982).

A isoterma do Tipo I revela sólidos microporosos com superfície externa relativamente pequena (como carvão ativado, zeólitas e outros). Já a isoterma do Tipo II é obtida normalmente para adsorventes não porosos ou macroporosos. A isoterma do Tipo III é raramente obtida e revela casos em que as interações adsorbato-adsorbato são bastante importantes. Na isoterma Tipo IV (na qual se observa histerese) são encontradas para vários adsorventes industriais mesoporosos. A isoterma V, assim como a III, também é incomum, porém as interações adsorbato-adsorbato são fracas. Por último, a isoterma VI apresenta degraus que dependem do sistema e da temperatura representando adsorção em multicamada em uma superfície uniforme não porosa (IUPAC, 1982).

Os principais adsorventes estudados e utilizados industrialmente são os seguintes (RUTHVEN, 1984):

- Sílica gel: A sílica gel é normalmente produzida pela reação de silicato de sódio com ácido sulfúrico com a fórmula química $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A sua síntese é feita de tal forma que a sílica tenha uma estrutura porosa que garanta as suas aplicações. O tamanho dos seus microporos vai depender do pH e dos outros componentes da solução.

- Carvão ativado: O carvão ativado é normalmente produzido pela queima de carbono e por sua ativação a altas temperaturas (700-1100 °C) com vapor ou dióxido de carbono. No processo de ativação, ocorre a eliminação dos produtos formados durante a pirólise, tornando o material poroso. O carvão ativado é composto por microcristalinidades de grafite e o espaço entre eles forma os microporos, que possuem o seu tamanho variado pelo processo de ativação e condições da pirólise. Sua superfície é geralmente hidrofóbica e organofílica, fazendo com que seu uso seja principalmente em indústrias de açúcar, purificação de água e ar, entre outros.
- Alumina ativada: Essa forma de alumina é um tipo de óxido de alumínio normalmente produzido através da bauxita. A sua superfície é, em sua maior parte, polar e possui características ácidas e básicas.
- Zeólitas: As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e porosos constituídos por unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 e átomos de oxigênio. A principal diferença entre as zeólitas dos outros adsorventes é que a sua estrutura é uniforme, o que faz com que não tenha uma distribuição do tamanho dos poros como os outros. Existem diversos tipos de zeólitas conhecidas, de acordo com a estrutura de cada uma.
- Argilominerais: As argilas possuem algumas semelhanças em relação às zeólitas por também serem aluminossilicatos. A grande diferença é que as argilas possuem uma estrutura heterogênea, pois, além de serem formadas por estruturas tetraédricas e octaédricas de sílica e alumina, são compostas também por minerais. A estrutura química da argila bentoníticas está representada na Figura 3. Devido à presença desses minerais e de íons, as argilas muitas vezes realizam troca iônica. Alguns tipos de argilas mais comumente encontradas são as vermiculitas, sepiolitas, bentonitas e esmectitas.

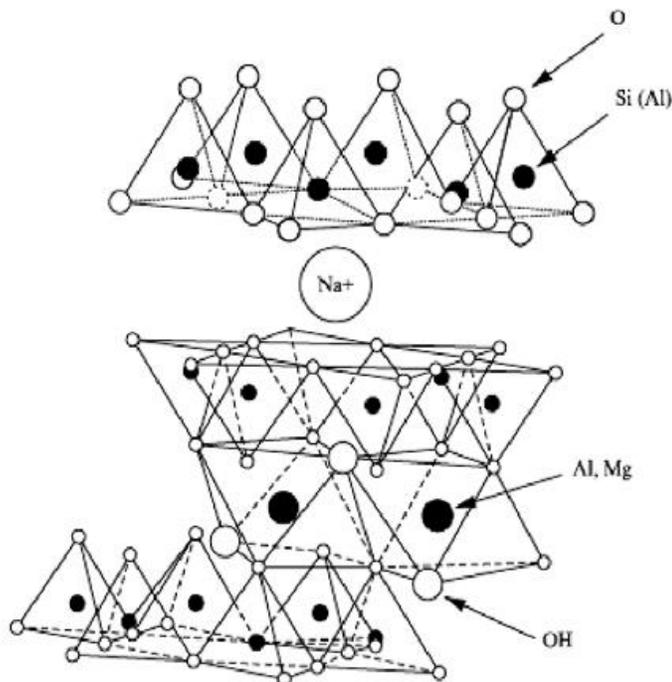


Figura 3. Estrutura química da argila bentonítica (Costa Filho et al., 2005).

- Bioadsorventes: Bioadsorventes são biomoléculas que possuem a propriedade de captar e concentrar solutos específicos presentes em solução através de interações químicas e/ou físicas, como os outros adsorventes já citados. Como exemplo, podem-se citar algas, folhas, macrófitas, resíduos agrícolas e macromoléculas como quitosana e alginato. Para que estas ligações ocorram, é necessária a presença de grupos funcionais (como hidroxilas, sulfatos, ácidos carboxílicos, aminas, entre outros) nos bioadsorventes (VOLESKI, 2007; BEOLCHINI et al., 2003). Por mais que possa ser utilizada biomassa tanto viva quanto morta, a biomassa morta é utilizada mais frequentemente. Isso ocorre devido à dificuldade de manter os microrganismos vivos durante o processo, incluindo a manutenção das condições ótimas para a sobrevivência da biomassa. Por outro lado, a utilização de massa morta também tem algumas desvantagens como a perda deste bioadsorvente após o processo de regeneração da coluna e a dificuldade na separação desta biomassa (AKSU e GONEN, 2003).

2.4.3 As argilas e seu potencial uso como adsorvente

As argilas são materiais encontrados naturalmente no solo, formados quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Em sua estrutura, também são encontrados água e muitas vezes metais alcalinos e alcalino-terrosos. São materiais de granulacão fina, textura terrosa e que normalmente apresentam plasticidade, ou seja, capacidade de deformação ao se aplicar uma tensão sobre o material. As argilas possuem grande importância na agricultura, em prospecções geológicas e em atividades industriais como metalurgia e cerâmica (SOUZA SANTOS, 1975).

As argilas são constituídas de argilominerais, que são silicatos de alumínio hidratados que podem conter outros elementos em sua estrutura como magnésio, ferro, cálcio, potássio, entre outros. Estes silicatos hidratados estão dispostos em redes cristalinas e camadas ou lamelas tetraédricas de SiO_4 . As argilas podem conter também impurezas, componentes orgânicos e outros minerais como calcita, quartzo, aluminita, pirita e outros. Devido à sua constituição, as argilas possuem capacidade de troca de cátions, característica importante a ser considerada para a utilização deste material como adsorvente (MACKENZIE, 1959).

A caracterização de argilas é uma etapa importante para a avaliação do uso desta em determinado processo. Ao caracterizar uma argila, algumas propriedades importantes devem ser avaliadas como (KELLER, 1949):

- Textura: Esse termo envolve a distribuição granulométrica das partículas, assim como sua forma, sua orientação e a força que as unem;
- Composição de minerais: Abrange tanto a composição química das argilas como sua coloração e identificação dos componentes cristalinos e não-cristalinos;
- Capacidade de troca de cátions;
- Propriedades micrométricas: pode-se citar, entre elas, a distribuição granulométrica, a área específica, a porosidade e a forma do material;
- Propriedades físico mecânicas em função da temperatura: envolve estabilidade térmica, efeitos de secagem e queima, entre outros.

A classificação dos argilominerais é baseada em algumas propriedades estruturais: a distância interplanar basal, ou seja, a distância entre as camadas que compõe a estrutura

lamelar da argila; a substituição da camada octaédrica da cela unitária (verifica-se a ocupação das posições na camada octaédrica da metade da célula unitária); na possível expansão das camadas basais com a adição de moléculas polares; por último, no tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. Por meio dessas propriedades, as argilas são, então, classificadas nos grupos das caulinitas (ou cánditas), montmorilonitas (ou esmectitas), vermiculitas, micas hidratadas, cloritas e grupo de argilominerais de camadas mistas (SOUZA SANTOS, 1975).

As argilas possuem diversas propriedades importantes que aumentam o seu potencial como adsorvente. Entre elas, pode-se citar sua grande área superficial específica e estabilidade física e química importantes para o processo de adsorção (CHEN et al., 2008). Além disso, o custo desse material comparado com outros adsorventes comumente estudados (como carvão ativado, zeólitas e resinas) é normalmente inferior (VIEIRA et al., 2010a). A Tabela 4 apresenta algumas propriedades importantes dos adsorventes mais utilizados industrialmente para comparação com argila bentoníticas. Através desta Tabela, pode-se observar que este tipo de argila apresenta em média uma área superficial bastante elevada, sendo que esta é inferior apenas à área do carvão ativado. Em relação ao preço, pode-se verificar que este é bastante inferior ao preço estimado para os outros adsorventes, revelando, assim, os benefícios econômicos do uso deste adsorvente alternativo.

Tabela 4. Propriedades físicas e preços estimados dos adsorventes mais comuns (DNPM, 2013; PAIVA et al., 2007; PERRY e GREEN, 1999).

Adsorvente	Porosidade ϵ_p (%)	Área superficial (m^2/g)	Preço comercial (U\$/ton)
Carvão ativado	35-85	300-1500	500-2000
Aluminas	30-57	200	1360-1450
Zeólitas (3A, 4A, 5A, 13X)	30-38	600-700	1750-1850
Argilas bentoníticas	-	~800	12,10 <i>in natura</i> ; 181,70 ativada

Recentemente, diversos tipos de argilas vêm sendo utilizados para serem utilizadas no processo de adsorção como diatominas, sepiolitas, montmorilonita, ilitas e

bentonitas (ANIRUDHAN et al., 2012). Akgül et al. (2006) utilizaram clinoptilolita para a remoção de prata em solução. Bedin et al. (2013) estudaram a adsorção de tolueno por argila esmectita denominada Fluidgel e Galindo et al. (2013) empregaram a mesma argila, embora tratada química e termicamente, para a adsorção de metais tóxicos (Pb e Cd). Padilla-Ortega et al. (2013) verificaram a adsorção bicomponente de cádmio e níquel por bentonitas e sepiolitas. Além disso, outros minerais com estrutura semelhante à argila são também investigados como a vermiculita expandida, mineral constituído por silicatos hidratados de alumínio e magnésio (NISHIKAWA et al., 2012; EL-BAYAA et al., 2009).

2.4.4 Regeneração de adsorventes

Para que um processo de adsorção ocorra de maneira eficaz e viável economicamente, a etapa de regeneração é necessária. Essa etapa consiste em renovar o adsorvente utilizado, fazendo com que sua capacidade de adsorção retorne ao valor inicial e que, caso seja interessante, produtos valorizados e adsorvidos sejam recuperados (SUZUKI, 1990).

Para que a etapa de regeneração atinja os seus objetivos, é importante analisar os custos e a eficiência desse processo e escolher o método mais adequado para isso. Os métodos mais utilizados para esse objetivo são os seguintes (SUZUKI, 1990):

- 1) Dessorção por vapor inerte ou vapor a baixas pressões;
- 2) Dessorção a altas temperaturas (baseado na análise da isoterma de adsorção);
- 3) Dessorção com o uso de reagente químico (para que ocorra mudança das interações entre o adsorvente e o adsorbato);
- 4) Dessorção através do uso de solventes potentes;
- 5) Remoção dos adsorbatos por decomposição térmica ou bioquímica.

Os dois primeiros métodos são normalmente utilizados para adsorção na fase gasosa, apesar do segundo ser utilizado, em alguns casos favoráveis, para a adsorção na fase líquida. Como pode ser visto pela Figura 4, a dessorção através do método 1 apresenta a mesma isoterma que a adsorção, podendo, assim, ser analisada pelas mesmas equações. No caso do método 2 (a altas temperaturas) o mesmo acontece, exceto o fato da relação de equilíbrio ser diferente.

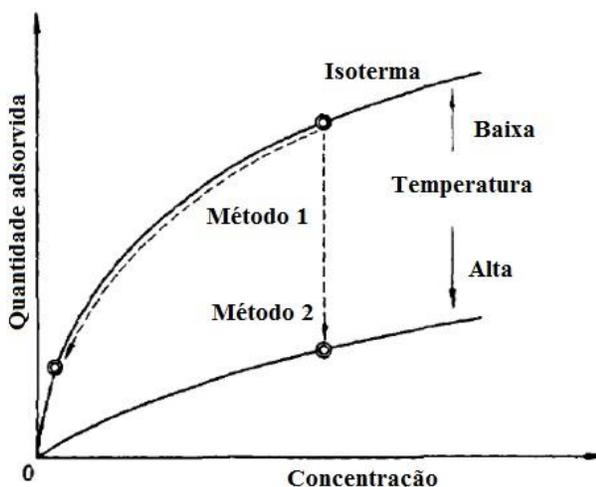


Figura 4. Esquemas conceituais de métodos de dessorção (SUZUKI, 1990).

Os métodos 3 e 4 são aplicados quando a adsorção está em fase líquida e quando é desejada a recuperação do soluto. Desta maneira, esses métodos são os mais adequados para a dessorção de metais presentes em efluentes líquidos, que é o caso deste estudo. Ao contrário desses, o método 5 é utilizado quando não se deseja a recuperação já que os adsorbatos são decompostos termicamente. O método de decomposição é bastante realizado quando os componentes adsorvidos não são conhecidos.

2.5 Avaliação do processo de adsorção

2.5.1 Cinética do processo e modelos cinéticos

O estudo da cinética do processo de adsorção é uma das etapas importantes para que se possa avaliar o processo de adsorção de determinado soluto. Este estudo envolve a análise da velocidade em que o soluto é adsorvido pelo adsorvente, revelando, dessa forma, características importantes do processo. A cinética de adsorção depende das condições do sistema (como temperatura, pH e outros), assim como da interação adsorbato-adsorvente. Dois parâmetros bastante importantes a serem determinados na adsorção são o seu mecanismo e a taxa de adsorção do soluto que determina o tempo de residência necessário para que o processo se complete inteiramente (HO, 2004). Além disso, o estudo cinético também pode trazer informações em relação ao sistema a ser

utilizado, ou seja, este estudo pode servir de base para a determinação do desempenho deste processo em leito fixo ou em outra disposição dinâmica (QIU, 2009).

Ao se estabelecer um modelo cinético, deve-se saber qual fator é determinante na taxa da reação. A taxa de reação da adsorção física na superfície é geralmente alta, então quando se trata de um catalisador ou adsorvente poroso, a taxa é controlada principalmente pela resistência à transferência de massa e calor. Dependendo do tipo de mecanismo envolvido no processo de adsorção, o modelo cinético pode ser classificado em diferentes grupos, apresentados pelas equações 4 a 20 (RUTHVEN, 1984).

2.5.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem é aplicado quando a resistência à transferência de massa ocorre predominantemente no sólido. Nesse caso, a taxa de remoção dos íons metálicos da solução é dada por (LAGERGREN, 1898):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (4)$$

Sendo:

q_e : quantidade adsorvida na fase sólida em equilíbrio (mmol.g^{-1});

q : quantidade adsorvida na fase sólida em determinado instante de tempo t (mmol.g^{-1});

t : tempo (min);

k_1 : constante cinética de primeira ordem (min^{-1}).

Sabendo que no tempo inicial não há concentração de íons no sólido e resolvendo a equação pelo método de separação de variáveis, obtém-se então a equação do modelo apresentada pela Equação 5 (LAGERGREN, 1898).

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (5)$$

Que pode ser reescrita como:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

Apesar de esta Equação ser utilizada na maior parte dos estudos cinéticos, muitas vezes ela não se ajusta adequadamente aos dados experimentais, pois o parâmetro k_1 não representa o número de sítios de adsorção disponíveis (HO e MCKAY, 1998).

2.5.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

Já o modelo cinético de pseudossegunda ordem é utilizado quando o sistema em estudo segue um modelo de forças impulsoras não lineares. Nesse caso, a taxa de remoção é dada pela Equação 7 (HO e McKAY, 1998):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2(q_e - q)^2 \quad (7)$$

Sendo:

k_2 : constante cinética de segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Resolvendo a equação 7 obtém-se a expressão dada pela equação 8:

$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2 \cdot q_e \cdot t}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (8)$$

2.5.1.3 Modelo de Difusão intrapartícula

Existe ainda o caso em que a etapa que controla o processo de adsorção é a difusão dentro da partícula do sólido adsorvente, ou seja, o processo de difusão intrapartícula é bastante lento. Nesse caso, o processo de difusão superficial é considerado instantâneo e a concentração do íon pode ser encontrada a partir da expressão dada pela Equação 9 (WEBER e MORRIS, 1963):

$$q = k_i \cdot (t)^{1/2} \quad (9)$$

Sendo:

k_i : constante de difusão intrapartícula ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$);

t: tempo (min).

Através da Equação 9, observa-se que ao plotar um gráfico de q versus $t^{1/2}$, obtem-se uma reta com inclinação igual a k_i . É possível também que a plotagem apresente uma mutilinearidade, o que indica a presença de duas ou mais etapas limitantes do processo (CHEN et al., 2003). Primeiramente, ocorre a adsorção na superfície externa do sólido e posteriormente, ocorre a difusão no interior da partícula, sendo esta a etapa limitante. Quando isso ocorre, tem-se um desvio da reta encontrada pelo gráfico de q versus $t^{1/2}$, mostrado pela equação 10.

$$q = k_i(t)^{1/2} + c \quad (10)$$

O valor de c indica uma aproximação da camada limite em mmol.g^{-1} e assim, quanto maior este valor, maior sua importância no processo. Ainda é possível ter uma terceira etapa no processo, sendo este o estágio de equilíbrio final, onde ocorre uma diminuição da difusão dentro da partícula.

2.5.1.4 Modelo de Boyd

O modelo dado por Boyd et al. (1947) apresenta uma boa estimativa para o coeficiente de difusão efetiva. Neste modelo, tem-se:

$$F = 1 - (6/\pi^2) \exp(-Bt) \quad (11)$$

$$F = q/q_e \quad (12)$$

Sendo:

F: fração do soluto adsorvido no instante t ;

Bt: parâmetro da função F;

q: quantidade de prata adsorvida no instante t (mmol.g^{-1});

q_e : quantidade de prata adsorvida em tempo infinito (mmol.g^{-1}).

A Equação 11 pode ser reescrita como:

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (13)$$

Pode-se, através dessa Equação, calcular valores do parâmetro Bt para diferentes instantes t . Ao plotar o gráfico Bt *versus* tempo, a linearidade da curva obtida indica qual etapa é limitante do processo, se é o transporte externo ou a difusão intrapartícula. Neste caso, se os dados apresentarem linearidade e passarem pela origem, a etapa determinante é de difusão intrapartícula. Caso os dados não passem pela origem, o processo é controlado pelo transporte externo (SARKAR et al, 2003).

Com os coeficientes angulares α obtidos por esse gráfico, Gupta e Ali (2001) propuseram uma relação para o cálculo do coeficiente de difusão eficaz D_i , dado em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, mostrado na Equação 14:

$$\alpha = \pi^2 D_i / r^2 \quad (14)$$

Sendo r o raio médio da partícula, assumindo a esfericidade desta.

2.5.1.5 Modelo de transferência de massa em filme externo

O modelo de transferência de massa em filme externo assume que a transferência de massa entre a solução e o filme formado na superfície do sólido adsorvente é determinante para a cinética do processo. O soluto é adsorvido até ser atingido o equilíbrio com o filme líquido formado na superfície do adsorvente. Essa concentração de equilíbrio no filme externo varia com o tempo (SILVA, 2013). Para o desenvolvimento do modelo, algumas hipóteses foram tomadas: a superfície do adsorvente é considerada uniforme; a concentração do soluto é distribuída de maneira homogênea; a difusão intrapartícula é desprezada devido o fato da adsorção acontecer na superfície; o equilíbrio entre o soluto e a interface é estabelecido rapidamente; o volume do sistema permanece constante (PURANIK et al., 1999).

Para o desenvolvimento das equações, considera-se um sistema em batelada com concentração C_0 , volume constante V e massa de adsorvente constante m . O balanço de massa total do sistema e o modelo convectivo que descreve a transferência de massa entre a solução e o filme adjacente podem ser escritos conforme as equações 15 e 16, respectivamente:

$$q(t) = [C_0 - C(t)] \cdot \frac{V}{m} \quad (15)$$

$$\frac{dC}{dt} = -K_{TM} \cdot [C(t) - C_I(t)] \quad (16)$$

Sendo:

C : concentração do adsorbato na solução (mmol.L^{-1});

C_I : concentração do adsorbato no filme adjacente à superfície (mmol.L^{-1});

K_{TM} : coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1});

t : tempo (min).

Derivando a equação 15 e substituindo na equação 16, tem-se um modelo que descreve a variação da quantidade de massa adsorvida com o coeficiente de transferência de massa, representado pela equação 17:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{V}{m} \cdot K_{TM} \cdot [C(t) - C_I(t)] \quad (17)$$

A diferenciação do modelo de Langmuir (Equação 18) que descreve isotermas de adsorção pode ser utilizado para descrever a variação da massa adsorvida com o tempo representado pela Equação 19.

$$q(t) = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_1(t)}{1 + K_L \cdot C_1(t)} \quad (18)$$

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{q_m \cdot K_L}{(1 + K_L \cdot C_1)^2} \cdot \frac{dC_1(t)}{dt} \quad (19)$$

O modelo diferencial que descreve, então, a cinética do processo pela transferência de massa em filme externo é dado pela substituição da equação 19 na equação 17. O modelo é, então, dado pela equação 20:

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = \frac{V \cdot K_{TM}}{m \cdot q_m \cdot K_L} \cdot [1 + K_L \cdot C_1(t)]^2 \cdot [C(t) - C_1(t)] \quad (20)$$

Dessa forma, o perfil de variação da quantidade adsorvida é dado pela resolução das equações 17 e 20, considerando como condições de contorno que a concentração do soluto no tempo zero é C_0 e que a concentração C_1 no tempo zero é nula.

2.5.2 Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio

Quando um sólido está exposto a uma fase fluida, as moléculas de soluto entram em contato com o adsorvente e uma parte dessas é adsorvida e outra retorna para o fluido, sendo este último o processo de dessorção. Inicialmente, a taxa de adsorção é maior já que os sítios do adsorvente ainda estão vazios. Entretanto, essa taxa decai com o tempo devido ao preenchimento desses sítios pelas moléculas de adsorbato ao mesmo tempo que a taxa de dessorção aumenta. Com o passar do tempo, um equilíbrio é atingido entre os processos de adsorção e dessorção, fazendo com que o número de moléculas transferidas para o sólido é o mesmo que o número de moléculas eliminadas da superfície (BANSAL e GOYAL, 2005).

Como a quantidade adsorvida de soluto depende da pressão e da temperatura do meio, o equilíbrio de adsorção de um determinado sistema adsorbato-adsorvente é normalmente representado por uma isoterma de adsorção em uma temperatura constante. Estas isotermas possuem a principal função de apresentar a distribuição de equilíbrio de um soluto entre as duas fases envolvidas no processo. Assim, essas curvas são obtidas através da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na

solução de equilíbrio. Além disso, as isotermas contribuem para a determinação de outras informações referentes ao processo, como o volume e distribuição de poros do adsorvente e a magnitude da entalpia de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005; FALONE e VIEIRA, 2004).

Essas isotermas de equilíbrio podem possuir diferentes formas de acordo com o sistema e com o adsorbato. A Figura 5 apresenta os principais comportamentos possíveis. Pode-se observar que a isoterma favorável indica uma capacidade de remoção relativamente alta mesmo quando a concentração de adsorbato é baixa. Esse comportamento é oposto para as isotermas não favoráveis, pois é necessária uma alta concentração de adsorbato para que a remoção seja suficiente. A isoterma linear indica que, neste caso, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração do equilíbrio e esta capacidade é crescente ao longo do tempo. Existe também o caso de isotermas irreversíveis, quando a adsorção não depende da concentração do soluto. Este é um caso limite das isotermas favoráveis (McCABE et al., 2000).

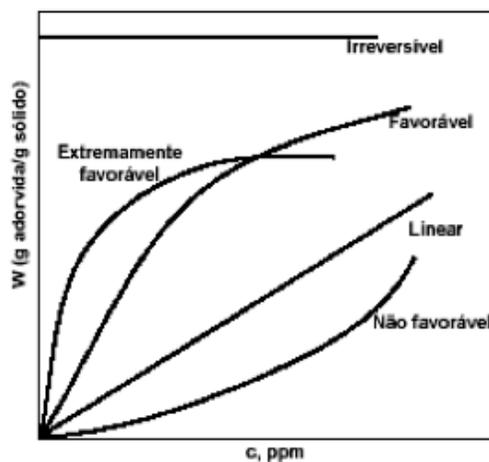


Figura 5. Tipos de isotermas (McCABE et al., 2000).

Brunauer et al. (1940) também propuseram as isotermas de adsorção física em cinco classificações diferentes, que podem ser observadas pela Figura 6. As isotermas do tipo I geralmente descrevem a adsorção com o uso de um adsorvente composto por microporos, no qual o diâmetro do poro não difere muito do tamanho da molécula de adsorbato. Pode-se visualizar este fato pelo limite da isoterma, indicando a saturação do adsorvente pelo preenchimento dos poros. As isotermas do tipo II e III ocorrem

normalmente com adsorventes com uma ampla faixa de tamanho de poros. Nestes processos, ocorre uma transição da adsorção em monocamada para adsorção multicamada para depois condensação capilar. Já nas isotermas do tipo IV, é observada a formação de duas camadas superficiais muito mais extensas que o diâmetro molecular do soluto. Por último, a isoterma V apresenta um sistema em que as atrações intermoleculares são elevadas.

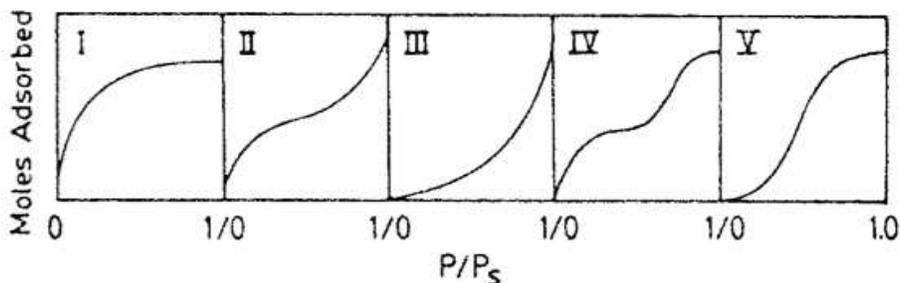


Figura 6. Classificação de Brunauer para isotermas (BRUNAUER et al., 1940).

Os modelos de equilíbrio são equações matemáticas que buscam descrever o comportamento dos adsorbatos durante o processo de adsorção. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich têm se mostrado eficientes em pesquisas que envolvem a adsorção de metais pesados presentes em soluções aquosas.

2.5.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) assume como hipóteses a adsorção em monocamadas, a uniformidade da adsorção (ou seja, os sítios são energeticamente equivalentes e cada sítio adsorve apenas uma molécula) e que a adsorção de uma espécie num sítio desocupado independe dos sítios vizinhos ocupados (RUTHVEN, 1984).

Assim, a isoterma de Langmuir é representada pela Equação 21:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (21)$$

No qual:

C_e : concentração do íon metálico em equilíbrio na fase líquida (mmol.L^{-1});

q_e : concentração do íon metálico na fase sólida em equilíbrio (mmol.g^{-1});

q_{\max} : coeficiente de Langmuir que representa a quantidade máxima de metal removida pelo adsorvente (mmol.g^{-1});

K_L : coeficiente de Langmuir que representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção (L.mmol^{-1}).

Este modelo pode ser utilizado também na forma linearizada para facilitar os cálculos de alguns parâmetros:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (22)$$

O modelo de Langmuir também prevê o cálculo de uma constante R_L , conhecida como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio. Essa constante traz informação sobre o tipo de isoterma de adsorção. Essa constante é calculada pela equação 23:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (23)$$

Sendo C_0 a Concentração mais alta de adsorbato (mmol.L^{-1}).

Quando $R_L > 1$, o equilíbrio é desfavorável, quando $R_L = 1$, o equilíbrio é linear, quando $0 < R_L < 1$, o equilíbrio é favorável e quando $R = 0$, este é irreversível.

2.5.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich (1926) considera a existência de uma quantidade infinita de sítios ativos, não prevendo a saturação do adsorvente. A Equação 24 descreve este modelo:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (24)$$

Sendo:

K_f : constante que mede a capacidade adsortiva do adsorvente (L.mmol^{-1});

n : constante empírica que mede a intensidade da adsorção (adimensional);

C_e : concentração do composto na solução de equilíbrio (mmol.L^{-1}).

A Equação 24 também pode ser encontrada na forma linearizada:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + n \log(C_e) \quad (25)$$

2.5.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

Devido às várias hipóteses assumidas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, verificou-se que muitas vezes esses modelos são insuficientes para a completa compreensão da adsorção química e física (VELI e ALYÜZ, 2007). Dessa maneira, outro modelo conhecido é a isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), que vem sendo aplicado recentemente em processos de adsorção em argilas (AKAR et al., 2009; TAHIR e NASEEM, 2006). Este modelo apresenta a vantagem de apresentar fatores mais realistas da adsorção já que não considera a homogeneidade do processo e que o potencial de adsorção é constante. (KILISLIOGLU e BILGIN, 2003) Esta isoterma é dada pela Equação 26.

$$\ln(q_e) = \ln(X_m) - k\varepsilon^2 \quad (26)$$

Sendo:

q_e : concentração do soluto no adsorvente, em equilíbrio (mmol.g⁻¹);

X_m : capacidade de adsorção (mmol.g⁻¹);

k : constante associada à energia livre de sorção (E) (mol².J⁻²);

ε : potencial de Polanyi.

O potencial de Polanyi é obtido pela Equação 27:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (27)$$

em que:

R : constante dos gases ideias (J.mol⁻¹.K⁻¹);

T : temperatura (K);

C_e : concentração do soluto em equilíbrio (mmol.L⁻¹).

A constante k se relaciona com a energia livre de sorção (E) pela Equação 28 (AKAR et al., 2009; SLJIVIC et al., 2009; DUBEY e GUPTA, 2005; HO et al., 2002):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (28)$$

O valor encontrado para E pode indicar o tipo de adsorção envolvido no processo estudado. Dessa maneira, valores menores que 8 kJ.mol⁻¹ indicam adsorção física e

valores entre 8 e 16 kJ.mol⁻¹ indicam a presença de troca iônica (RIEMANN e WALTON, 1970).

2.5.3 Estudo termodinâmico no processo de adsorção

A determinação de grandezas termodinâmicas é uma etapa importante para a compreensão completa de um processo de adsorção. Nesta etapa, alguns parâmetros são avaliados para descrever a natureza da reação. Em relação à entalpia (ΔH) do processo, quando ocorre uma diminuição da quantidade adsorvida com o aumento da temperatura, a natureza do processo é exotérmica, o que pode ser verificado por valores negativos de ΔH . Quando se obtém valores negativos para a energia de Gibbs (ΔG), a natureza do processo é espontânea. Já em relação à entropia (ΔS) do processo, valores positivos indicam a afinidade do adsorvente pelos íons metálicos (SRIVASTAVA et al., 1989).

2.5.3.1 Lei de Henry

No processo de adsorção física, não ocorre mudança na estrutura molecular. Por esse motivo, para a adsorção em uma superfície uniforme em concentrações suficientemente baixas (em que a interação entre as moléculas não é significativa), a relação entre a concentração de soluto no fluido e no sólido pode ser descrita por uma reta (RUTHVEN, 1984). Esta relação é conhecida como Lei de Henry e, assim, dependendo do caso, pode ser utilizada para a adsorção de metais pesados. A Lei de Henry é dada pela Equação 29:

$$q_e = K \cdot C_e \quad (29)$$

Em que K é a constante de Henry. Esta constante varia com a temperatura, o que pode ser verificado pela equação de Vant Hoff (Equação 30):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (30)$$

A Equação 30 pode ser modificada para que seu uso seja facilitado:

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (31)$$

Dessa maneira, o gráfico de $\ln K$ versus o inverso da temperatura apresenta uma estimativa do valor da entalpia e entropia do processo através dos coeficientes linear e

angular obtidos, sendo, portanto, encontrado um valor único para essas duas grandezas para a faixa de temperatura trabalhada. Além disso, o valor da constante de Henry pode ser utilizado para estimar energia de Gibbs para cada uma das temperaturas por meio da seguinte equação:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (32)$$

2.5.3.2 Método de Wu

O método de Wu (XIAOFU et al., 2009) surgiu como um método específico para o cálculo da energia de Gibbs em reações de adsorção. A determinação deste parâmetro é feita para descrever a natureza da reação e também entender os fatores envolvidos neste processo. Esse método foi desenvolvido por Xiaofu et al. (2009) devido às dificuldades de medir a mudança dessa variável em processos de adsorção. Dessa maneira, esse método apresenta uma equação simplificada baseada na mudança de ΔG entre o estágio inicial e de equilíbrio. Dessa maneira, a energia de Gibbs em um processo de adsorção é dada pela Equação 33.

$$\Delta G/RT = (A_0) \ln(1 - x/y) + (W_0\beta). \ln(1 - x/\beta) \quad (33)$$

Em que:

A_0 : concentração inicial do íon (mg.L^{-1});

x : razão entre a concentração do equilíbrio do íon adsorvido na superfície do sólido (mg.L^{-1}). Assim, $x = q_e/W_0$;

y : razão da concentração inicial do íon (A_0) pela concentração do adsorvente (W_0) medido em (g.L^{-1}). Assim, $y = A_0/W_0$;

β : a capacidade de adsorção do adsorvente, ou a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

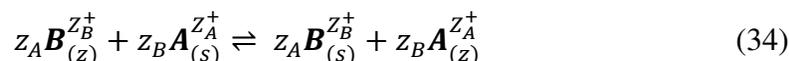
T : temperatura (K);

R : constante universal dos gases ($8,314.10^{-3} \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

2.5.4 Troca iônica

O mecanismo de troca iônica também pode ocorrer na adsorção de compostos metálicos. Assim, caso este mecanismo esteja presente, outra forma de representar o

equilíbrio em processos de adsorção é através do estudo das trocas iônicas entre os íons em solução e os íons do adsorvente. A troca iônica é uma reação química reversível em que os íons livres da solução são permutados por íons de carga semelhante do sólido. Esta reação é facilmente reversível, pois o calor liberado por ela é muito pequeno. A representação sugerida por Breck (1974) é dada pela Equação 34:



Na Equação 34, z se refere ao adsorvente e s se refere à solução e z_A e z_B são as cargas dos íons.

Para os cálculos de obtenção das isotermas de troca iônica, é necessário calcular as frações equivalentes dos cátions na fase líquida (X_{AS}) e no adsorvente (X_{AZ}) dadas por:

$$X_{AS} = \frac{(n_{eqA})_s}{(n_{eqA})_s + (n_{eqB})_s} \quad (35)$$

$$X_{AZ} = \frac{(n_{eqA})_z}{(n_{eqA})_z + (n_{eqB})_z} \quad (36)$$

Em que n_{eq} é o número equivalente de cátions trocados.

A isoterma de troca iônica é um gráfico X_{AZ} por X_{AS} em uma dada concentração da solução de equilíbrio e em uma determinada temperatura. Essas isotermas são representadas na Figura 7.

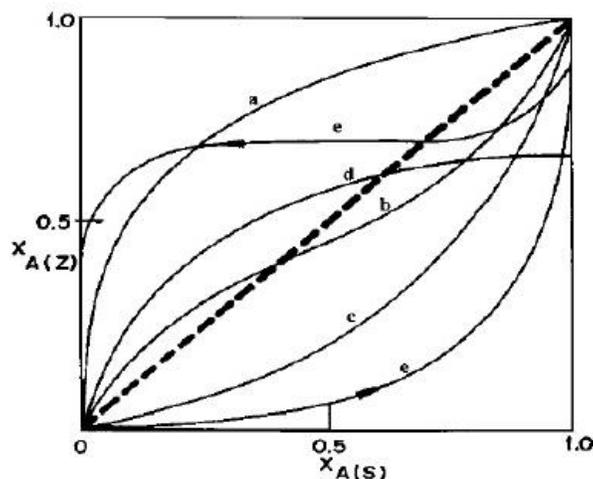


Figura 7. Isotermas de troca iônica (BRECK, 1974).

Pode-se verificar na Figura 7, a diferença entre possíveis isotermas de troca iônica que podem ser obtidas. A curva (a) possui um comportamento logarítmico que indica que há uma alta afinidade entre o cátion A e o adsorvente, ou seja, a partir de pequenas concentrações, um grande número de cátions é permutado e entra no adsorvente. Na curva (b), pode-se observar uma mudança no comportamento da curva, ou seja, a seletividade se altera com o aumento da fração no adsorbato. A curva (c) apresenta comportamento oposto à curva a, indicando uma maior afinidade do cátion com a solução. A curva (d) mostra uma curva em que a troca não é completa, pois o valor de X_{AZ} não atinge o valor 1. Por último, a curva (e) mostra uma histerese.

2.6 Adsorção em sistema dinâmico de leito fixo

Na maior parte dos processos de adsorção, o adsorvente e o fluido ficam em contato por meio de uma coluna de leito fixo, sendo esta disposição a forma mais econômica para processos contínuos. Essa técnica é utilizada em diversas aplicações como purificação do ar, desidratação de gases e líquidos, remoção de corantes e componentes tóxicos, recuperação de componentes valiosos e outras. Assim, características como o tamanho da partícula, velocidade do fluido e as dimensões do leito são importantes para determinar a eficácia da coluna e avaliar o seu custo (RUTHVEN, 1984, TREYBAL, 1981). Um dos primeiros passos para projetar uma coluna de adsorção é selecionar o adsorvente para que assim sejam obtidas informações sobre a transferência de massa e o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato. Estas informações podem ser analisadas através da curva de ruptura

A curva de ruptura é uma ferramenta importante para mostrar o desempenho de um sistema de leito fixo. Assim, as informações mostradas por essa curva, como sua forma e o tempo para atingir a saturação, mostram características importantes para a determinação da resposta dinâmica desta operação (AHMAD e HAMEED, 2010). A curva de ruptura é construída a partir de dados da concentração do componente estudado na entrada e na saída da coluna em determinados espaços de tempo. A curva apresenta dados da razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial (C/C_0) versus o tempo de escoamento. Esta curva depende de alguns fatores como as condições de

operação, propriedades do sólido e concentração da alimentação (HELFFERICH, 1995). Um esquema da curva de ruptura pode ser visto na Figura 8.

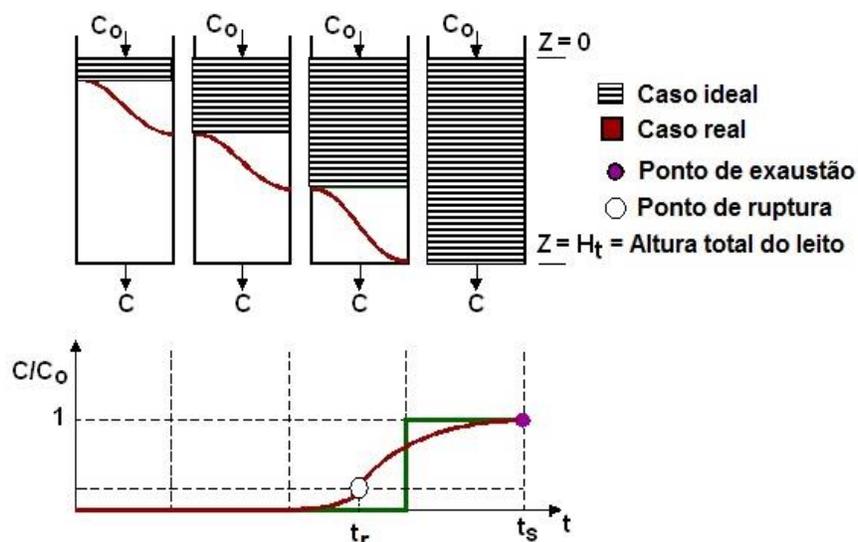


Figura 8. Representação da curva de ruptura em uma coluna de leito fixo (Adaptada de BARROS et al., 2001).

Como pode ser verificado pela Figura 8, a curva de ruptura apresenta um comportamento curvilíneo, em formato S. A região em que é verificada a maior remoção do componente é chamada de Zona de Transferência de Massa. A ZTM varia com a isoterma de equilíbrio e depende da temperatura, da concentração do componente, da vazão e das taxas de transferência de massa (McCABE et al., 2000).

No início do processo, a maior transferência de massa ocorre na entrada da coluna. Após certo tempo, o adsorvente próximo à entrada fica saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre no interior da coluna. Nesta mesma figura, pode-se observar o ponto de ruptura (PR) no qual é verificada a presença de adsorbato na saída da coluna. Em geral, o PR é aquele em que a concentração de saída da coluna (C) atinge o valor de até 5% da concentração inicial da solução (C_0). Ao decorrer do tempo, a concentração de soluto na saída da coluna continua aumentando, até atingir o ponto de exaustão ou saturação. Para este, considera-se, normalmente, o ponto em que a concentração de saída atinge aproximadamente 95% da concentração inicial C_0 .

O formato e os tempos de ruptura e de exaustão são fatores que influenciam significativamente a operação de uma coluna de leito fixo. A curva de ruptura padrão

geralmente assume o formato S (como pode ser verificado pela figura 8). Porém, esta pode também assumir o formato de curva degrau ou ser distorcida, adquirindo formas mais planas. A diferença em sua forma pode ser explicada pelo mecanismo envolvido no processo, natureza do equilíbrio de adsorção, concentração de soluto inicial, altura do leito e velocidade do fluido. Essas características também alteram a localização do ponto de ruptura. Normalmente, o PR diminui com a redução da altura do leito, aumento do tamanho da partícula de adsorvente, aumento do fluxo e aumento da concentração de soluto na solução inicial (TREYBAL, 1981). Dessa maneira, verifica-se a importância de determinar as características da curva de ruptura experimentalmente para um determinado sistema adsorvente-adsorbato, para que depois este possa ser reproduzido em uma maior escala.

O estudo de um processo de adsorção em sistema dinâmico é, portanto, essencial para avaliar a aplicação do mesmo em uma maior escala, podendo, futuramente, ser aplicado em situações reais. Por esse motivo, esse estudo aborda, além do estudo em sistema estático (com o estudo cinético e de equilíbrio), a avaliação do processo de remoção de prata em coluna de leito fixo. Para analisar também a recuperação deste metal valioso, o estudo em sistema dinâmico também aborda ciclos de remoção e eluição da prata, de forma a tornar esse processo benéfico ambiental e economicamente

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo envolve a descrição dos materiais utilizados nos experimentos realizados, assim como o detalhamento dos procedimentos realizados nas seguintes etapas do estudo: testes iniciais de afinidade da prata para escolha do adsorvente a ser utilizado, preparação do adsorvente utilizado, ensaios cinéticos em banho, ensaios de equilíbrio, ensaios dinâmicos realizados em sistema de coluna de leito fixo e caracterização do adsorvente calcinado e do complexo argila-metal. A Figura 9 apresenta um esquema simplificado das etapas realizadas durante este projeto.

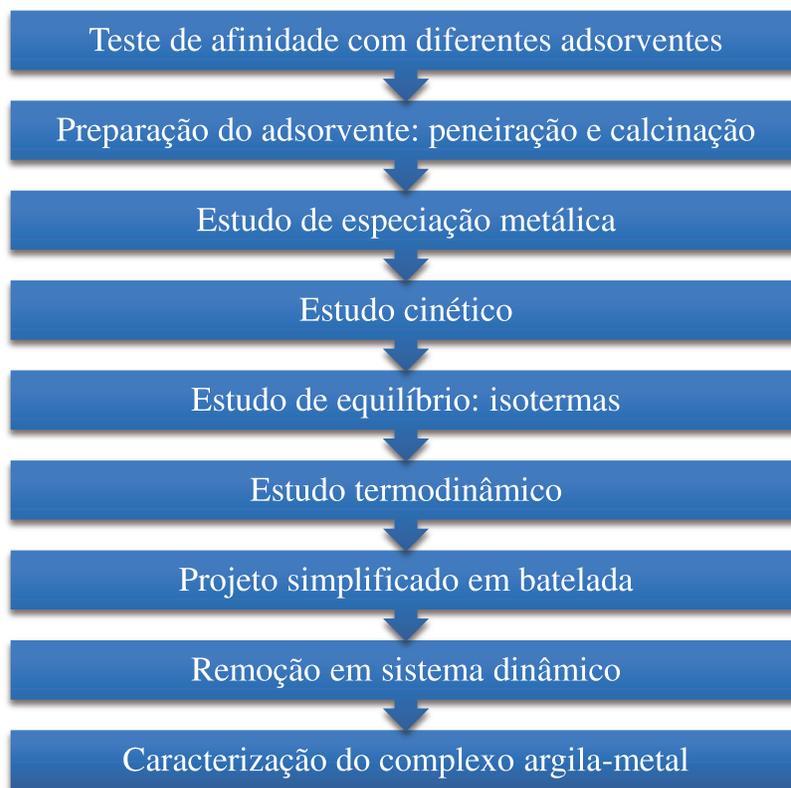


Figura 9. Fluxograma resumido das etapas realizadas durante a execução do projeto.

3.1 Materiais e Equipamentos

3.1.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram:

- Nitrato de prata (AgNO_3) comercializado pela Merck (Alemanha), como fonte de prata para as soluções utilizadas;
- Água destilada e deionizada;
- Água Mili-Q fornecida pela Millipore, Brasil;
- Solução padrão de prata, concentração 1000 ppm, da Merck;
- Como adsorventes testados foram utilizadas: as argilas Bofe, Fluidgel e Verde-lodo (todas fornecidas pela empresa Dolomil Ltda. localizada no município de Boa Vista – PB) e a vermiculita expandida nacional (fornecida pela Brasil Minérios Ltda).
- Como bioadsorventes testados foram utilizadas as macrófitas do tipo flutuante: *Pistia stratiotes*, *Salvinia natans*, *Salvinia cucullata*, *Lemna Minor* e *Spongia*, todas fornecidas pelo curso de Engenharia de Pesca da Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- Como eluentes testados foram utilizadas soluções de Ácido nítrico (HNO_3), Ácido sulfúrico (H_2SO_4) e Ácido clorídrico (HCl), fornecidos pela Chemco; Cloreto de sódio (NaCl), Cloreto de cálcio (CaCl_2) e Tiouréia (H_2NCSNH_2) fornecidos pela Synth e Fosfato de sódio (NaH_2PO_4) fornecido pela Vetec.

3.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste projeto foram:

- Agitador magnético, Tecnal, Brasil;
- Balança analítica, Ohaus, EUA;
- pHmetro, Oakton, Brasil;
- Shaker, Jeio Tech, Coreia;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica AA-7000, Shimadzu, Japão;
- Forno mufla, Quimis, Brasil;
- Pipeta volumétrica Nichipet EX, Nichiryo, EUA
- Pipetador automático, Gilson, EUA;
- Centrífuga, Centurion Scientific, Reino Unido;
- Coluna de vidro encamisada;
- Bomba Peristáltica, Masterflex, EUA;

- Coletor automático FC203 *Fraction Collector*, Gilson, EUA.

3.2 Metodologia

3.2.1 Teste de afinidade da prata com diferentes bio/adsorventes

Para a definição do adsorvente com maior potencial para remoção de prata, foram realizados testes de afinidade em banho com nove tipos diferentes de bio/adsorventes: as argilas Bofe, Fluidgel e Verde-lodo, uma vermiculita expandida e as macrófitas *Pistia stratiotes*, *Salvinia natans*, *Salvinia cucullata*, *Lemna Minor* e *Spongia*. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) com a adição de 1 g de cada adsorvente em 100 mL de solução de prata com concentração de 100 ppm, sendo que este valor se aproxima de concentrações de efluente gerado em indústrias de bijuterias após o processo primário de eletrodeposição. Essas misturas (colocadas em erlenmeyers diferentes) foram agitadas constantemente por um período de 24 horas. As concentrações de prata antes e após o processo de adsorção com cada adsorvente foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. O sólido que proporcionou a maior remoção de prata foi definido para o estudo de adsorção deste metal.

3.2.2 Preparação do adsorvente

Por meio dos testes de afinidade realizados e descritos anteriormente, a argila Verde-lodo foi o adsorvente que apresentou maior potencial de remoção da prata. A argila Verde-lodo foi primeiramente moída com o uso de um almofariz com pistilo e de um moedor, sendo posteriormente peneirada. O diâmetro médio utilizado nos experimentos foi 0,855 mm. Este diâmetro de partícula, estudado anteriormente por Almeida Neto (2011), apresenta excelente rendimento no peneiramento e não ultrapassa um décimo do diâmetro interno da coluna utilizada nos ensaios dinâmicos. A argila Verde-lodo natural foi calcinada com o objetivo de aumentar a capacidade de troca iônica e a estabilidade do adsorvente, sendo esta última característica de grande relevância para aumentar a resistência mecânica da operação do processo em leito. A calcinação foi realizada em uma mufla a 500 °C por 24 horas. A Figura 10 apresenta a mudança de coloração da argila Verde-lodo após o processo de calcinação.



Figura 10. Argila Verde-lodo natural (esquerda) e calcinada (direita).

3.2.3 Estudo em sistema estático: Cinética e Equilíbrio

3.2.3.1 Cinética em banho finito

No sistema de banho finito, a avaliação da cinética de adsorção dos íons de prata foi realizada na temperatura ambiente sob agitação constante com a utilização do agitador magnético em 150 rpm. Neste agitador, foi colocado um béquer com $1 \pm 0,005$ L de solução de nitrato de prata de concentrações de 50, 100 e 200 ppm. Através de um estudo de especiação metálica da prata, por simulação em programa HYDRA, foi determinada a faixa de pH em que se poderia operar para que não houvesse precipitação do metal e, assim, um pHmetro foi utilizado para o controle do pH do experimento. A argila Verde-lodo foi adicionada ao sistema e a partir desse instante, foram retiradas alíquotas de quatro mL da solução com o uso de uma pipeta automática em intervalos de tempo pré-determinados. Fez-se atenção para que o volume de solução retirado não ultrapassasse oito por cento do volume inicial, para que a concentração de soluto e adsorvente no sistema não fosse alterada.

Cada uma dessas alíquotas foi centrifugada por dez minutos a 4000 rpm e a concentração de prata da solução sobrenadante foi medida com o uso do espectrofotômetro de absorção atômica. A concentração do íon metálico (q), em cada instante de tempo foi calculada pela Equação 37:

$$q(t) = \frac{V}{m}(C_0 - C(t)) \quad (37)$$

em que, C_0 é a concentração inicial do íon metálico na solução em mmol.L^{-1} , $C(t)$ é a concentração do íon metálico na solução no instante de tempo t em mmol.L^{-1} , V é o volume da solução no becker em L e m a massa de adsorventes seco em gramas.

A percentagem de remoção (%Rem) foi calculada pela Equação 38:

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (38)$$

em que, C_e é a concentração do íon metálico na solução no tempo de equilíbrio em mmol.L^{-1} .

Os modelos empregados no tratamento das curvas cinéticas deste trabalho foram o modelo de pseudoprimeira ordem, modelo de pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, modelo de Boyd e modelo de transferência de massa em filme externo. Os ajustes realizados foram feitos pelos softwares *Origin 6.0* e *Maple 17*.

Além do uso do coeficiente de determinação (R^2), para verificar a adequação do modelo aos dados experimentais, foram feitos os cálculos do Desvio Médio Relativo (DMR), calculado pela Equação 39:

$$DMR = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{q_i^{calc} - q_i^{exp}}{q_i^{exp}}}{n} \cdot 100 \quad (39)$$

Onde n represente o número de dados analisados, q_i^{calc} é quantidade adsorvida calculada através do modelo e q_i^{exp} é a quantidade obtida experimentalmente, ambos para determinado dado observado na curva. Desta forma, quanto maior o valor de DMR, maior é o distanciamento dos valores experimentais e calculados, e, portanto, menor é a adequação do ajuste do modelo.

3.2.3.2 Estudo de equilíbrio: Isotermas e grandezas termodinâmicas

As isotermas de equilíbrio foram obtidas com a utilização do *Shaker* para garantir a homogeneidade e o contato da solução de prata com o adsorvente. Em diferentes frascos de erlenmeyer, foram colocadas 50 mL de soluções de pratas de diferentes concentrações em contato com $0,5 \pm 5 \cdot 10^{-5}$ grama de partículas de argila Verde-lodo calcinada. Os frascos foram mantidos em agitação constante de 200 rpm por 24 horas, a fim de garantir o completo equilíbrio do processo. As isotermas foram realizadas nas temperaturas de $283 \pm 0,05$, $293 \pm 0,05$, $313 \pm 0,05$ e $333 \pm 0,05$ K, para obtenção de

parâmetros termodinâmicos da adsorção (ΔG , ΔH e ΔS). Essas grandezas foram obtidos tanto por meio do uso da Lei de Henry quanto pelo método de Wu (XIAOFU et al., 2009).

Após o término do processo, a fase líquida foi separada da sólida por meio de centrifugação. As concentrações, inicial e de equilíbrio, das espécies metálicas na solução foram determinadas por absorção atômica. A concentração de equilíbrio do íon metálico retido pelo material adsorvente foi calculada pela Equação 37. Os modelos de equilíbrio descritos anteriormente de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram utilizados para o ajuste das curvas obtidas. Os ajustes das curvas foram realizados com o uso do software *Statistica* versão 8.0.

3.2.3.3 Projeto simplificado em batelada

O projeto simplificado em batelada é um procedimento realizado com o intuito de prever a quantidade de adsorvente necessária para atingir a porcentagem de remoção estabelecida. O balanço de massa de um processo de adsorção em batelada está esquematizado na Figura 11, onde a entrada é uma solução contaminada de volume V com uma concentração de prata inicial C_0 e é utilizada a massa W de argila como adsorvente. A saída do processo é uma solução com concentração reduzida C_1 , sendo que a concentração de prata no sólido variou de q_0 para q_1 .

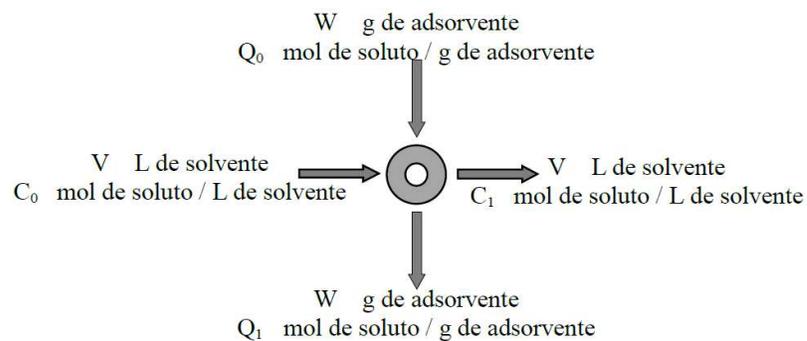


Figura 11. Esquema simplificado de um processo de adsorção em batelada.

O balanço de massa que iguala a quantidade de metal removida da solução com a quantidade que foi adsorvida, considerando que a quantidade de prata na argila é zero no início do processo, pode ser escrito como:

$$V(C_0 - C_1) = W(q_1 - q_0) = Wq_1 \quad (40)$$

No equilíbrio, tem-se que $C_1 = C_e$ e $q_1 = q_e$. Para estas condições, o modelo de equilíbrio que obteve o melhor resultado para o ajuste dos dados experimentais foi substituído na Equação 40. Desta maneira, foi estudada a quantidade necessária de adsorvente para ser utilizado no tratamento de diferentes volumes de efluentes (que variaram de 1 a 10 L) para obter um percentual de remoção de 40, 60 e 90%.

3.2.4 Remoção em sistema dinâmico: coluna de leito fixo

Os ensaios de adsorção em sistema de leito fixo foram realizados em uma coluna de vidro encamisada, com $1,5 \pm 0,05$ cm de diâmetro interno e $15,0 \pm 0,05$ cm de altura. A argila Verde-lodo calcinada com diâmetro médio de 0,855 mm foi depositada no interior dessa coluna para esses ensaios. Em todos os ensaios realizados, o adsorvente foi previamente lavado com água desionizada.

3.2.4.1 Estudo fluidodinâmico

Solução de prata de concentração inicial de 100 ppm foi alimentada à base da coluna por meio da utilização de uma bomba peristáltica previamente calibrada. As amostras de efluentes da coluna foram coletadas por meio do coletor de fração FC203 *Fraction Collector* e a concentração de prata, em cada amostra foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. A Figura 12 apresenta um esquema simplificado do sistema utilizado para os experimentos realizados. As vazões avaliadas nessa etapa foram: 3, 4 e 5 mL.min⁻¹ e os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

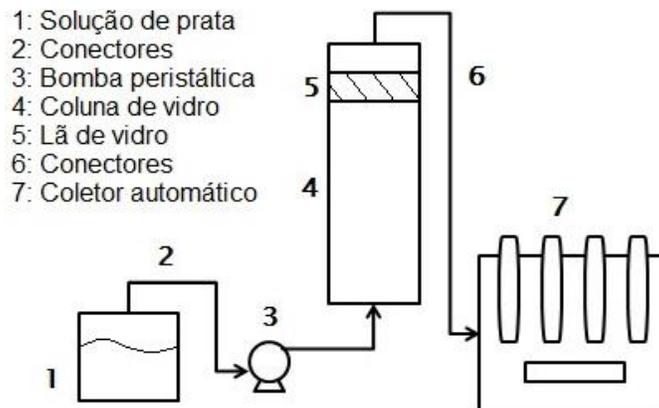


Figura 12. Sistema experimental utilizado para remoção dinâmica de prata.

A fim de se calcular a capacidade de remoção de metal em um sistema dinâmico, alguns parâmetros importantes são calculados. A quantidade total de metal removida durante o ensaio em coluna (q_t) tanto quanto a quantidade útil removida até o ponto de ruptura (q_u) foram obtidas pelas Equações 41 e 42, respectivamente. Essas equações foram obtidas por meio do balanço de massa do sistema usando os dados de saturação da mesma e as curvas de ruptura.

$$q_t = \frac{c_0 \cdot Q}{m} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (41)$$

$$q_u = \frac{c_0 \cdot Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (42)$$

Sendo:

C_0 : concentração inicial do metal (mmol.L^{-1});

Q : vazão do sistema (mL.min^{-1});

m : massa total de adsorvente na coluna (g);

C : concentração do metal no instante t (mmol.L^{-1});

t_r é o tempo de ruptura da curva obtida experimentalmente (min).

Nas equações 41 e 42, os valores correspondentes às integrais são dados pela área embaixo da curva $1-C/C_0$ versus tempo. Essa área pode ser calculada até a exaustão do leito para q_t e até o ponto de ruptura para q_u .

A Zona de Transferência de Massa (ZTM) também é outro parâmetro importante a ser calculado, sendo calculada pela Equação 43 (GEANKOPLIS, 1993):

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) \cdot H_L \quad (43)$$

Sendo H_L a altura do leito.

O ideal de um processo de remoção em sistema dinâmico é que a quantidade total removida seja a mesma que a quantidade útil removida. Dessa forma, o valor ideal para a ZTM é zero e quanto menor esse valor, melhor é considerado o processo de remoção (VIEIRA et al., 2010b).

A porcentagem de remoção total em leito (%RT) também foi calculada. Para isso, foi feita uma comparação da quantidade de prata adsorvida com o total de prata presente

no efluente até o ponto de saturação da coluna. A quantidade de prata adsorvida foi calculada pela área da curva $1-C/C_0$ versus tempo.

3.2.4.2 Testes de dessorção: escolha do eluente

Para a determinação do melhor eluente a ser utilizado para a regeneração da coluna de argila em função da afinidade com o adsorvente foram testados sete eluentes que apresentaram, previamente, bom potencial de eluição em outros ensaios realizados. As soluções utilizadas para os testes de eluição foram: Ácido nítrico (HNO_3), Ácido sulfúrico (H_2SO_4), Ácido clorídrico (HCl), Cloreto de sódio (NaCl), Cloreto de cálcio (CaCl_2), Tiouréia (H_2NCSNH_2) e Fosfato de sódio (NaH_2PO_4), todas com a concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os ensaios foram feitos com a utilização das argilas saturadas secas obtidas nos ensaios para determinação da melhor vazão. Estas amostras foram colocadas em contato com soluções dos eluentes em erlenmeyers e agitadas constantemente com o uso do *shaker* por 24 horas à temperatura de $25 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$. As concentrações de prata após a dessorção foram medidas por espectrofotometria de absorção atômica. Com a argila colocada em contato anteriormente com o eluente que apresentou melhor resultado nessa etapa, foi realizado um segundo ciclo de adsorção para verificar se a argila manteve sua capacidade adsorviva. Para isso, a argila utilizada na etapa anterior foi filtrada, lavada e seca em estufa a $70 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa argila foi, então, colocada em contato com solução de prata de concentração 100 ppm e o sistema foi agitado por 24 horas novamente. A concentração de prata após esse processo foi medida por absorção atômica e, assim, verificou-se a porcentagem de remoção de prata com a argila após o processo de dessorção.

3.2.4.3 Ciclos de adsorção e dessorção

Após a escolha do eluente mais adequado através dos ensaios de dessorção em sistema de banho, foram realizados três ciclos de remoção-eluição à temperatura ambiente, a fim de se avaliar o tempo de vida útil da coluna e o potencial de regeneração da coluna. A vazão utilizada nessa etapa foi a que apresentou melhores resultados nos

ensaios fluidodinâmicos. A cada etapa realizada, a argila foi lavada com aproximadamente 100 mL de água deionizada.

Para todos os ciclos de adsorção realizados, foram calculados os parâmetros q_u , q_t , ZTM e %RT, como nos ensaios fluidodinâmicos realizados. Para os ciclos de dessorção, foram calculadas a quantidade de prata eluída (q_{el}) e a porcentagem de eluição (%E). A quantidade de prata eluída é dada pela Equação 44:

$$q_{el} = \frac{Q}{m} \int C_{el} \cdot dt \quad (44)$$

Sendo C_{el} a concentração de prata após o processo de eluição no tempo t .

A porcentagem de eluição (%E) é calculada através da consideração de que a quantidade total de metal removida (q_t) é 100%. A porcentagem é calculada, então, pela quantidade de metal eluída, dada pela área abaixo da curva C_{el} versus tempo.

As curvas de ruptura foram descritas pelo modelo de Bohart e Adams que tem solução analítica. Este modelo é mais apropriadamente usado para descrever as curvas de ruptura de adsorção de solutos monocomponente. Este modelo foi utilizado para descrever o comportamento do leito fixo na remoção de prata, a partir dos dados experimentais, no caso a solução apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Equações do modelo de Bohart e Adams.

Taxa de Remoção	Solução	Referência
$\frac{\partial q}{\partial t} = kC(q_s - q)$ <p>(<i>quasichemical</i>)</p>	$\frac{C}{C_0} = \frac{e^\tau}{e^\tau + e^\xi - 1}$ $\tau = kC_0 \left(t - \frac{z}{v} \right),$ $\xi = \frac{kq_0 z}{v} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right)$	Bohart e Adams (1920) apud Ruthven (1984)

Sendo: z é a altura do leito (cm), v é a velocidade do fluxo (cm.min⁻¹), ε_L a porosidade do leito, t o tempo (min), k é a constante cinética de adsorção (L.mmol⁻¹.min⁻¹), q_s é a capacidade de sorção do adsorvente em equilíbrio com a concentração de alimentação (mmol.L⁻¹), q a concentração do íon no adsorvente (mmol.L⁻¹), C é a concentração do íon metálico na solução (mmol.g⁻¹), q_0 é quantidade de metal adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mmol.g⁻¹).

Para cada curva foram encontrados os parâmetros k e q_0 , representando a constante da taxa de remoção *quasichemical* e a concentração de prata no sólido no instante de tempo zero da eluição, respectivamente. O programa *Mathcad 2001 Professional* foi utilizado como ferramenta computacional no ajuste dos parâmetros do modelo a partir dos dados experimentais de ruptura e simulação de dados.

3.2.5 Caracterização do complexo argila-metal

A caracterização do adsorvente e do complexo adsorvente-metal é uma etapa bastante importante para conhecer as propriedades do material e verificar as mudanças que o processo de adsorção pode ocasionar na estrutura do sólido adsorvente. Neste trabalho, a argila Verde-lodo calcinada com prata foi caracterizada e comparada com a argila calcinada (antes do processo), caracterizada previamente por Almeida Neto (2011). As seguintes técnicas foram utilizadas para a caracterização do complexo argila-metal.

3.2.5.1 Cristalinidade: Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X visa avaliar a estrutura cristalina do sólido através de medidas das distâncias basais existentes na cela unitária. Assim, a exposição desse reticulado aos raios X e difração dos mesmos permite o cálculo dessas distâncias basais (d) por meio da Lei de Bragg (Equação 45).

$$d = n\lambda/2\sin\theta \quad (45)$$

onde: n é um número inteiro positivo, λ é o comprimento de onda (nm) de raios X e θ é o ângulo de difração.

Nessa técnica ocorre a incidência desses raios sobre uma amostra em forma de pó (diâmetro de partícula < 200 # ou 0,074 mm), colocada e empacotada em um suporte específico. Foi utilizado um aparelho modelo X'PERT da marca Philips com radiação $K\alpha$ de cobre, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, comprimento de onda 1,542 Å, tamanho do passo de 0,02 2θ , tempo por passo de 1,0 s e faixa de varredura de 3° até 90°. O equipamento pertence ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP).

3.2.5.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Esta técnica é utilizada na análise morfológica da amostra, principalmente para verificar a topografia superficial do material em questão. O uso da Microscopia Eletrônica de Varredura é muito abrangente na caracterização de argilas, principalmente pelo fato que, devido às estruturas lamelares complexas que as compõe, raramente são visíveis em microscópios ópticos (ISPSHORDING E LODDING, 1968).

As partículas foram, primeiramente, revestidas por uma camada de ouro e colocadas em um suporte. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura modelo LEO440i da marca LEO e as seguintes ampliações foram realizadas: 50, 100, 500, 1000 e 2000 vezes. O aparelho também é pertencente do LRAC, na Unicamp.

3.2.5.3 *Picnômetro de gás hélio e porosímetro de mercúrio*

O picnômetro de gás possui o objetivo de medir o volume total de um sólido, considerando os poros existentes nesse material. Esta medida é feita por meio da variação da pressão de um determinado gás, sendo este normalmente o hélio devido sua inércia e facilidade de acessar os poros da amostra, o que gera uma maior confiabilidade dos resultados (WEBB e ORR, 1997). O equipamento utilizado é o Accupyc 1330, da marca Micromeritics operado à temperatura de 31 °C e taxa de equilíbrio 0.0050 psig/min.

O porosímetro de mercúrio possui o objetivo de fornecer informações sobre a porosidade, entre elas a distribuição de tamanho de poros, a área da superfície e a densidade (WEBB e ORR, 1997). O porosímetro utilizado é da marca Micromeritics. A partir das informações fornecidas por este equipamento e pelo picnômetro de gás hélio, a porosidade da partícula é calculada pela equação 46:

$$\varepsilon_p = 1 - (\rho_{\text{aparente}} / \rho_{\text{real}}) \quad (46)$$

em que:

ε_p : porosidade da partícula;

ρ_{aparente} : densidade aparente dada pela porosimetria de mercúrio;

ρ_{real} : densidade real obtida por picnometria a gás hélio.

3.2.5.4 Fisissorção de N_2 (BET)

O equipamento BET foi utilizado para as medidas da área superficial específica do adsorvente. Esta medida é de extrema importância para processos dependentes da superfície de sólido. Este parâmetro se refere à área da superfície intersticial de poros e espaços vazios por unidade de massa ou volume (SVAROVSKY, 1987). O equipamento BET é baseado no método BET (Brunauer, Emmett e Teller) para o cálculo da área superficial específica e os outros parâmetros encontrados (diâmetro médio e volume dos poros) serão determinados pelos cálculos BJH (Barrett-Joyner-Halenda). As amostras foram tratadas termicamente a vácuo (temperatura de 300 °C) por 3 horas para garantir a inexistência de água ou outro material condensado em seus poros. Para essas medidas, foi utilizado o equipamento NOVA1200e da marca Quantachrome.

Para avaliar a distribuição de tamanho de poros do adsorvente, o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) pode ser utilizado. Dessa maneira, pode-se calcular o volume de microporos (V_{mi}) e mesoporos (V_{mes}) através das equações 47 e 48 (GOMEZ et al., 2006).

$$V_{mi} = V_{ads(\frac{P}{P_0}=0.10)} \quad (47)$$

$$V_{mes} = V_{ads(\frac{P}{P_0}=0.95)} - V_{ads(\frac{P}{P_0}=0.10)} \quad (48)$$

Em que V_{ads} é o volume adsorvido verificado pelas isotermas para $P/P_0=0,10$ e $0,99$.

3.2.5.5 Análises térmicas (TG/DTG e DTA)

As análises termogravimétricas e análises térmicas diferenciais possuem a função de avaliar a estabilidade térmica e a pureza de determinada amostra pela variação da temperatura do meio. As análises termogravimétricas (TG) são baseadas na variação da massa da amostra quando esta é aquecida. Durante o aquecimento do material, o equipamento mede a massa desta com precisão, de forma a quantificar qualquer perda e verificar a decomposição da substância. Já a análise térmica diferencial (DTA) consiste nas medidas das diferenças de temperatura entre o material analisado e o padrão utilizado durante o aquecimento do meio. Dessa maneira, é possível identificar transformações

endotérmicas ou exotérmicas presentes, sendo estas verificadas por deflexões presentes no termograma obtido (SOUZA SANTOS, 1975).

Essas análises foram realizadas pelo equipamento DTG-60 da Shimadzu. O porta-amostra utilizado é feito de alumina para garantir a estabilidade durante o aquecimento a altas temperaturas. A amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, na razão de 10 °C por minuto.

3.2.5.6 pH_{ZPC} : Potencial zeta

A análise do pH_{ZPC} busca determinar o potencial zeta da superfície do adsorvente, de forma a avaliar as cargas na superfície da partícula. Para esta análise foi utilizado o equipamento Sur-PASS Electrokinetic da Anton Paar, Austria. A argila Verde-lodo foi previamente lavada por um período de aproximadamente 18 horas sob agitação constante, a fim de se eliminar partículas menores presentes no material. Para cada medida, foram colocados aproximadamente 0,2 g do material no cilindro de vidro e estes foram compactados. O eletrólito utilizado foi uma solução de Acetato de Amônio (CH_3COONH_4) 0,1 mol.L⁻¹. Foram usados como ácido e base o ácido acético (CH_3COOH) com concentração de 6 mol.L⁻¹ e o hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,25 mol.L⁻¹.

3.2.5.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia, de maneira geral, consiste na interação de radiação eletromagnética com o material analisado a fim de produzir respostas baseadas na absorção dessa radiação, fornecendo, assim, informações sobre estrutura e composição da amostra. A espectroscopia na região do Infravermelho é uma técnica rápida, versátil e econômica, e assim, bastante explorada para caracterização de argilominerais (WILSON, 1994).

Amostras de argila antes e pós-processo foram analisadas sob a forma de pastilha de KBr em comprimento de onda 4000 a 400 cm⁻¹ a fim de se determinar os grupos funcionais presentes na argila. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier da Thermo Scientific, modelo Nicolet 670.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados de todas as etapas trabalhadas durante esse projeto: testes de afinidade com diferentes adsorventes, estudo de especiação metálica, estudo cinético, estudo de equilíbrio e termodinâmico, projeto simplificado de um sistema de adsorção em batelada, avaliação da remoção de prata em sistema dinâmico e caracterização do complexo argila-metal.

4.1 Testes de afinidade da prata com diferentes adsorventes e bioadsorventes

Os testes de afinidade foram realizados com o intuito de verificar qual bio/adsorvente possuía uma maior afinidade com a prata, característica importante para garantir o potencial de adsorção do sistema utilizado. A fim de realizar a comparação entre os bio/adsorventes avaliados, as Figuras 13 e 14 apresentam a porcentagem de remoção de prata e a capacidade de remoção para cada um dos adsorventes, respectivamente.

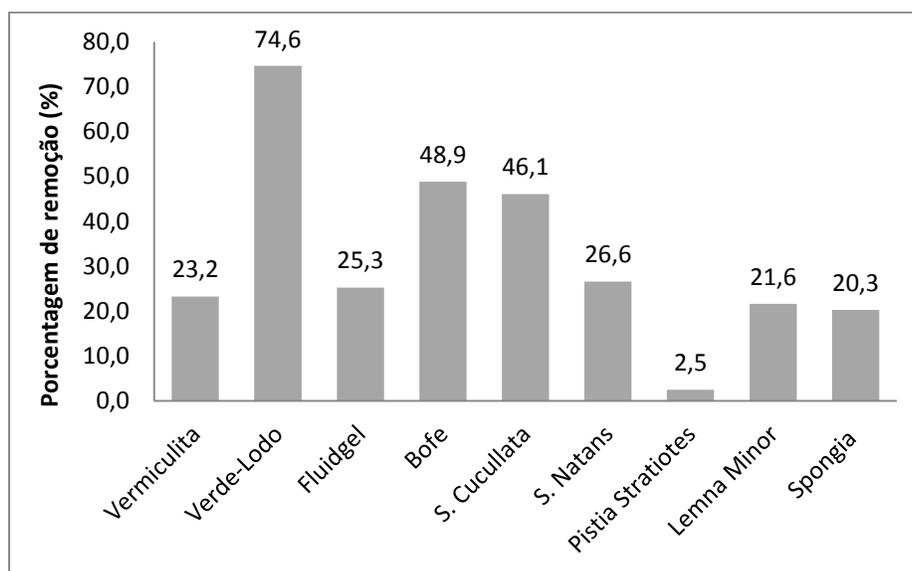


Figura 13. Porcentagem de remoção da prata para os adsorventes e bioadsorventes avaliados nesta etapa.

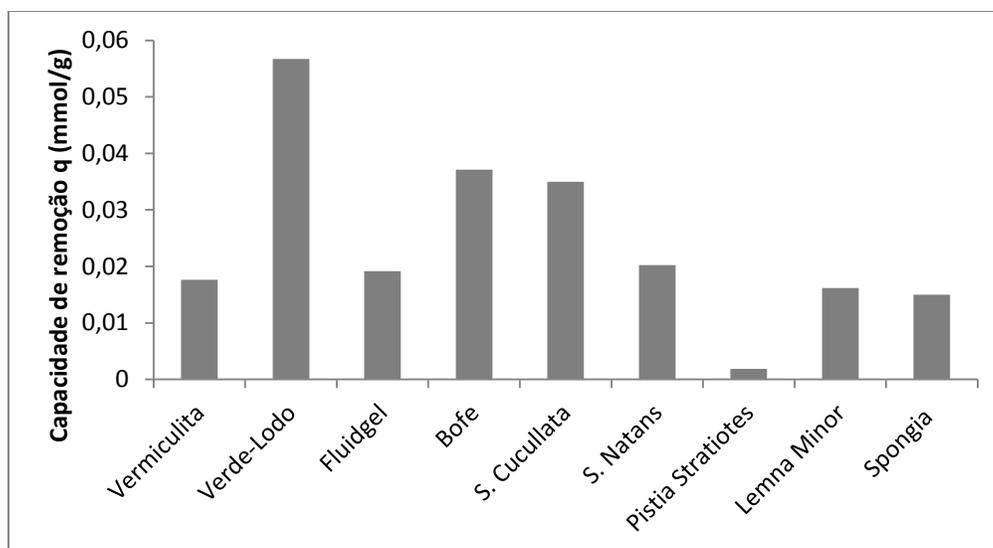


Figura 14. Capacidade de remoção q para os adsorventes e bioadsorventes avaliados nesta etapa.

Ao comparar os resultados expostos pelas Figuras 13 e 14, observa-se que a argila Verde-lodo apresenta a maior porcentagem de remoção da prata em sistema de banho finito, seguido pela argila Bofe e pela macrófita *Salvinia Cucullata*. Também pode-se verificar que a capacidade de remoção da Verde-lodo é expressivamente maior do que todos os outros adsorventes. Por este motivo, esta argila bentonítica foi selecionada como o adsorvente a ser utilizado neste estudo, nos ensaios em banho e em leito fixo.

4.2 Especificação metálica

O programa “Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software” (PUIGDOMENECH, 2004) foi utilizado para a verificação das espécies químicas formadas a partir de soluções de prata de concentrações específicas. Dessa maneira, foi possível avaliar qual a faixa de pH da solução nos futuros ensaios sem ocorrer precipitação da prata. A Figura 15 apresenta o resultado da especificação metálica obtida para uma concentração inicial de 100 ppm de prata. Observa-se que a partir de um pH de aproximadamente 9,2 ocorre a formação de óxido de prata (AgO_2) em estado sólido, indicando, assim, a precipitação acima desse valor de pH. Portanto, para evitar a precipitação desse metal nessa concentração, pode-se operar em valores de pH de 0 até 9,2.

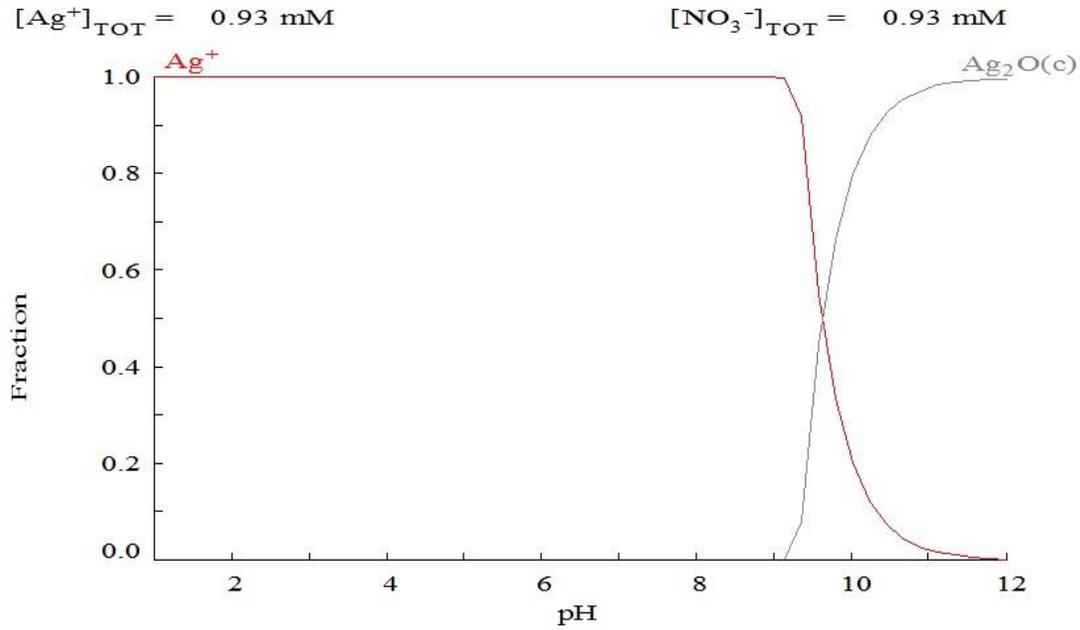


Figura 15. Espécies químicas presentes em solução com a variação de pH para uma concentração inicial de prata de 100 ppm.

Gráficos similares ao da Figura 15 foram obtidos para diferentes concentrações iniciais de prata. Para cada concentração, foi determinado o pH limitante para que não ocorra precipitação de complexos de prata. A Figura 16 apresenta esses valores de pH para cada estudo realizado.

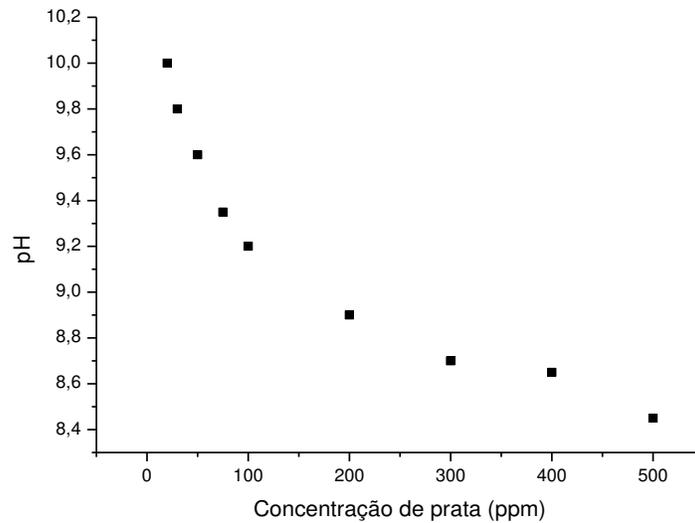


Figura 16. pH limitante para diferentes concentrações iniciais de prata em ppm.

4.3 Estudo cinético em sistemas estáticos

As curvas cinéticas foram obtidas para três diferentes concentrações iniciais de prata: 50, 100 e 200 ppm. As curvas para as três concentrações estão representadas na Figura 17.

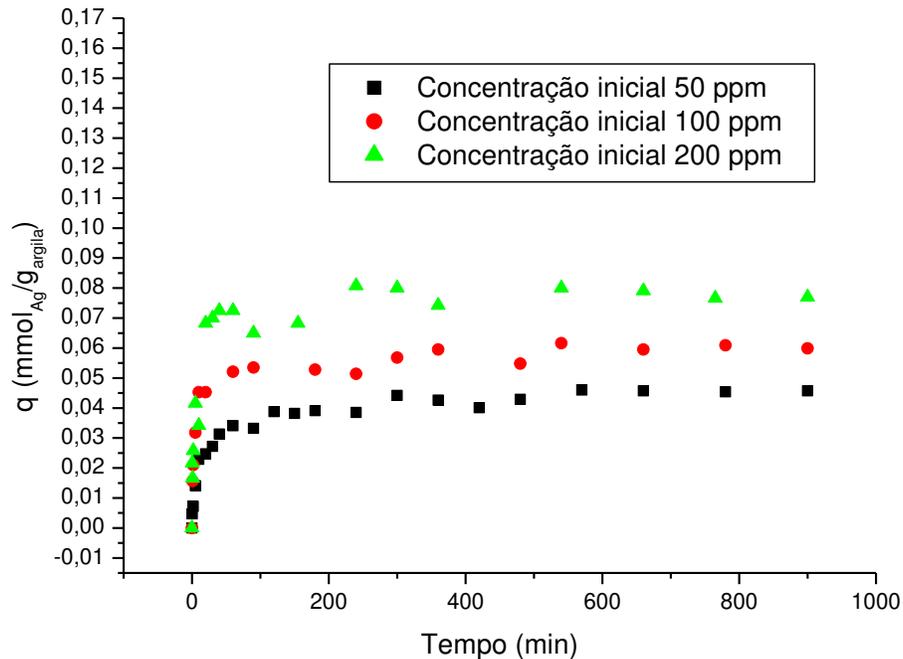


Figura 17. Curvas cinéticas obtidas para três concentrações iniciais de prata

A partir da Figura 17, observa-se que as três curvas apresentam comportamento próximo, fato que pode ser comprovado pela forma adquirida destas. Pode-se verificar também que quanto maior a concentração de prata inicial, maior o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e). Os ajustes cinéticos nos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Transferência de massa em filme externo, difusão intrapartícula e modelo de Boyd estão mostrados para cada concentração nas Figuras 18, 19 e 20 (CANTUARIA et al., 2014a).

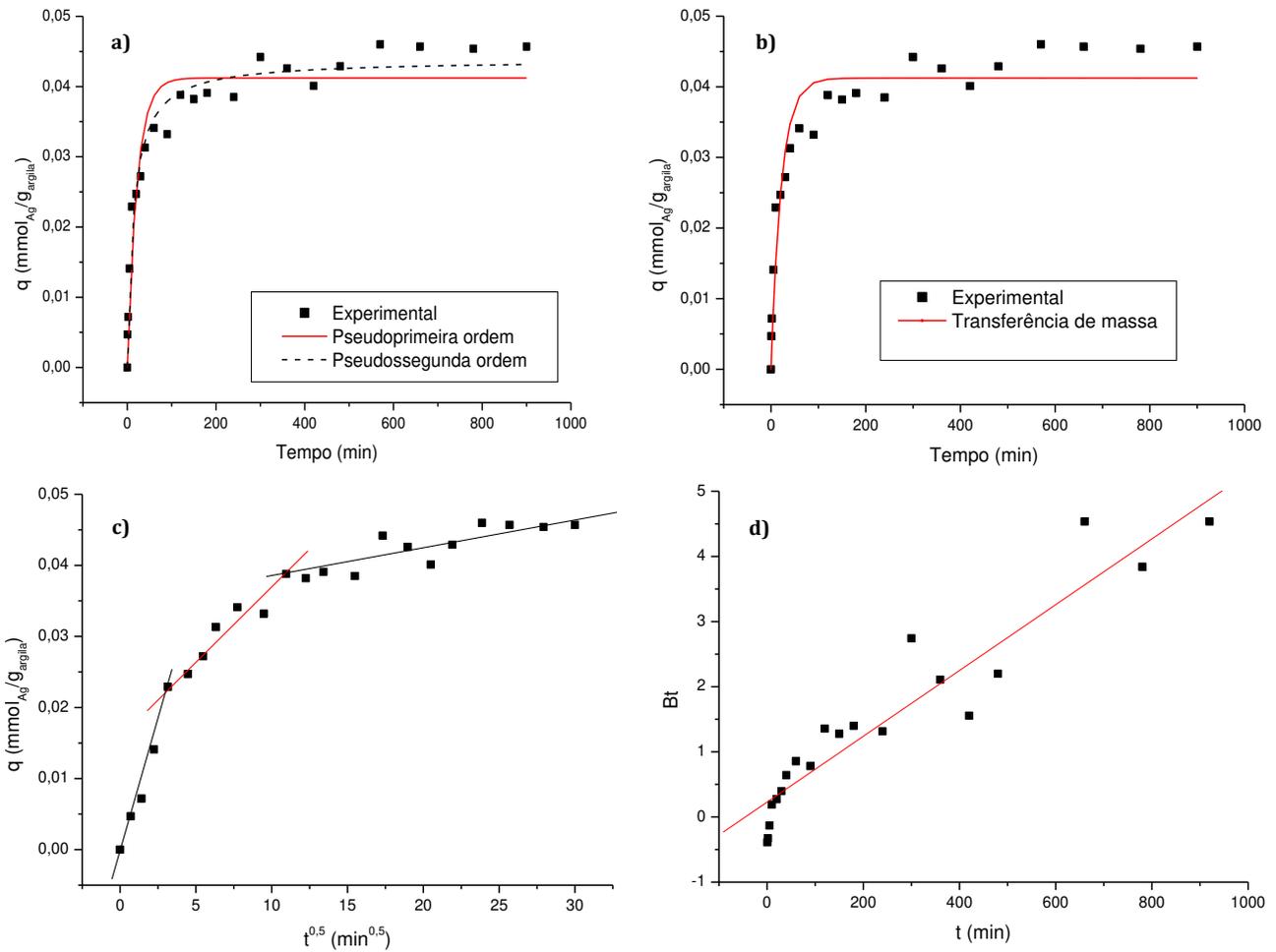


Figura 18. Ajustes das curvas cinéticas para concentração inicial de prata de 50 ppm nos seguintes modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosseguada ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula; d) Modelo de Boyd.

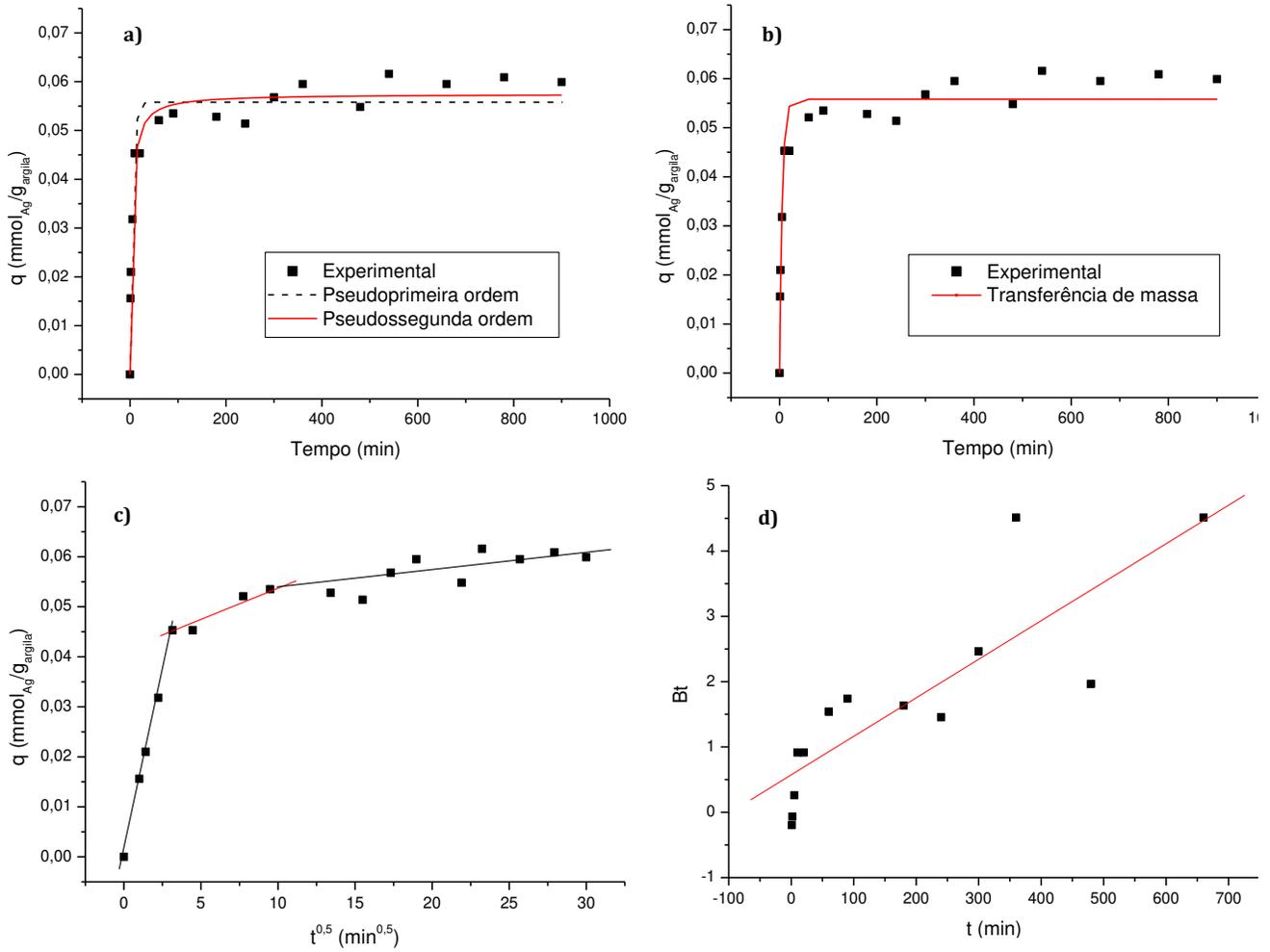


Figura 19. Ajustes das curvas cinéticas para concentração inicial de prata de 100 ppm nos seguintes modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula; d) Modelo de Boyd.

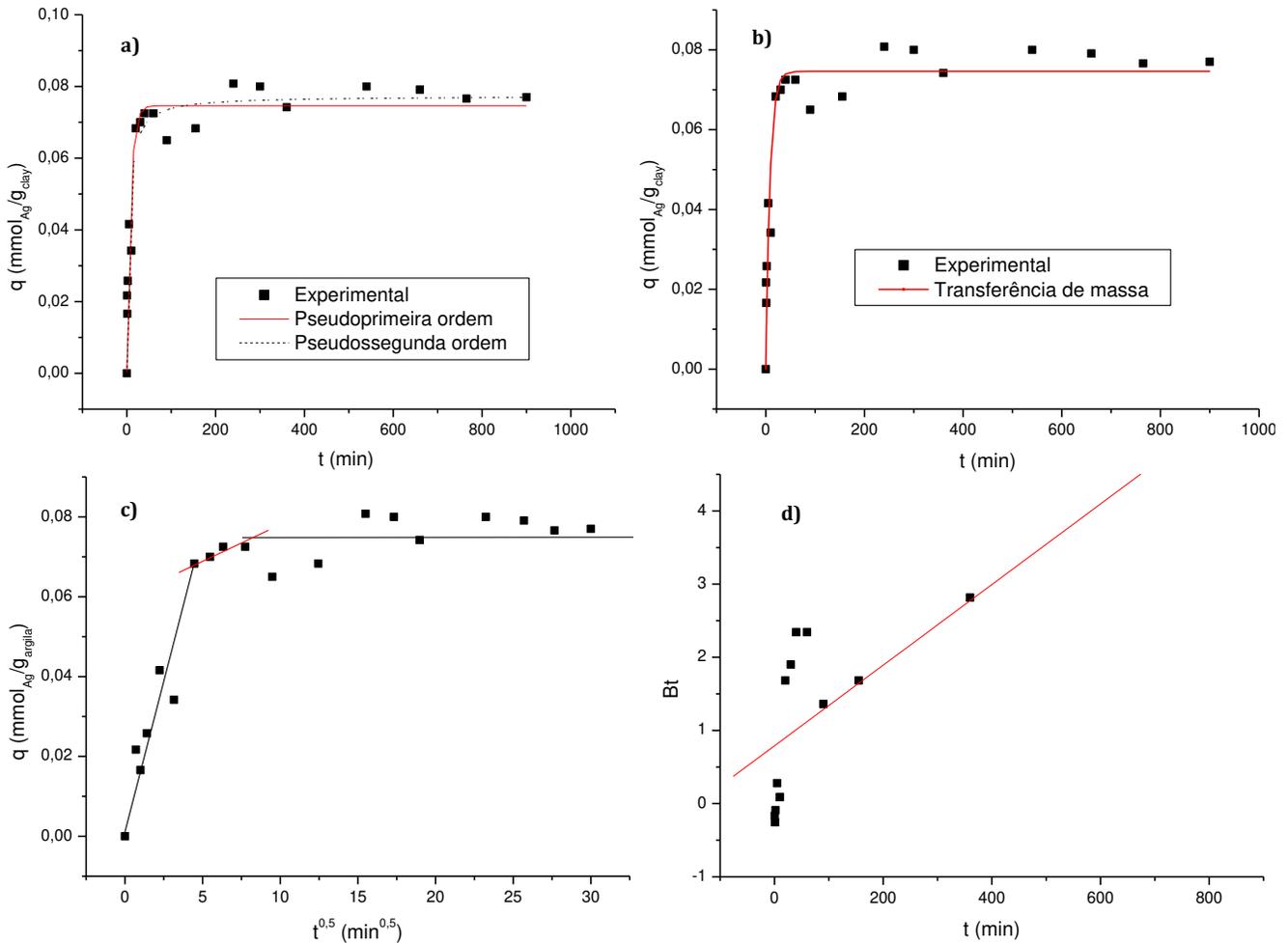


Figura 20. Ajustes das curvas cinéticas para concentração inicial de prata de 200 ppm nos seguintes modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosseguada ordem; b) Transferência de massa em filme externo; c) Difusão intrapartícula; d) Modelo de Boyd.

As Figuras 18 (a e b), 19 (a e b) e 20 (a e b) apresentam as curvas q vs. tempo ajustadas para os modelos de pseudoprimeira, pseudosseguada ordem, e Transferência de Massa. Já os gráficos apresentados pelas Figuras 18c, 19c e 20c, que apresentam o gráfico q vs $t^{0.5}$ indicam os pontos que correspondem à etapa de difusão intrapartícula e foram ajustados linearmente para o encontro da constante K_i e da espessura da camada limite (c). Os pontos que foram linearizados estão indicados nas Figuras com uma reta vermelha. Por último, as Figuras 18d, 19d e 20d apresentam o gráfico da função Bt por tempo, para que fossem determinadas as etapas limitantes da cinética do processo. Apesar das intersecções das retas estarem próximas da origem (principalmente para a

concentração de 200 ppm de prata), estas não cruzam o eixo zero, indicando que o processo é governado, principalmente, pelo transporte externo.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros e constantes obtidas para cada uma das concentrações de prata estudada, assim como os valores do coeficiente de determinação R^2 e do Desvio Médio Relativo (DMR), que indicam a adequação do modelo aos dados experimentais. Nesta Tabela, a primeira linha apresenta os valores experimentais das quantidades de prata adsorvida no equilíbrio (q_e) para as três concentrações avaliadas.

Tabela 6. Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas obtidas para as três concentrações iniciais de prata avaliadas (CANTUARIA et al., 2014a).

Modelo	Parâmetro	Concentração		
		50 ppm	100 ppm	200 ppm
Pseudoprimeira ordem	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,046	0,062	0,077
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,041	0,056	0,074
	k_1 (min ⁻¹)	0,046	0,184	0,118
	R^2	0,920	0,944	0,907
	DMR (%)	55,71	36,80	54,88
Pseudosseguada ordem	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,044	0,057	0,077
	k_2 (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	1,620	4,906	2,727
	R^2	0,969	0,974	0,934
	DMR (%)	52,15	31,72	49,79
Transferência de Massa em Filme Externo	K_{TM} (min ⁻¹)	0,026	0,089	0,047
	R^2	0,966	0,973	0,964
	DMR (%)	16,45	9,60	17,07
Difusão Intrapartícula (Weber e Morris)	k_i (mmol.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	$1,640.10^{-3}$	$1,460.10^{-3}$	$1,350.10^{-3}$
	c (mmol.g ⁻¹)	0,019	0,040	0,063
	R^2	0,921	0,952	0,825
	DMR (%)	4,72	1,60	0,88
Modelo de Boyd	D_i (cm ² .min ⁻¹)	$9,351.10^{-7}$	$1,093.10^{-6}$	$1,020.10^{-6}$
	R^2	0,894	0,710	0,671

Pelos valores de R^2 listados na Tabela 6, os modelos se ajustaram significativamente bem aos dados, com exceção do modelo de Boyd. Entretanto, pode-se observar que os modelos de pseudoprimeira e pseudosseguada ordem apresentaram valores de DMR relativamente altos, indicando ajustes menos adequados por estes

modelos. Esse fato provavelmente ocorreu porque os pontos experimentais e calculados do início da curva se encontraram bem próximos, mas, para instantes de tempo mais elevados, foi observado um distanciamento elevado entre esses valores, aumentando o valor do DMR. Apesar de o ajuste aos dados da curva cinética a 200 ppm apresentar o menores valores de R^2 e maiores valores de DMR (fato que indica um ajuste menos adequado dos dados experimentais), a diferença não foi significativa ao se comparar o resultado dos ajustes para todas as concentrações estudadas.

De forma geral, ao se analisar os valores de R^2 , verifica-se que o modelo de Transferência de Massa em Filme Externo apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais. Por outro lado, através dos valores de DMR, observa-se que o modelo de Difusão Intrapartícula apresentou os melhores resultados. Este fato provavelmente ocorre porque o ajuste por este modelo é feita para uma faixa pequena de pontos que foram linearizadas, o que fez com que os valores calculados e experimentais se tornassem mais próximos uns dos outros. Apesar disso, o modelo de Transferência de Massa em Filme Externo também apresenta bons valores para este parâmetro, e, desta forma, conclui-se que este modelo foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O fato de este modelo ter apresentado bons resultados confirma o apresentado pelo Modelo de Boyd de que a cinética é controlada principalmente pela transferência externa.

Para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, observa-se que os valores obtidos para q_e (concentração do soluto adsorvida em equilíbrio) crescem de acordo com o aumento da concentração inicial de prata. Entretanto, tanto a constante de primeira ordem quanto de segunda ordem são maiores para a curva de concentração 100 ppm, indicando uma maior velocidade de adsorção neste condição em comparação com as outras concentrações. Ao comparar a quantidade de prata adsorvida no equilíbrio (q_e) obtida pelos dois modelos, observa-se que ambos apresentaram valores próximos para este parâmetro. Todavia, ao compará-los com q_e determinado experimentalmente, verifica-se que esses valores relativamente se distanciam para as concentrações de 50 e 100 ppm. Esse distanciamento entre a quantidade adsorvida encontrada pelo modelo e obtida experimentalmente também foi encontrado por Phothitontimongkol et al. (2013) para adsorção de prata em argila hectorita. Além disso, este mesmo autor e Sari e Tuzen (2013) também verificaram melhores ajustes para o modelo de pseudossegunda ordem do

que para o modelo de pseudoprimeira ordem. Este fato pode ser explicado pelo fato de que este modelo não descreve adequadamente o número de sítios ativos disponíveis.

No ajuste de difusão intrapartícula, a curva de q vs $t^{0.5}$ é dividida em três estágios, como pode ser verificado nas Figuras 18, 19 e 20c: na primeira etapa, ocorre a etapa de difusão na superfície externa da partícula; na segunda parte, há uma adsorção gradual, na qual a difusão intrapartícula é a etapa controladora; por último, o terceiro estágio corresponde ao início do equilíbrio. Os pontos presentes no segundo estágio foram então linearizados e obtiveram valores relativamente altos para essa linearização, indicando que a difusão intrapartícula também interfere na velocidade do processo, apesar de não ser o fator controlador. Além disso, para este mesmo modelo, pode-se observar que quanto maior a concentração inicial de prata, maior a espessura da camada limite e menor o valor da constante de difusão intrapartícula (k_i).

Para o modelo de transferência de massa em filme externo, verifica-se que a constante de transferência de massa (K_{TM}) é maior para concentração de 100 ppm, seguindo pela concentração de 200 ppm e, por último, de 50 ppm. Da mesma forma, o coeficiente de difusão eficaz (D_i) encontrado pelo Modelo de Boyd também segue a mesma ordem de crescimento, revelando uma relação entre esses dois parâmetros. O fato de existir essa relação indica que o fator determinante para o coeficiente de difusão eficaz é a difusão externa da partícula de adsorbato até a superfície do sólido, mostrando mais uma vez a importância do transporte externo. Além disso, pode-se observar a existência de uma relação entre K_{TM} e a constante de difusão intrapartícula K_i para a concentração de 50 ppm. Foi possível notar que esta concentração apresentou o menor valor para K_{TM} e também o maior valor para K_i , indicando uma maior interferência da difusão intrapartícula na velocidade do processo quando comparado com as outras concentrações.

4.4 Estudo de equilíbrio: isotermas e grandezas termodinâmicas

4.4.1 Modelagem das isotermas

As Figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam as isotermas obtidas para diferentes temperaturas: 10, 20, 40 e 60 °C. Cada isoterma foi ajustada através dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. A Tabela 7 apresenta os valores dos

parâmetros obtidos para cada modelo, o valor do coeficiente de determinação R^2 e o valor do desvio médio relativo (DMR) para indicar a adequação do modelo aos dados experimentais. Nesta tabela, a primeira linha apresenta os valores experimentais das quantidades de prata adsorvida no equilíbrio (q_e) para todas as temperaturas estudadas.

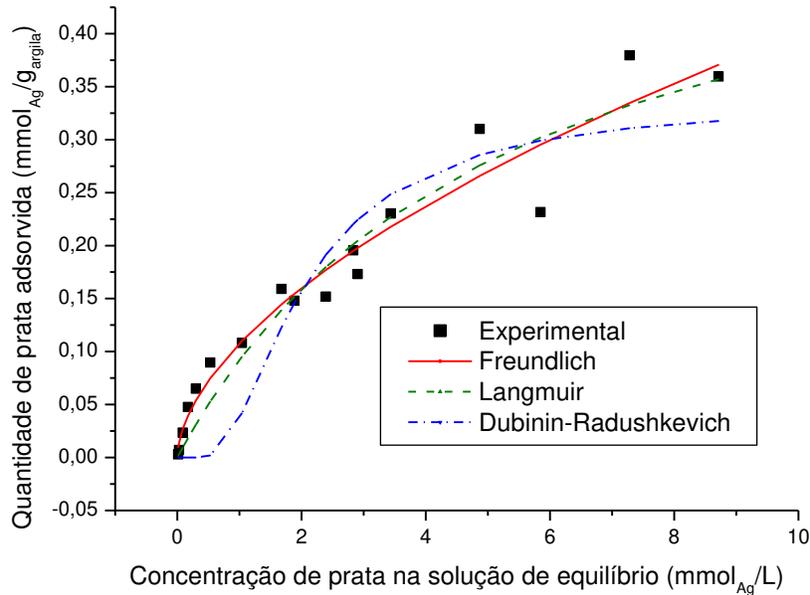


Figura 21. Isotherma de equilíbrio da adsorção de prata em argila verde-lodo a 10 °C.

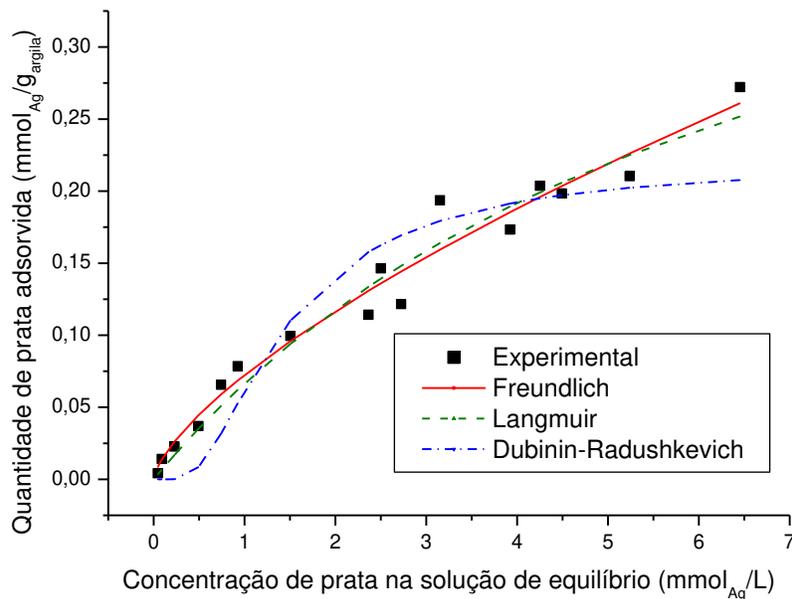


Figura 22. Isotherma de equilíbrio da adsorção de prata em argila Verde-lodo a 20 °C.

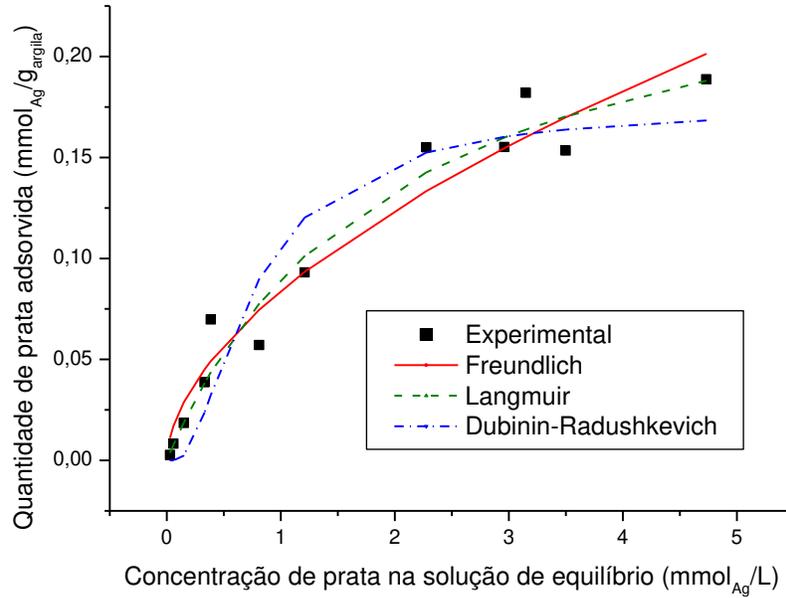


Figura 23. Isoterma de equilíbrio da adsorção de prata em argila Verde-lodo a 40 °C.

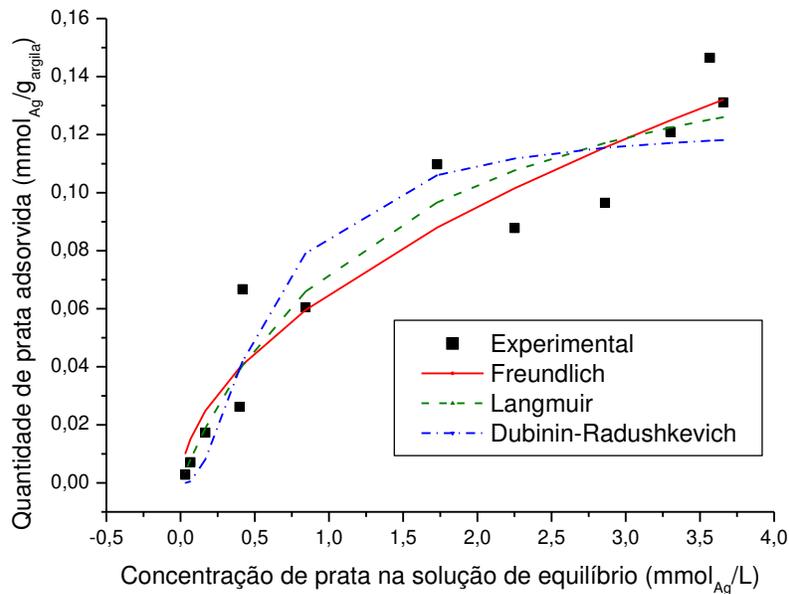


Figura 24. Isoterma de equilíbrio da adsorção de prata em argila Verde-lodo a 60 °C.

Observando as Figuras 21 a 24, é possível verificar que as isotermas apresentam aproximadamente o mesmo comportamento para todas as temperaturas. Esse comportamento pode ser verificado pelo formato da curva, indicando que o equilíbrio é favorável. Analisando as quantidades máximas de prata adsorvida, pode-se verificar, também, que a isoterma a 10 °C apresentou o maior valor deste parâmetro. Da mesma maneira, pode-se observar que a menor quantidade de prata adsorvida foi verificada na

temperatura de 60 °C. Assim, conclui-se que quanto maior a temperatura, menor a quantidade de metal adsorvido, o que indica que o processo é exotérmico em todo o intervalo estudado.

Tabela 7. Parâmetros obtidos com os modelos Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich das isotermas obtidas a diferentes temperaturas.

Modelo	Parâmetro	Temperatura			
		10°C	20°C	40°C	60°C
Langmuir	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,357	0,272	0,188	0,147
	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,570	0,515	0,266	0,173
	K_L (L.mmol ⁻¹)	0,193	0,148	0,507	0,729
	R_L	0,296	0,424	0,230	0,216
	R^2	0,935	0,964	0,964	0,916
	DMR (%)	25,82	14,94	13,56	19,53
Freundlich	K_f (L.mmol ⁻¹)	0,108	0,072	0,084	0,065
	N	1,749	1,453	1,778	1,846
	R^2	0,953	0,971	0,955	0,916
	DMR (%)	29,18	15,84	49,91	48,17
Dubinin-Radushkevich	X_m (mmol.g ⁻¹)	0,335	0,219	0,175	0,123
	k (mol ² .kJ ⁻²)	0,829	0,447	0,152	0,094
	E (kJ.mol ⁻¹)	0,777	1,058	1,814	2,306
	R^2	0,829	0,872	0,912	0,884
	DMR (%)	48,62	38,14	41,59	21,26

Através da Tabela 7, pode-se observar que, de uma forma geral, o modelo de Langmuir apresentou melhores ajustes para os dados experimentais obtidos. Pode-se verificar que, apesar de o modelo de Freundlich ter fornecido bons resultados para R^2 , o valor de DMR indicou um distanciamento significativamente elevado entre os dados experimentais e calculados. No estudo realizado por Sari e Tüzen (2013) para adsorção de prata em Vermiculita bruta e também no estudo de Akgül et al. (2006) sobre adsorção de prata pela zeólita clinoptilolita, também foi verificado um melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Langmuir.

Por outro lado, verifica-se também que o modelo de Dubinin-Radushkevich não forneceu um ajuste muito favorável dos dados, mostrando que, provavelmente, as hipóteses assumidas pelos modelos de Langmuir e Freundlich (como a homogeneidade do processo e números infinitos de sítios, respectivamente) descrevem bem as características do conjunto adsorvente-adsorbato. Khan et al. (1995), ao estudar o

equilíbrio na adsorção de prata em bentonita, não obtiveram resultados favoráveis no ajuste dos dados pelo modelo D-R, indicando que este modelo pode apresentar limitações para descrever a adsorção de prata por esse tipo de adsorvente (CANTUARIA et al., 2014b).

Outra comparação possível de ser realizada é a comparação dos valores obtidos para q_e (quantidade de prata adsorvida experimentalmente) com os valores da quantidade máxima adsorvida (q_m) fornecidos pelo modelo de Langmuir. Pode-se verificar que estes valores estão de acordo e seguem a mesma ordem de crescimento da quantidade adsorvida: $q_{10^\circ\text{C}} > q_{20^\circ\text{C}} > q_{40^\circ\text{C}} > q_{60^\circ\text{C}}$, o que era esperado. Além disso, como o valor da constante R_L obtida por esse modelo está entre 0 e 1 pode-se concluir que as isotermas apresentadas são favoráveis.

Através dos resultados obtidos pelo modelo de Freundlich, nota-se que os valores para a constante K não se diferem significativamente um dos outros, o que era esperado já que essa constante representa a concentração adsorviva do adsorvente e este é o mesmo para todas as isotermas. Em relação à constante empírica n , os valores obtidos também não se diferem significativamente, revelando que a intensidade de adsorção é próxima para todas as temperaturas.

Com os valores obtidos para os parâmetros do modelo de D-R, observa-se que o valor da constante X_m , que representa a capacidade de adsorção, é maior para a temperatura de 10 °C, seguido pela temperatura de 20 °C, 40 °C e por último 60 °C. Este fato mais uma vez indica que o processo é favorecido com a diminuição da temperatura. Por este modelo, também é possível adquirir informação sobre o tipo de tipo de adsorção envolvida nesse processo: como o valor na energia de sorção (E) é menor que 8 kJ.mol⁻¹ para todas as temperaturas, verifica-se que esse processo é caracterizado por adsorção física.

Por meio dos resultados obtidos experimentalmente para as isotermas de equilíbrio, foi possível verificar a máxima capacidade de adsorção de prata em argila Verde-lodo. Usando os resultados obtidos pelo modelo de Langmuir para a temperatura de 20 °C (sendo esta a temperatura mais próxima da temperatura ambiente), a capacidade máxima encontrada foi 0,515 mmolAg/g (ou 55,55 mg Ag/g). Este resultado se mostra

bastante favorável quando comparado com outros dados da literatura. A Tabela 8 apresenta a comparação entre esses valores para diversos adsorventes estudados.

Tabela 8. Capacidades máximas de remoção de prata para diferentes adsorventes encontradas na literatura

Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})	Referência
Clinoptilolita (zeólita natural)	33,23	AKGUL et al (2006)
Perlita expandida	8,46	GHASSABZADEH et al. (2010)
Carvão proveniente da Turquia	1,87	KARABAKAN et al. (2003)
Vermiculita bruta	46,2	SARI e TÜZEN (2013)
Vermiculita modificada com óxido de manganês	69,2	SARI e TÜZEN (2013)
Argila hectorita	49,5	PHOTHITONTIMONGKOL et al. (2013)
Argila bentonítica Verde-lodo	55,5	Este trabalho

4.4.2 Obtenção das grandezas termodinâmicas

4.4.2.1 Lei de Henry

Os gráficos exibidos nas Figuras 21,22,23 e 24 também foram utilizados para a obtenção da constante de Henry K para cada temperatura. É importante ressaltar que os pontos linearizados foram aqueles em que as concentrações eram baixas, já que a Lei de Henry deve ser utilizada apenas em condições de diluição infinita. O gráfico de $\ln K$ versus o inverso da temperatura (em Kelvin) (Figura 25) foi traçado e os valores dos coeficientes lineares e angulares da equação da reta foram utilizados para se obter os valores de variação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS). O valor da variação da Energia de Gibbs (ΔG) também foi encontrado através do valor da constante de Henry.

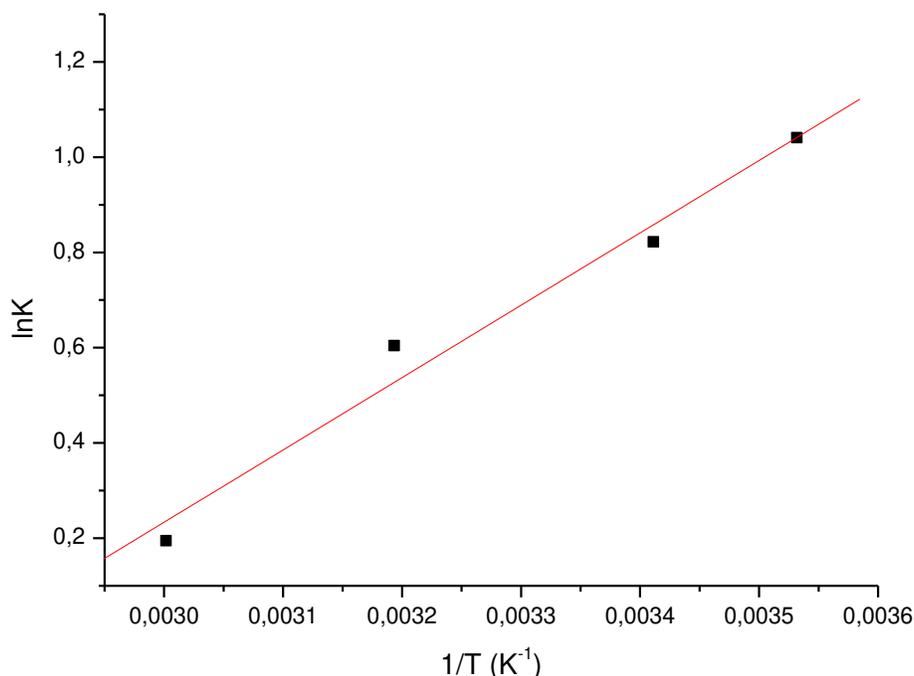


Figura 25. Gráfico de $\ln K$ versus o inverso da temperatura para obtenção de grandezas termodinâmicas.

Observando a Figura 25, nota-se que os dados apresentaram uma tendência linear para os todos os valores de $1/T$ (ou seja, para as temperaturas de 333 K, 313 K, 293 K e 283 K). Este fato indica que a adsorção da prata com a argila Verde-lodo apresenta um comportamento termodinâmico único para toda a faixa de temperatura trabalhada. As grandezas termodinâmicas ΔG (Energia de Gibbs), ΔH (entalpia) e ΔS (entropia) estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Grandezas termodinâmicas obtidas para o processo de adsorção de prata em argila Verde-lodo para as temperaturas 10, 20, 40 e 60 °C.

Grandeza	Temperatura			
	10°C	20°C	40°C	60°C
Constante de Henry	2,8317	2,276	1,830	1,215
ΔG (kJ.mol ⁻¹)	-2,450	-2,005	-1,573	-0,539
ΔH (kJ.mol ⁻¹)		-12,632		
ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		-35,956		

Através dos resultados exibidos na Tabela 9, observa-se que, para todas as temperaturas, o valor encontrado para ΔG foi negativo, revelando a espontaneidade do

processo. Este fato é esperado para os processos de adsorção. O valor da Energia de Gibbs também pode ser utilizado para verificar se o processo é controlado por fisissorção (quando ΔG possui o valor até $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ou por quimissorção (quando estes valores estão entre -400 a $-80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (YU et al., 2001). Para a adsorção de prata por argila Verde-lodo, verifica-se que a fisissorção é dominante no processo, informação também demonstrada por meio da análise do modelo de Dubinin-Radushkevich.

Em relação aos valores de ΔH , verifica-se que este é negativo, mostrando mais uma vez que o processo de adsorção de prata em argila Verde-lodo é exotérmico, fato também verificado pelas análises das curvas obtidas experimentalmente (Figuras 19 a 22). Em relação aos valores de ΔS (parâmetro referente à desordem do processo), observa-se que este valor é negativo, ou seja, ocorre uma diminuição da entropia. Valores negativos de ΔH , ΔG e ΔS também foram encontrados por Khan et al. (1995) para a adsorção de prata em bentonita, no qual foi utilizado o mesmo método de Henry.

4.4.2.2 Método de Wu

O método estabelecido por Xiaoufu (2009), também conhecido por Método de Wu, foi utilizado para a obtenção da energia de Gibbs envolvida no processo de adsorção de prata por argila Verde-lodo nas quatro temperaturas trabalhadas. A Tabela 10 sintetiza os resultados obtidos para cada valor de concentração inicial de prata A_0 . O valor de β foi encontrado pela multiplicação da máxima quantidade de prata adsorvida para cada temperatura pela massa molar da prata. Assim, para 283 K, $\beta = 40,9 \text{ mg/g}$; para 293 K, $\beta = 29,4 \text{ mg/g}$; para 313 K, $\beta = 20,4 \text{ mg/g}$ e para 333K, $\beta = 15,8 \text{ mg/g}$. Com os valores mostrados na tabela, incluindo os valores de x (razão entre a concentração do equilíbrio do íon adsorvido na superfície do sólido) e y (razão da concentração inicial do íon (A_0) pela concentração do adsorvente W_0) encontrou-se os valores para ΔG .

Tabela 10. Valores obtidos para x , y e ΔG (energia de Gibbs) para a adsorção de íons de prata por argila Verde-lodo em diferentes concentrações iniciais de prata (A_0) e diferentes temperaturas.

T(K)		A_0															
		1,74	3,41	10,85	21,06	35,79	62,09	118,0	189,3	211,3	266,2	316,1	383,1	542,0	643,4	805,9	959,3
283	x (mg.L ⁻¹)	0,02	0,04	0,12	0,26	0,35	0,48	0,58	0,86	0,80	0,82	1,05	1,24	1,67	1,24	2,04	1,94
	y (g.L ⁻¹)	0,17	0,34	1,09	2,11	3,58	6,21	11,82	18,93	21,13	26,62	31,61	38,31	54,20	64,34	80,59	95,93
	x/y (mg.g ⁻¹)	0,09	0,11	0,12	0,12	0,10	0,08	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02
	x/β (g.L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,05	0,05
	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	-0,44	-1,08	-3,57	-7,26	-9,78	-13,40	-15,96	-23,46	-21,75	-22,26	-28,69	-33,78	-45,51	-33,81	-55,62	-52,55
T(K)		A_0															
		5,09	10,32	26,03	55,23	83,50	104,0	167,7	261,3	277,5	300,3	350,3	432,4	469,6	495,2	576,3	710,7
293	x (mg.L ⁻¹)	0,02	0,08	0,12	0,20	0,35	0,42	0,54	0,62	0,79	0,66	1,05	0,94	1,10	1,07	1,13	1,47
	y (g.L ⁻¹)	0,51	1,03	2,60	5,52	8,35	10,40	16,77	26,14	27,75	30,04	35,03	43,25	46,96	49,53	57,64	71,08
	x/y (mg.g ⁻¹)	0,04	0,07	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	x/β (g.L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05
	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	-1,12	-3,78	-6,05	-9,81	-17,49	-20,93	-26,49	-30,36	-39,03	-32,33	-51,78	-46,18	-54,39	-52,93	-56,11	-72,86
T(K)		A_0															
		3,18	6,78	17,10	37,79	45,37	90,54	135,4	253,8	327,5	349,4	385,6	520,5	~	~	~	~
313	x (mg.L ⁻¹)	0,02	0,05	0,10	0,21	0,38	0,31	0,50	0,84	0,84	0,98	0,83	1,02	~	~	~	~
	y (g.L ⁻¹)	0,32	0,68	1,71	3,78	4,54	9,05	13,54	25,39	32,76	34,95	38,56	52,06	~	~	~	~
	x/y (mg.g ⁻¹)	0,05	0,07	0,06	0,06	0,08	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	~	~	~	~
	x/β (g.L ⁻¹)	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	~	~	~	~
	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	-0,77	-2,37	-5,28	-11,05	-20,13	-16,24	-26,56	-44,34	-44,33	-52,12	-43,77	-53,94	~	~	~	~
T(K)		A_0															
		3,56	7,61	19,01	44,22	48,61	94,07	192,5	247,5	313,7	362,7	392,6	401,6	~	~	~	~
333	x (mg.L ⁻¹)	0,02	0,04	0,09	0,14	0,36	0,33	0,59	0,47	0,52	0,65	0,79	0,71	~	~	~	~
	y (g.L ⁻¹)	0,34	0,76	1,90	4,42	4,86	9,41	19,25	24,76	31,38	36,27	39,27	40,16	~	~	~	~
	x/y (mg.g ⁻¹)	0,04	0,05	0,05	0,03	0,07	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	~	~	~	~
	x/β (g.L ⁻¹)	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	~	~	~	~
	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	-0,80	-2,02	-4,93	-7,44	-19,21	-17,23	-31,37	-24,97	-27,44	-34,47	-41,88	-37,41	~	~	~	~

Através da Tabela 10, observa-se que os valores obtidos para ΔG são negativos, indicando a espontaneidade do processo. Esse fato está de acordo com os princípios termodinâmicos esperados para o processo de adsorção. Ao comparar os valores de ΔG obtidos por este método e pela Lei de Henry, verifica-se que estes valores se diferem, principalmente pelo fato de que no método de Wu este parâmetro é calculado para cada concentração inicial de soluto, o que não ocorre no primeiro método descrito.

4.4.3 Projeto simplificado de adsorção em batelada

O projeto simplificado de adsorção em batelada foi feito a partir do balanço de massa representado anteriormente. Foi utilizado o Modelo de Langmuir para a isoterma a fim de substituir o valor de q_e (quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio) já que este modelo apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais. Assim, o balanço de massa torna-se:

$$W = V \cdot \frac{C_0 - C_e}{q_e} = V \cdot \frac{C_0 - C_e}{\frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}} \quad (49)$$

Foram utilizadas as constantes q_{max} e K_L , determinadas pelo modelo de Langmuir, para a isoterma obtida à temperatura de 20 °C, já que este sistema trabalha com um valor mais próximo da temperatura ambiente. Para os cálculos realizados, considerou-se uma concentração inicial de prata de 1 mmol.L⁻¹. Os resultados obtidos para a massa de adsorvente necessária para diferentes volumes de efluentes e para os potenciais de remoção de 40, 60 e 90% estão mostrados na Figura 26.

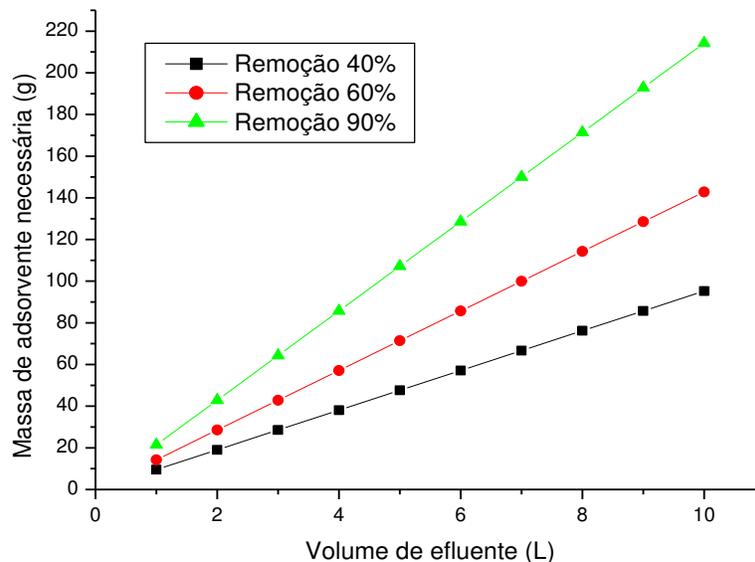


Figura 26. Massa de adsorvente necessária para remoção de 40, 60 e 90 % de prata para diferentes volumes de efluentes contaminados à temperatura de 20 °C.

Pelo gráfico observado na Figura 26, observa-se que quanto maior o percentual de remoção de prata, maior a quantidade de argila necessária para o processo, o que é

esperado. Pode-se verificar que, para um percentual de remoção de 90%, a quantidade de argila necessária é relativamente elevada. Entretanto, devido ao baixo custo da argila Verde-lodo (que pode ser verificado por meio da Tabela 4), este processo se torna viável economicamente.

4.5 Remoção em sistema dinâmico

4.5.1 Estudo fluidodinâmico

O estudo fluidodinâmico foi realizado através da análise das curvas de ruptura obtidas para três vazões determinadas: 3, 4 e 5 mL/min. Essas curvas estão apresentadas na Figura 27.

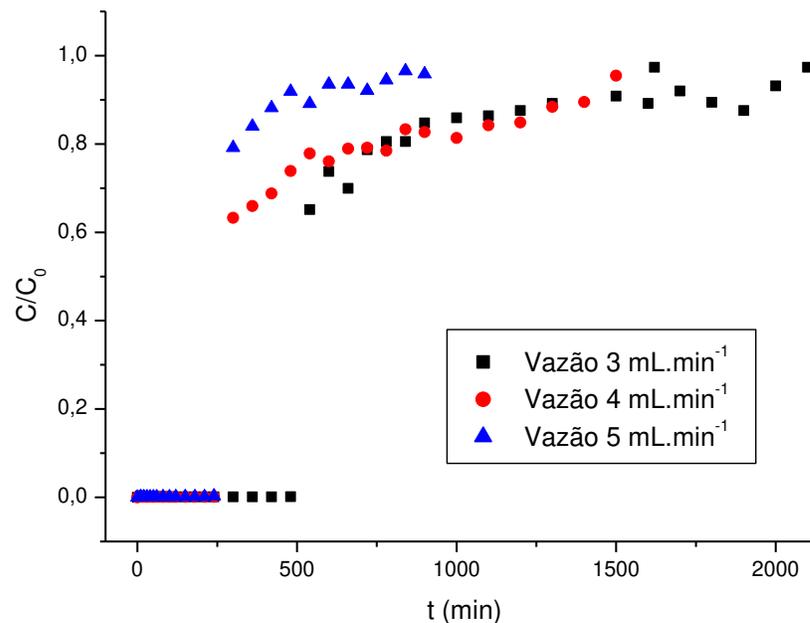


Figura 27. Curvas de ruptura para as três vazões analisadas no estudo fluidodinâmico: 3, 4 e 5 mL/min.

Através da Figura 27, pode-se observar que todas as curvas apresentam comportamentos similares, com resistência à saturação do leito. Estas curvas mostraram uma mudança abrupta próxima a uma função degrau na região do ponto de ruptura, indicando um comportamento próximo da idealidade. Além disso, pode-se observar que, quanto menor a vazão trabalhada, maior é o tempo para a saturação da coluna. Os

parâmetros de eficiência, de remoção e de transferência de massa no leito que foram obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros experimentais obtidos para as curvas de ruptura nas vazões estudadas.

Parâmetros	Vazão volumétrica		
	3 mL.min ⁻¹	4 mL.min ⁻¹	5 mL.min ⁻¹
q _t (mmol.g ⁻¹)	0,250	0,230	0,191
q _u (mmol.g ⁻¹)	0,164	0,063	0,139
ZTM (cm)	5,182	10,887	4,085
%RT	32,62	34,00	36,61

Com os parâmetros exibidos na Tabela 11, as vazões estudadas foram analisadas a fim de se encontrar aquela com os melhores resultados de remoção de prata pela argila Verde-lodo. Pelos valores de quantidade total de metal removida (q_t) e quantidade útil removida até o ponto de ruptura (q_u), verifica-se que a vazão de 3 mL/min apresentou os melhores resultados. Entretanto, o valor obtido para Zona de Transferência de Massa foi melhor para a vazão de 5 mL/min, pois quanto menor este valor, mais próximo da idealidade este se encontra. Além disso, a porcentagem de remoção total foi maior para esta mesma vazão, indicando uma melhor eficiência do processo. Dessa forma, a vazão de 5 mL/min foi selecionada como a melhor vazão para os ensaios seguintes de adsorção/dessorção (CANTUARIA et al., 2014c).

Posteriormente, as curvas de ruptura obtidas e mostradas na Figura 27 foram ajustadas pelo modelo de Bohart-Adams (*quasichemical*). Os ajustes obtidos e os parâmetros encontrados para esta modelagem estão mostrados na Figura 28 e Tabela 12, respectivamente.

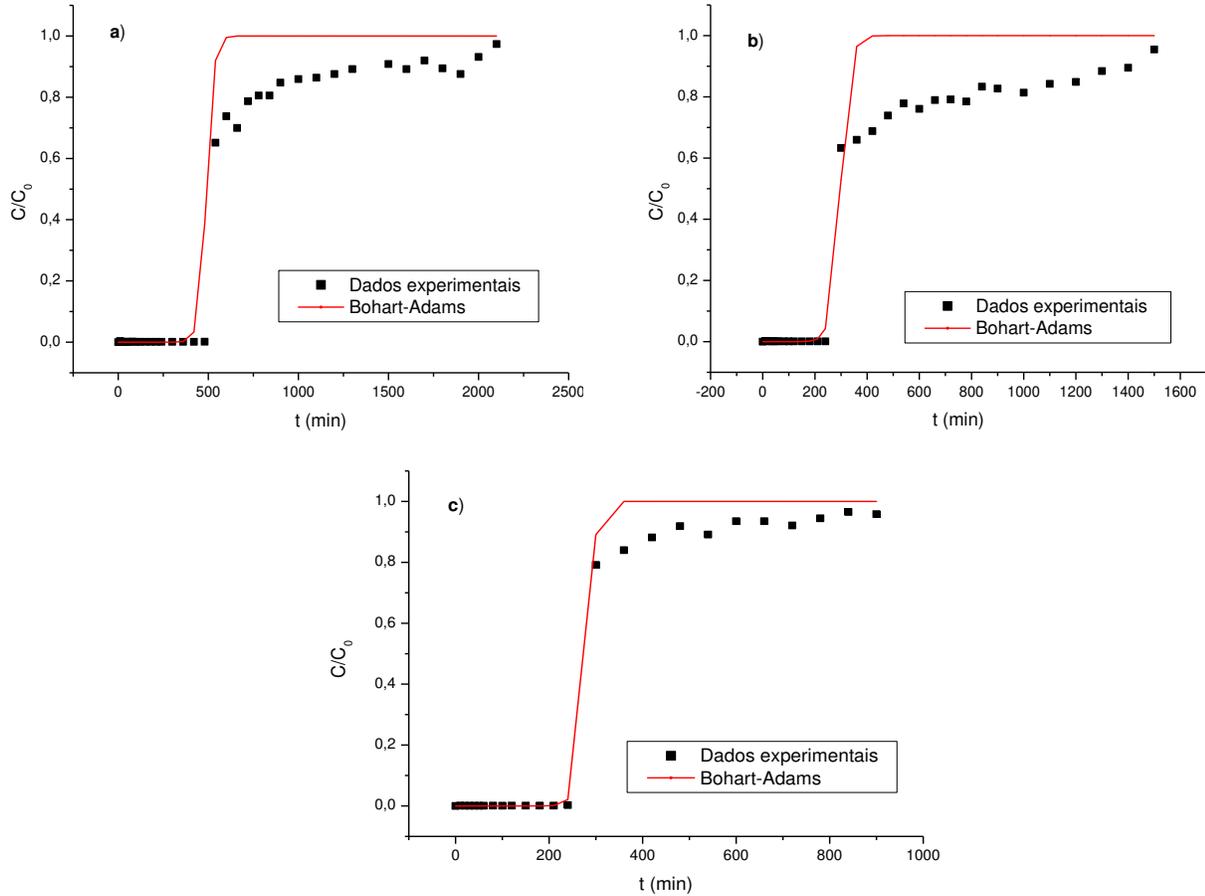


Figura 28. Ajuste do modelo Bohart-Adams para as curvas de ruptura obtidas para a remoção de prata em leito em diferentes vazões: a) 3 mL/min; b) 4 mL/min; c) 5 mL/min.

Tabela 12. Parâmetros de Bohart-Adams obtidos para as três vazões estudadas.

Parâmetros	Vazão volumétrica		
	3 mL.min ⁻¹	4 mL.min ⁻¹	5 mL.min ⁻¹
k (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0018	0,020	0,036
q_0 (mmol.g ⁻¹)	300	240	290

De acordo com a Tabela 12 e pelas definições das constantes obtidas por este ajuste, verifica-se que a constante *quasichemical* k aumenta com o crescimento do fluxo utilizado no experimento. Este fato mostra que uma maior vazão aumenta a taxa de remoção da prata. A análise do parâmetro q_0 indica que a concentração da prata no adsorvente foi maior para a vazão de 3 mL/min.

Por fim, também foi analisado neste estudo a Eficiência de Recuperação de Solvente (ERS). Este parâmetro aponta uma relação entre o volume de água utilizado para a preparação do efluente (V_E) com o volume de água purificada até o ponto de ruptura (V_b). Assim, quanto maior o valor da ERS, maior é a quantidade de água purificada pelo processo, sendo, então, um indicador da eficiência ambiental do tratamento. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Eficiência de Recuperação de Solvente do processo de adsorção para as três vazões analisadas.

Parâmetros	Vazão volumétrica		
	3 mL.min ⁻¹	4 mL.min ⁻¹	5 mL.min ⁻¹
V_E (mL)	4960	6000	4500
V_b (mL)	1440	960	1200
ERS (%)	29,0	16,0	26,7

Pelos resultados mostrados na Tabela 13, verifica-se que a vazão 4 mL/min apresentou o resultado mais baixo para a ERS. A vazão 3 mL/min apresentou resultado um pouco mais elevado que para a vazão de 5 mL/min. Apesar disso, esta última vazão continuou sendo a selecionada para os futuros experimentos.

4.5.2 Testes de dessorção: escolha do eluente

Para a escolha do eluente a ser utilizado nos ciclos de adsorção/dessorção realizados, foram feitos ensaios em banho para verificar a dessorção da prata com diversos eluentes: Ácido nítrico (HNO_3), Ácido sulfúrico (H_2SO_4), Ácido clorídrico (HCl), Cloreto de sódio (NaCl), Cloreto de cálcio ($CaCl_2$), Tiouréia (H_2NCSNH_2) e Fosfato de sódio (NaH_2PO_4). Os resultados obtidos para as concentrações finais de prata após o processo de dessorção estão expostos na Figura 29.

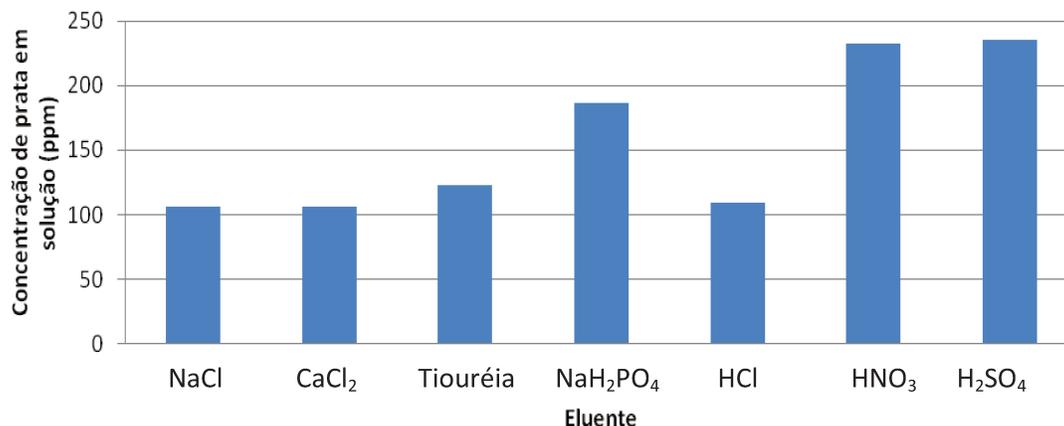


Figura 29. Ensaios de dessorção da prata com diversos eluentes.

Pela Figura 29, pode-se observar que os eluentes que apresentaram maior capacidade de dessorção da prata foram o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido nítrico (HNO₃). Embora a dessorção tenha sido maior com o ácido sulfúrico, a diferença entre os dois eluentes não foi muito significativa. Apesar de ambos os ácidos serem classificados como ácidos fortes, estudos revelam que os impactos ambientais gerados pelo ácido sulfúrico são maiores, como é o caso do estudo obtido por Rubin et al. (2014), que mostra, através do uso do inventário de ciclo de vida de ambos os ácidos, que as emissões causadas pelo H₂SO₄ são significativamente mais elevadas do que para o HNO₃. Portanto, optou-se pelo ácido nítrico como eluente a ser utilizado no processo de eluição da prata (CANTUARIA et al., 2014b).

4.5.3 Ciclos de adsorção-dessorção

Pelos resultados obtidos através do estudo fluidodinâmico, a vazão utilizada para os ciclos de adsorção/dessorção de prata foi 5 mL/min. Dessa forma, três ciclos de remoção de prata foram realizados, sendo que, após cada um desses, a coluna foi regenerada por um processo de eluição com ácido nítrico (HNO₃). A Figura 30 apresenta as curvas de ruptura obtidas para os três ciclos de adsorção e a Tabela 14 exibe os parâmetros dessas curvas (CANTUARIA et al., 2014c).

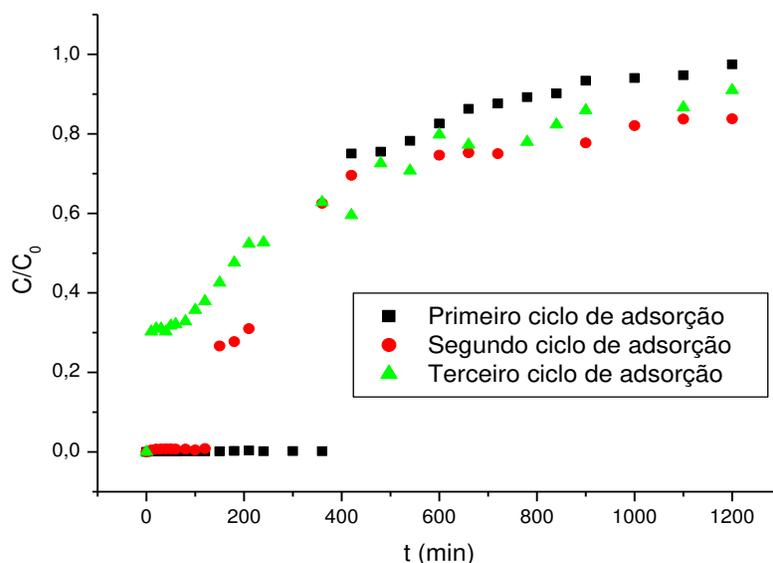


Figura 30. Curvas de ruptura para os três ciclos de remoção da prata em coluna.

Tabela 14. Parâmetros obtidos para os ciclos de remoção da prata.

Parâmetros	Ciclo de adsorção		
	1°	2°	3°
q_t (mmol.g ⁻¹)	0,178	0,102	0,104
q_u (mmol.g ⁻¹)	0,131	0,026	0
ZTM (cm)	3,961	11,151	15
%RT	40,69	38,72	31,01

A Figura 30 mostra que o primeiro ciclo de adsorção da prata possuiu o mesmo comportamento que aqueles verificados no estudo fluidodinâmico, o que era previsto. Assim, observa-se nesse ciclo uma mudança abrupta próxima a uma função degrau na região do ponto de ruptura, sendo o comportamento próximo da idealidade. Entretanto, observa-se que os outros ciclos (segundo e terceiro) se distanciaram do comportamento original, apresentando uma região mais extensa entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação da coluna. Este fato revela que o processo de regeneração com a eluição da prata altera as características de adsorção em leito fixo. Além disso, durante os experimentos, foi observado que, no último ciclo de remoção, o fluxo de operação caiu pela metade (aproximadamente 2,5 mL/min) em função de uma possível compactação do leito, aumentando a resistência à passagem do fluido. Esta ocorrência mostrou que a

coluna não suportaria outros ciclos de adsorção e que, assim, a adsorção de prata com argila Verde-lodo deve ser realizada em dois ciclos de adsorção/dessorção, no máximo. Apesar do número possível de ciclos de regeneração ser relativamente baixo, devido o baixo valor dessa argila em comparação com adsorventes mais comumente utilizados, este processo se torna bastante viável economicamente.

Ao comparar os resultados exibidos na Tabela 14 para o primeiro e segundo ciclo de remoção, verifica-se a redução dos valores de quantidade total de metal removida (q_t), da quantidade útil removida até o ponto de ruptura (q_u) e da porcentagem de remoção total (%RT). Além disso, o valor da ZTM cresce significativamente, indicando o distanciamento do segundo ciclo com a curva de ruptura ideal. Assim, nota-se que a eficiência de remoção diminui do primeiro ciclo para o segundo, o que era esperado.

Como dito anteriormente, o terceiro ciclo de adsorção apresentou uma mudança no fluxo de operação devido à exaustão da coluna. Apesar disso, mesmo no terceiro ciclo, o leito manteve sua capacidade de adsorção após o processo de regeneração com o uso de ácido nítrico como eluente. Porém, a quantidade útil removida (q_u) foi zero, o que significa que nenhuma quantidade de prata foi completamente adsorvida pela coluna, mesmo nos primeiros instantes do experimento (Figura 30). Por causa disso, o valor encontrado para a ZTM foi 15 cm (o valor da altura total do leito e o máximo valor para este parâmetro), o que indica que este ciclo apresentou o comportamento mais distante possível da idealidade.

As curvas de ruptura obtidas para os três ciclos de remoção foram ajustadas pelo modelo de Bohart-Adams. Esses ajustes estão mostrados na Figura 31, assim como os parâmetros desse ajuste estão apresentados na Tabela 15. Devido ao comportamento do terceiro ciclo, não foi possível ajustar essa curva pelo modelo e, portanto, estes resultados não foram apresentados.

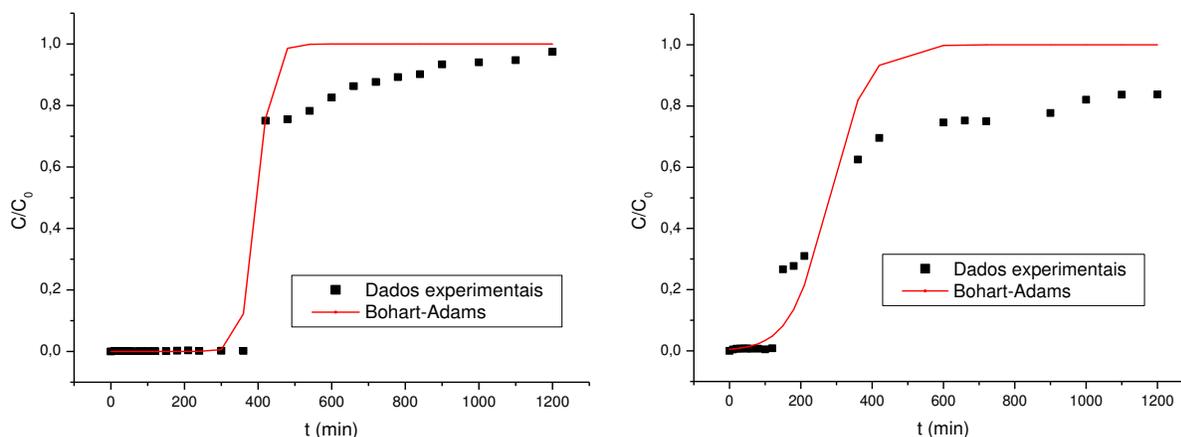


Figura 31. Ajuste do modelo Bohart-Adams para as curvas de ruptura obtidas para o primeiro e segundo ciclo de adsorção de prata em leito.

Tabela 15. Parâmetros de Bohart-Adams obtidos para o primeiro e segundo ciclo de adsorção.

Parâmetros	Ciclo de adsorção		
	1º	2º	3º
k (L.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,03	0,018	-
q_0 (mmol.g ⁻¹)	262	110	-

Ao comparar os parâmetros de Bohart-Adams da Tabela 15, é possível observar que a constante k decresce com a continuação da sequência dos ciclos. Este fato revela a alteração da taxa de remoção de prata devido o processo de regeneração da coluna. Da mesma maneira, o valor da constante q_0 também foi menor para o segundo ciclo, mostrando que a quantidade de prata adsorvida na argila Verde-lodo é significativamente menor para o segundo ciclo.

A Eficiência de Recuperação do Solvente também foi calculada para os dois primeiros ciclos de remoção. O resultado pode ser verificado na Tabela 16. Observa-se que a ERS é reduzida de 30% de recuperação para 10% de recuperação após o processo de regeneração do leito. Assim, esse processo diminui a eficiência da coluna, o que também era esperado.

Tabela 16. Eficiência de Recuperação de Solvente do processo de adsorção para o primeiro e segundo ciclo de adsorção.

Parâmetros	Ciclo de adsorção		
	1°	2°	3°
V_E (mL)	6000	6000	-
V_b (mL)	1800	600	-
ERS (%)	30,0	10,0	-

A dessorção de prata foi realizada após os três ciclos de adsorção mostrados anteriormente com HNO_3 utilizado como eluente. As curvas de dessorção para os três ciclos estão mostradas na Figura 32. É importante ressaltar que o terceiro ciclo de dessorção também não manteve o fluxo de operação previsto, tendo o seu valor alterado para aproximadamente metade do valor especificado.

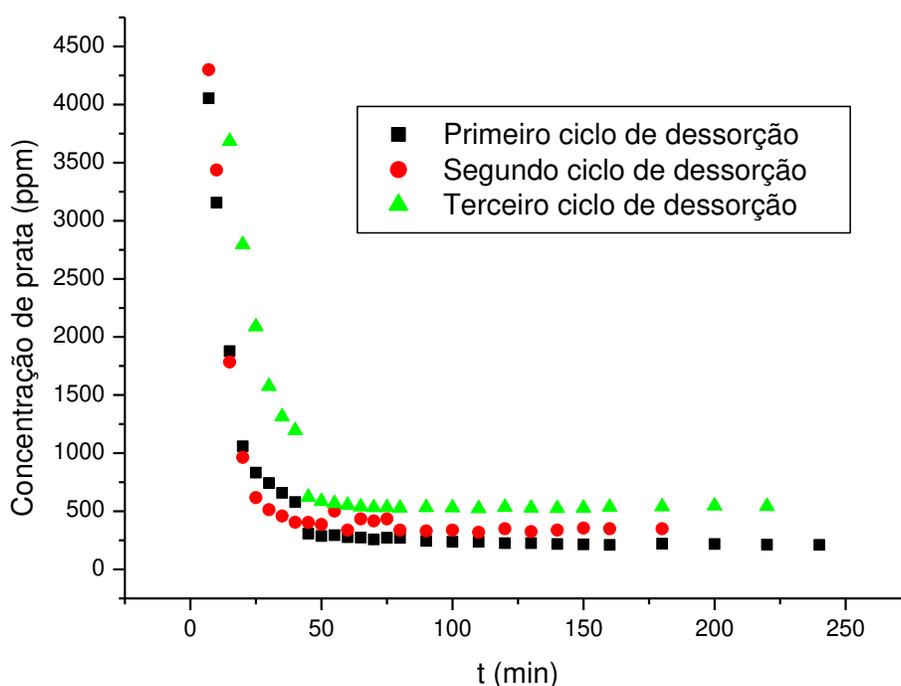


Figura 32. Curvas de dessorção na regeneração do adsorvente, usando ácido nítrico como eluente.

As curvas mostradas na Figura 32 demonstram o típico comportamento de uma curva de dessorção. Durante os primeiros intervalos de tempo, altos valores de concentração de prata são verificados, indicando uma elevada dessorção no início do

processo. Com o passar do tempo, a concentração da prata vai decaindo até atingir um patamar constante, sendo este o limite da dessorção. Pode-se observar que todas as curvas apresentam decaimento exponencial.

Ao comparar as curvas presentes na Figura 32, verifica-se que a concentração final de prata aumenta com o número do ciclo, ou seja, é menor para o primeiro ciclo e maior para o último ciclo. Com este fato, pode-se concluir que a capacidade de dessorção decresce de acordo com o sequenciamento dos ciclos. A comparação entre os ciclos de dessorção também pode ser realizada pela análise dos parâmetros quantidade de prata eluída (q_{el}) e a porcentagem de eluição (%E). Esses resultados estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Parâmetros obtidos para os ciclos de dessorção da prata.

Parâmetros	Ciclo de dessorção		
	1º	2º	3º
q_{el} (mmol.g ⁻¹)	0,084	0,067	0,071
%E	47,28	65,63	68,50

Os resultados mostrados na Tabela 17 revelam que a quantidade eluída de prata é maior para o primeiro ciclo de dessorção. Isso indica novamente que a capacidade de dessorção decresce com a continuação sequencial dos ciclos. Entretanto, a porcentagem de eluição (%E) aumentou com o número do ciclo em questão. Este fato pode ser explicado pela menor quantidade total de metal removida (q_t) durante o segundo e terceiro ciclos de adsorção. Assim, como a porcentagem de eluição é calculada pela comparação entre a quantidade de prata na coluna e a quantidade eluída, este valor cresceu para os dois últimos ciclos.

4.6 Caracterização do complexo argila-metal e comparação com a argila Verde-lodo natural

Diversos métodos de caracterização comumente utilizados para a determinação de propriedades de argilominerais foram aplicados para comparar as propriedades da argila Verde-lodo calcinada bruta com a mesma contaminada com prata. Além disso, alguns

desses métodos também foram aplicados para a argila regenerada com ácido nítrico (HNO_3) nos ensaios de adsorção/dessorção, a fim de analisar as mudanças causadas pelo processo de regeneração do sólido adsorvente. Os resultados de caracterização para a argila calcinada bruta foram obtidos por Almeida Neto (2011).

4.6.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 33 apresenta os espectros de difração de raios-X obtidos para a argila Verde-lodo calcinada e Verde-lodo após o processo de adsorção de prata.

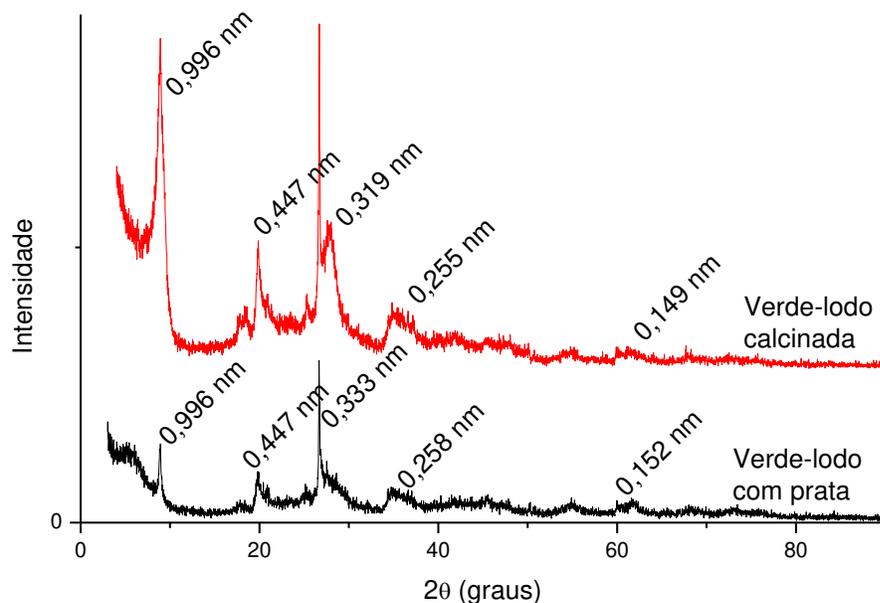


Figura 33. Espectros de difração de raios-X para a argila Verde-lodo antes e após o processo de adsorção de prata.

Observando os espectros de radiação X obtidos para a argila calcinada bruta e pela argila calcinada contaminada com prata, pode-se observar que não houve alteração entre os espectros obtidos, indicando, então, que o processo de adsorção não altera as camadas lamelares da estrutura cristalina do sólido, já que os picos identificados representam distâncias interplanares bastante semelhantes.

O pico correspondente à distância interplanar $d(0,001)$ para as duas amostras é 0,996 nm. Este pico não apresenta o valor característico das montmorilonitas (próximo a 1,5 nm), o que era esperado para a Verde-lodo, já que argilas bentoníticas são compostas principalmente por minerais deste grupo (SOUZA SANTOS, 1975). Entretanto, foi

verificado anteriormente por Almeida Neto (2011) que o processo de calcinação da argila Verde-lodo ocasiona o desaparecimento desse pico. Este fato possivelmente é explicado pela exposição desta argila a altas temperaturas, o que causa mudanças na estrutura cristalina, como possível movimentação dos cátions presentes (BRINDLEY e BROWN, 1980). Este mesmo resultado foi encontrado para Bertagnolli et al. (2011) e Ayari et al. (2005).

As amostras estudadas também apresentaram picos de 0,447 que são típicos de montmorilonitas e picos próximos a 0,334 revelam a presença de quartzo na amostra composto por tetraedros de sílica (SiO_2) (SOUZA SANTOS, 1975; BRINDLEY e BROWN, 1980). Além disso, os picos próximos a 0,15 nm indicam a distância interplanar 060, indicando a formação dioctaédrica na estrutura da Verde-lodo (MOORE e REYNOLDS, 1997).

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é um método quantitativo utilizado, neste caso, para avaliar a morfologia cristalina do argilomineral. As Figura 34 e 35 apresentam a micrografia da argila antes e após o processo de adsorção da prata.

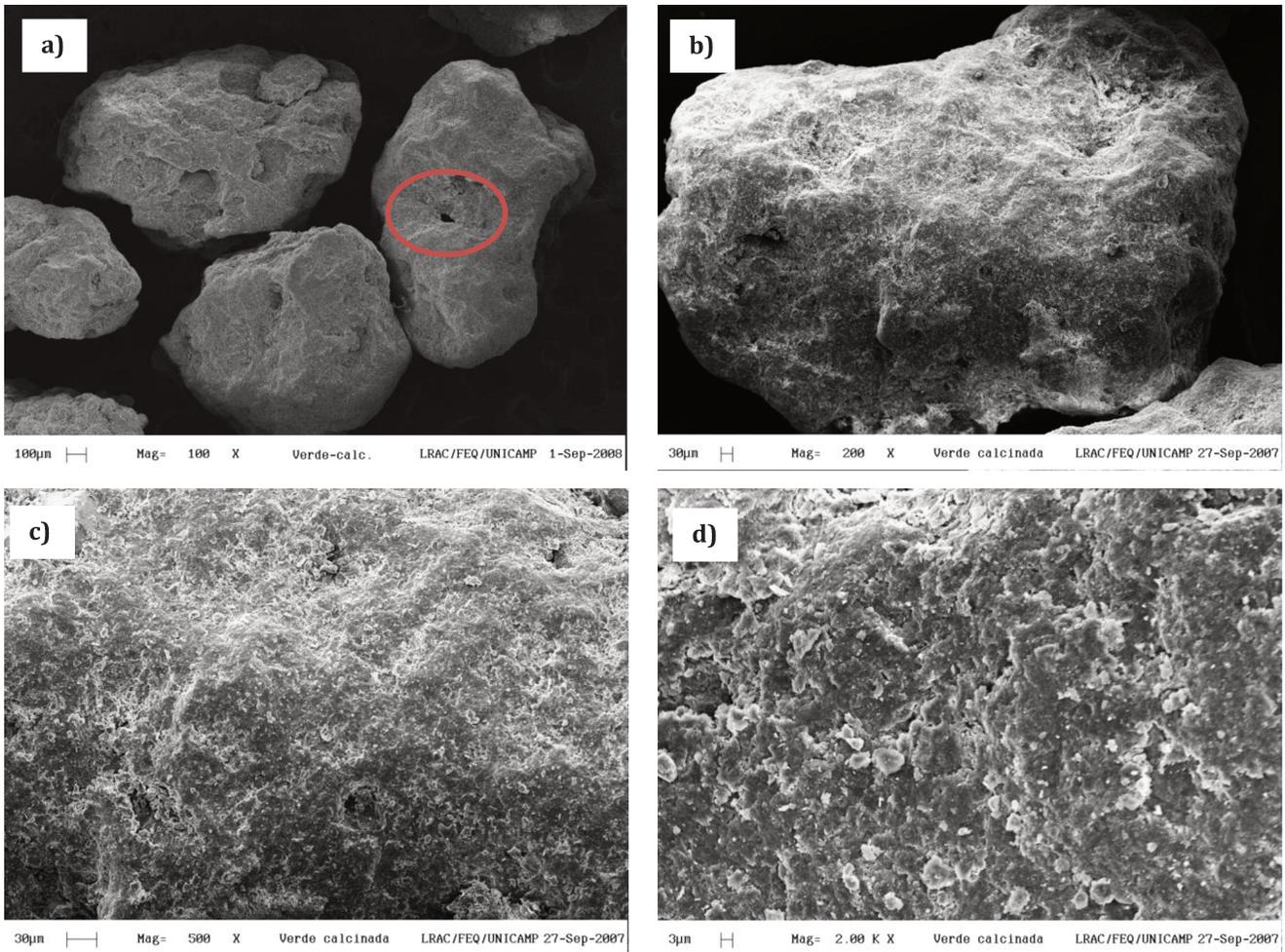


Figura 34. Micrografia da argila verde lodo calcinada com os seguintes aumentos: a) 100X; b) 200X; c) 500X;d) 2000X (ALMEIDA NETO, 2011).

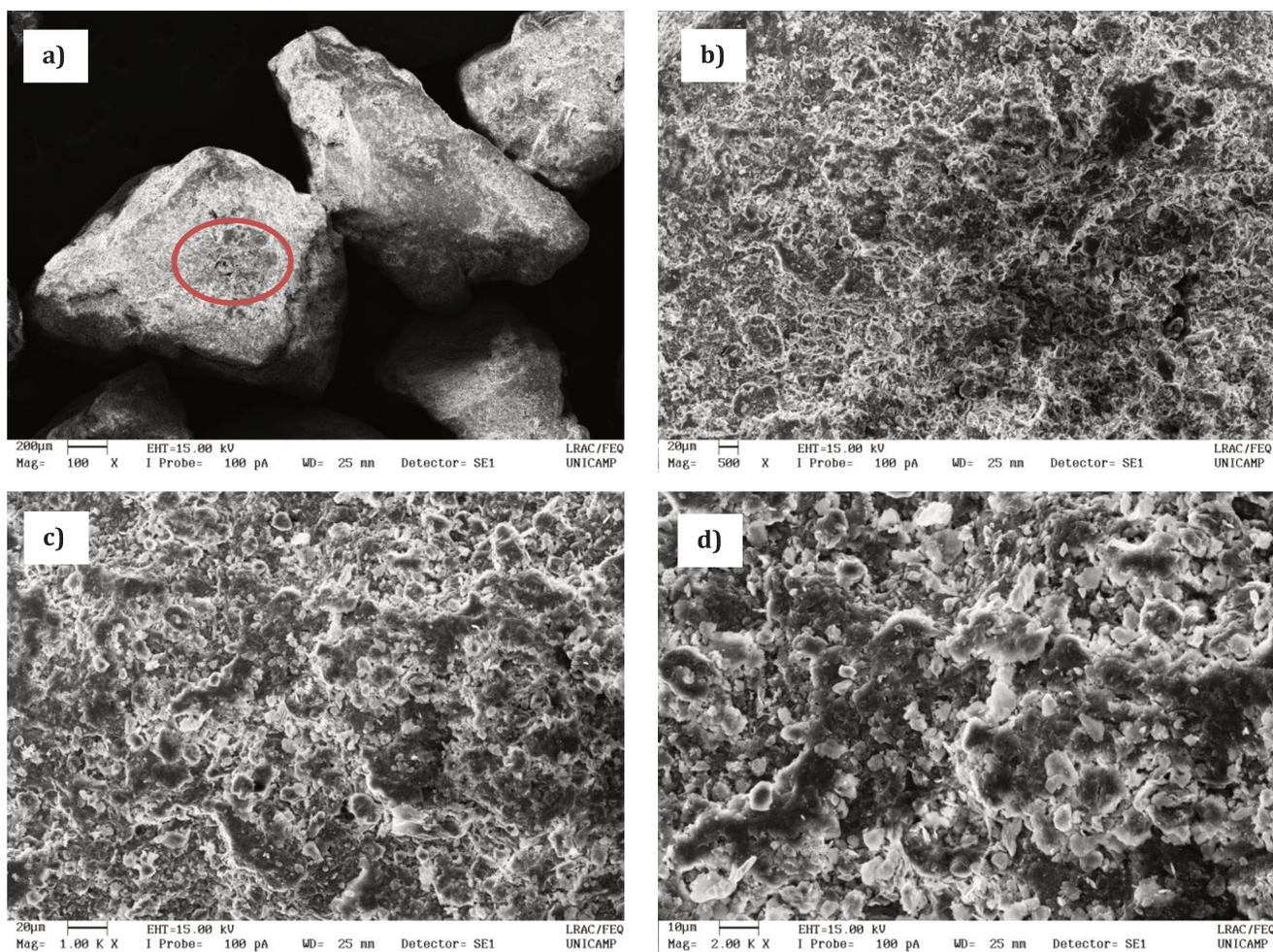


Figura 35. Micrografia da argila verde lodo calcinada contaminada com prata com os seguintes aumentos: a) 100X; b) 500X; c) 1000X; d) 2000X.

Através da Figura 34a e 35a, pode-se observar irregularidade do tamanho das partículas tanto antes quanto após o processo de adsorção. Através da Figura 34a, é possível verificar a presença de rugosidades e deformidades na superfície da argila, assim como a presença de poros (no caso, macroporos) indicados na própria Figura. Ao comparar essa figura com a Figura 35a, referente à argila contaminada com prata, pode-se observar que, apesar desta apresentar aspecto de menor rugosidade, ainda é possível notar a presença de macroporos.

Nesta análise, também foram obtidos espectros de EDX que informam elementos presentes na amostra. Os espectros para argila Verde-lodo calcinada e a contaminada com prata estão mostrados na Figura 36. Por esses espectros, é possível comprovar a presença de prata na argila após o processo de adsorção, como indicado na própria Figura.

Tabela 18. Parâmetros obtidos por BET, Picnometria de gás hélio e Porosimetria de mercúrio.

Propriedade	Verde-lodo calcinada	Verde-lodo
	bruta	contaminada
Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	81,060	79,008
Densidade real ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,629	2,506
Densidade aparente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,413	1,221
Porosidade ϵ_p (%)	8,22	51,28
Volume de microporos (cc/g)	4,1	3,9
Volume de mesoporos (cc/g)	5,0	4,6

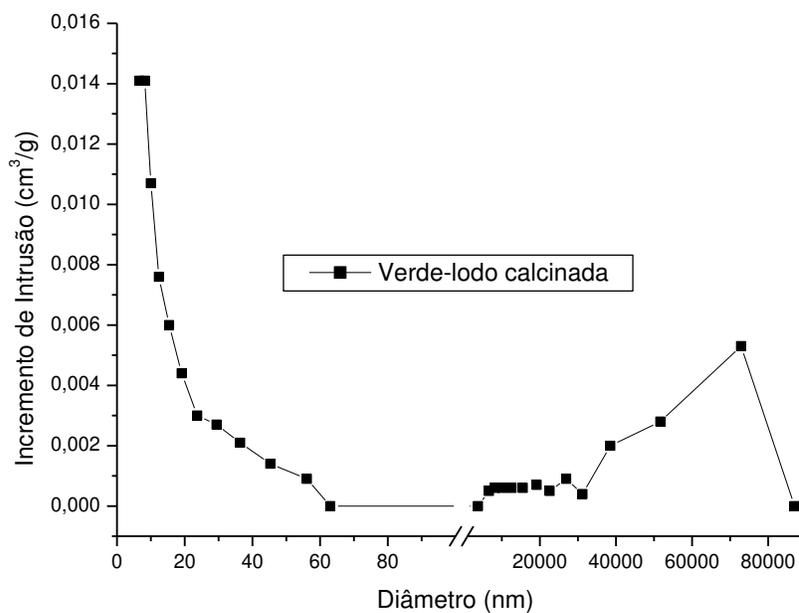


Figura 37. Gráfico do incremento de intrusão vs. diâmetro de poros obtido pela técnica de porosimetria para a Verde-lodo calcinada (ALMEIDA NETO, 2011).

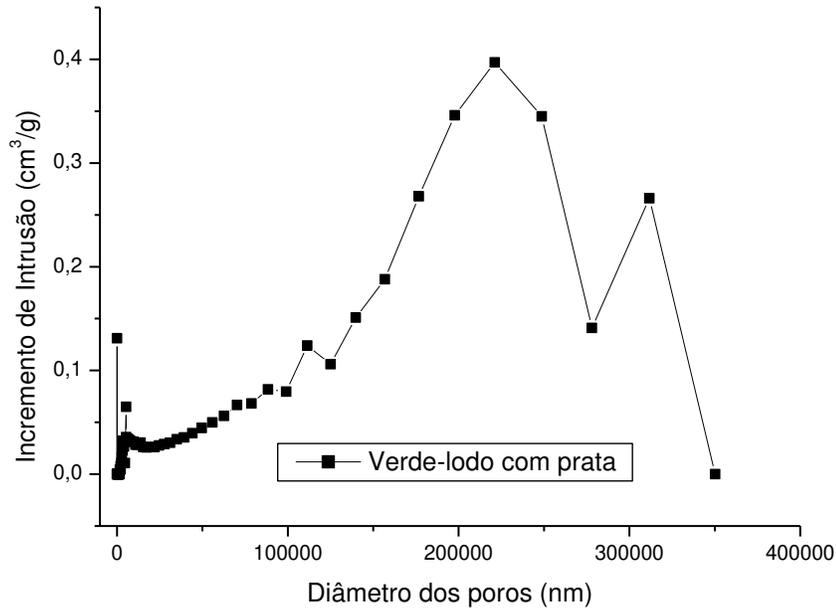


Figura 38. Gráfico do incremento de intrusão vs. diâmetro de poros obtido pela técnica de porosimetria para a Verde-lodo contaminada com prata.

Através dos resultados mostrados na Tabela 18, verifica-se que houve um aumento da porosidade da partícula após o processo de adsorção, indicando um maior volume de poros na argila contaminada. Este fato está de acordo com os gráficos das Figuras 37 e 38, já que se pode observar uma macroporosidade muito mais elevada para a argila com prata, o que pode ser evidenciado pela grande quantidade de poros com diâmetros maiores que 50 nm (Figura 38). A argila contaminada utilizada para caracterização foi obtida após o processo de remoção em leito fixo. Assim, a passagem de fluxo de água para lavagem e de solução de prata a ser descontaminada possivelmente causou a expansão da argila Verde-lodo, fazendo com que seus poros aumentassem e que a densidade real diminuísse. Essa expansão é esperada pela literatura devido às características estruturais de bentonitas (SOUZA SANTOS, 1975).

A técnica de Fisissorção de N_2 também pode ser utilizada para a obtenção da isoterma completa para adsorção e dessorção de nitrogênio com a variação da pressão relativa (P/P_0) de 0,1 a 0,99. Essas isotermas estão representadas nas Figuras 39 e 40. Por meio dos valores do volume adsorvido verificados por esta isoterma, os volumes de micro e mesoporos foram calculados com o uso das Equações 47 e 48. Os valores desses volumes, também apresentados na Tabela 18, e a diminuição destes após o processo de

adsorção indicam novamente a expansão dos poros da argila bruta, ocasionando o aumento do número de macroporos na argila contaminada.

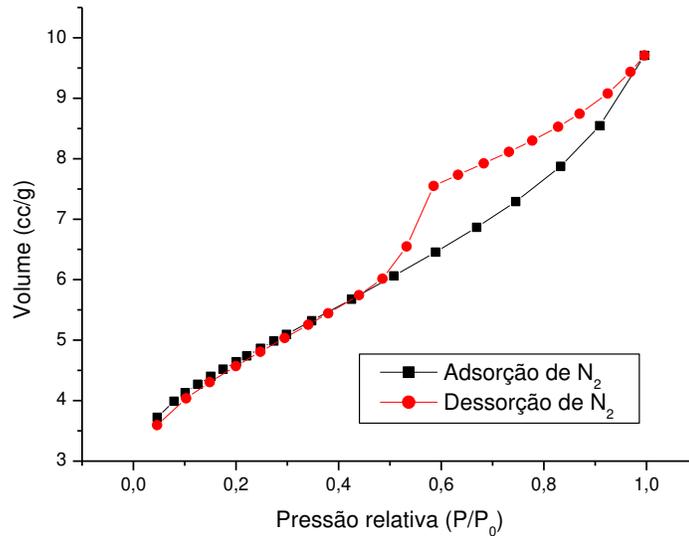


Figura 39. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para a argila Verde-lodo calcinada natural.

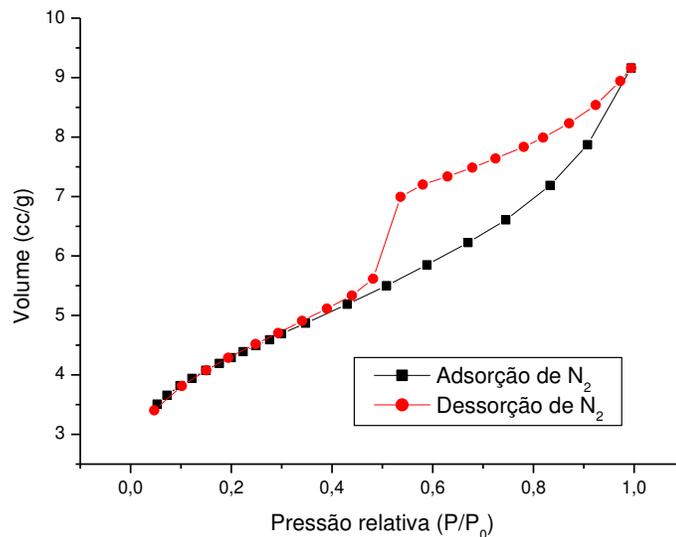


Figura 40. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para a argila Verde-lodo calcinada contaminada com prata.

Observando as isotermas completas mostradas pelas Figuras 39 e 40, verifica-se um comportamento similar para ambas as curvas, com presença de uma histerese acentuada. Ao comparar essas curvas com as curvas padrões classificadas pela IUPAC (1982), verifica-se que esta se assemelha bastante à curva IV. A curva IV é normalmente

encontrada para adsorventes industriais mesoporosos, e, apesar da verificação de uma grande quantidade de macroporos na argila contaminada, ainda percebe-se a presença de mesoporos, fazendo com que o comportamento esperado pela isoterma de fisissorção seja coerente.

4.6.4 Análises térmicas (TG/DTG e DSC)

As análises termo-gravimétricas e termo-diferenciais estão representadas através dos termogramas apresentados nas Figuras 41 e 42, tanto para a argila bruta quanto para ela contaminada.

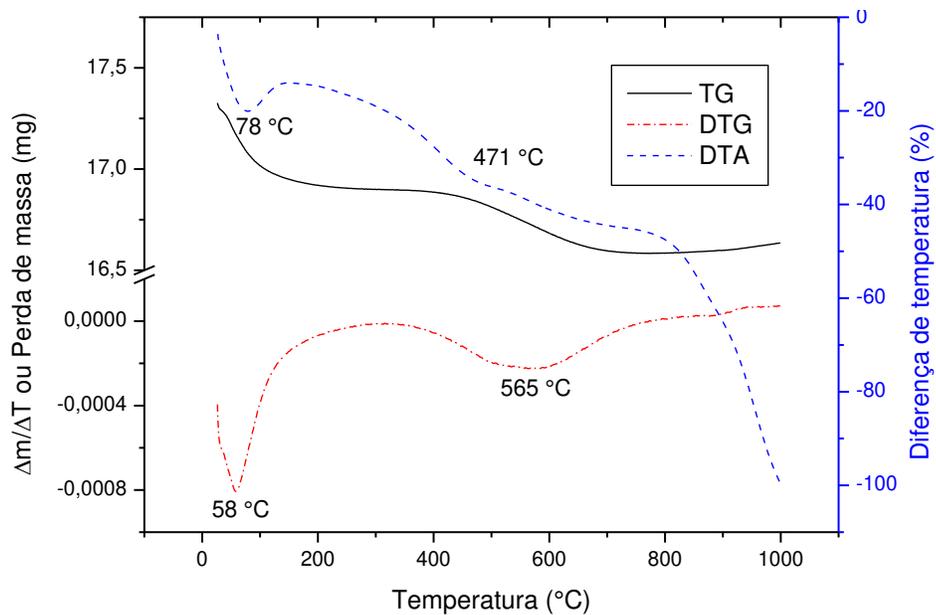


Figura 41. Análises TG, DTG e DTA para a argila calcinada bruta (ALMEIDA NETO, 2011).

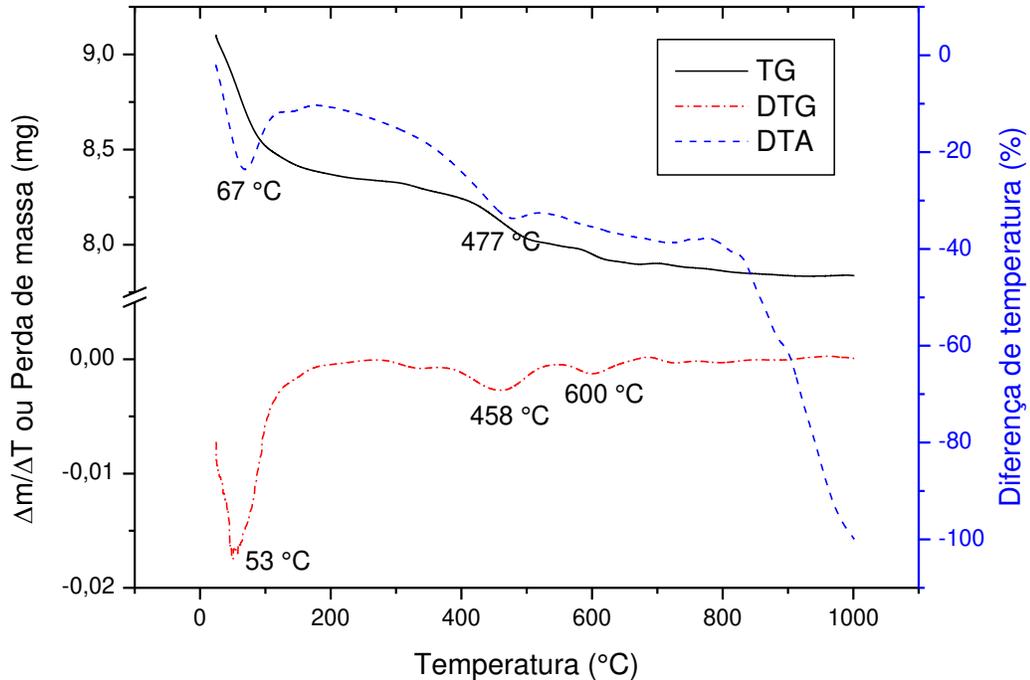


Figura 42. Análises TG, DTG e DTA para a argila contaminada com prata.

A curva termo-gravimétrica (TG) representa a variação da massa do material em questão com o aquecimento desta amostra. Através da comparação da curva TG para a argila antes e após a adsorção, é possível verificar uma semelhança bastante grande entre essas curvas. A derivada dessa curva (DTG), também representada neste gráfico, apresenta as temperaturas em que ocorreram as perdas representadas. Através da DTG, é possível observar duas perdas principais: a primeira delas (entre 50 e 60 °C) é relativa à perda de água que podia tanto estar adsorvida na superfície externa quanto coordenada com cátions nas camadas lamelares internas; A segunda perda se refere à perda de hidroxilas (entre 450 e 600 °C) (SOUZA SANTOS, 1975). Ao observar as curvas para a argila bruta e para a argila com prata, é possível verificar que esta última apresentou dois picos relativos a perda de hidroxilas ao invés de um único pico. Este fato sugere uma maior interação entre os íons de prata e as hidroxilas, e por este motivo, a perda ocorre em duas etapas.

A terceira curva apresentada no gráfico (DTA) se refere à curva termo-diferencial. Por estas curvas e pela direção em que os picos se encontram, pode-se perceber que ambas às argilas sofrem apenas transformações endotérmicas, indicando perda de água próximo a 70 °C e perda de hidroxilas próximo a 470 °C. Pode-se notar, também, que

próximo a 800 °C ocorre uma queda brusca com tendência endotérmica, indicando fusão do material em questão (SOUZA SANTOS, 1975).

4.6.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho é uma técnica utilizada na caracterização de argilominerais, ganhando destaque por ser um método rápido, econômico, indestrutível e simples (WILSON, 1994). Esta técnica foi aplicada para a identificação e comparação dos grupos funcionais presentes na argila calcinada natural e contaminada. Os espectros na região do Infravermelho para a Verde-lodo antes e após a adsorção de metal estão mostrados na Figura 43.

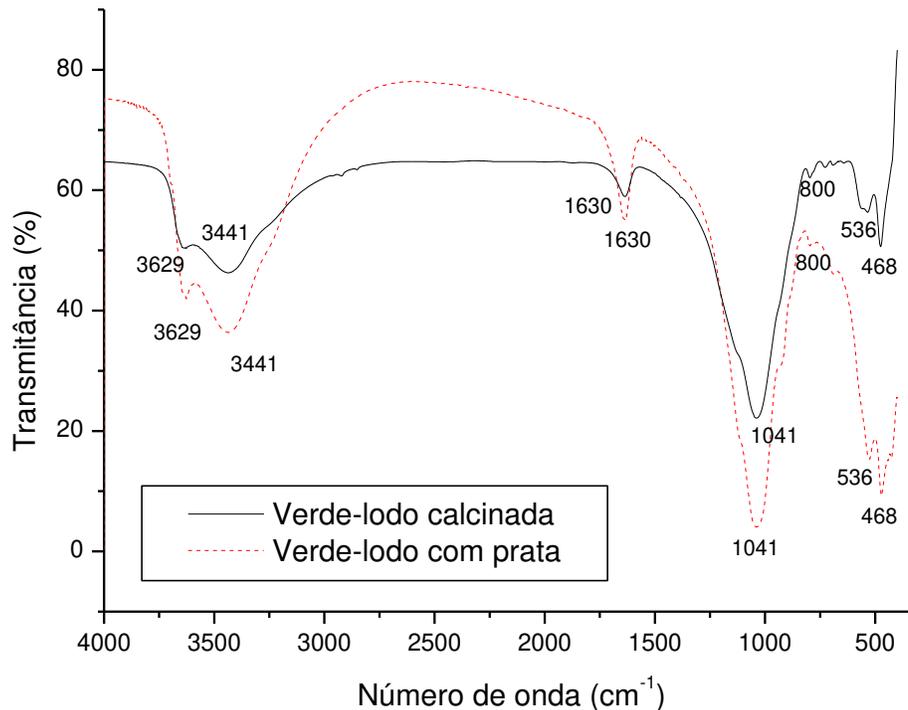


Figura 43. Espectroscopia na Região do Infravermelho para a argila Verde-lodo calcinada e para a argila Verde-lodo contaminada com prata.

Observando a Figura 43, pode-se observar que os picos encontrados para as duas amostras estudadas são os mesmos, indicando, então, que a adsorção da prata em argila calcinada não trouxe mudanças abruptas para os grupos funcionais presentes na Verde-lodo. Ao comparar os dois espectros, também é possível notar que as transmitâncias dos

picos para a argila dopada com prata são mais elevadas do que para a argila natural. Este mesmo resultado foi encontrado por Almeida Neto (2011) para a adsorção de cobre por argila Verde-lo calcinada. A Tabela 19 apresenta a associação entre os grupos funcionais referentes aos principais picos encontrados para as argilas antes e após a adsorção.

Tabela 19. Grupos funcionais referentes aos principais picos encontrados na Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier para a Verde-lo bruta e contaminada (PAN et al., 2008; MADEJOVÁ e KOMADEL, 2001).

Picos (cm^{-1})	Grupo funcional correspondente
3629	Estiramento O-H de hidroxilas
3441	Estiramento H-O-H
1630	Flexão O-H da água adsorvida
1041	Estiramento Si-O
800	Estiramento Si-O
536	Flexão Al-O-Si
468	Flexão Si-O-Si

Através da Tabela 19 e dos valores de picos encontrados em 3629, 3441 e 1630 cm^{-1} , é possível confirmar a presença de água nas amostras analisadas verificada também por meio das técnicas de TG e DTA. Além disso, as bandas em 1041, 800, 536 e 468 cm^{-1} fornecem informações importantes relacionadas à estrutura do material adsorvente, confirmando a estrutura física da argila bentoníticas representada na Figura 3.

4.6.6 Modificações no material adsorvente causadas pela eluição da prata com HNO_3 nos ciclos de adsorção/dessorção

Por meio do estudo de remoção de prata em coluna de leito fixo, foi verificado que o processo de regeneração da argila com a eluição de ácido nítrico alterou as características de adsorção em sistema dinâmico. Desta forma, torna-se importante verificar possíveis mudanças no material adsorvente geradas pelo processo de regeneração com HNO_3 . Para este objetivo, foram analisadas as técnicas de Difração de Raios X (Figura 44), MEV (Figura 45), FTIR (Figura 46) e Análises de TG/DTA (Figura 47).

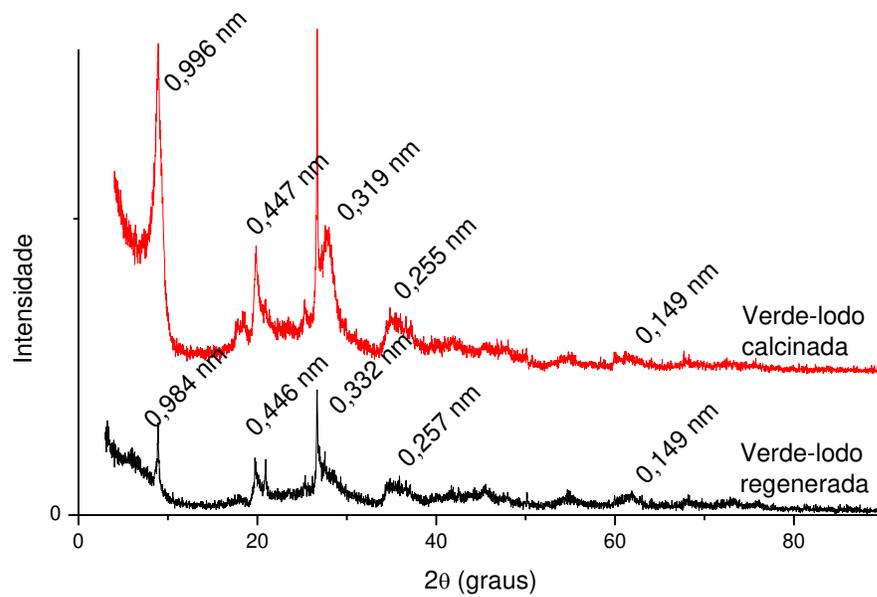


Figura 44. Espectros de difração de raios-X para a argila Verde-lodo antes e após o processo de regeneração do adsorvente.

Através da comparação dos espectros obtidos com a Verde-lodo calcinada natural e a Verde-lodo regenerada, é possível verificar a presença das mesmas distâncias interplanares basais verificadas na Figura 33 (como os picos de 0,447 típicos de montmorilonitas, picos próximos a 0,334 indicativos da presença de quartzo e os picos próximos a 0,15 nm que revelam a formação dioctaédrica na estrutura da Verde-lodo). Este fato indica que a regeneração da argila com o ácido sulfúrico não alterou a estrutura cristalina do sólido.

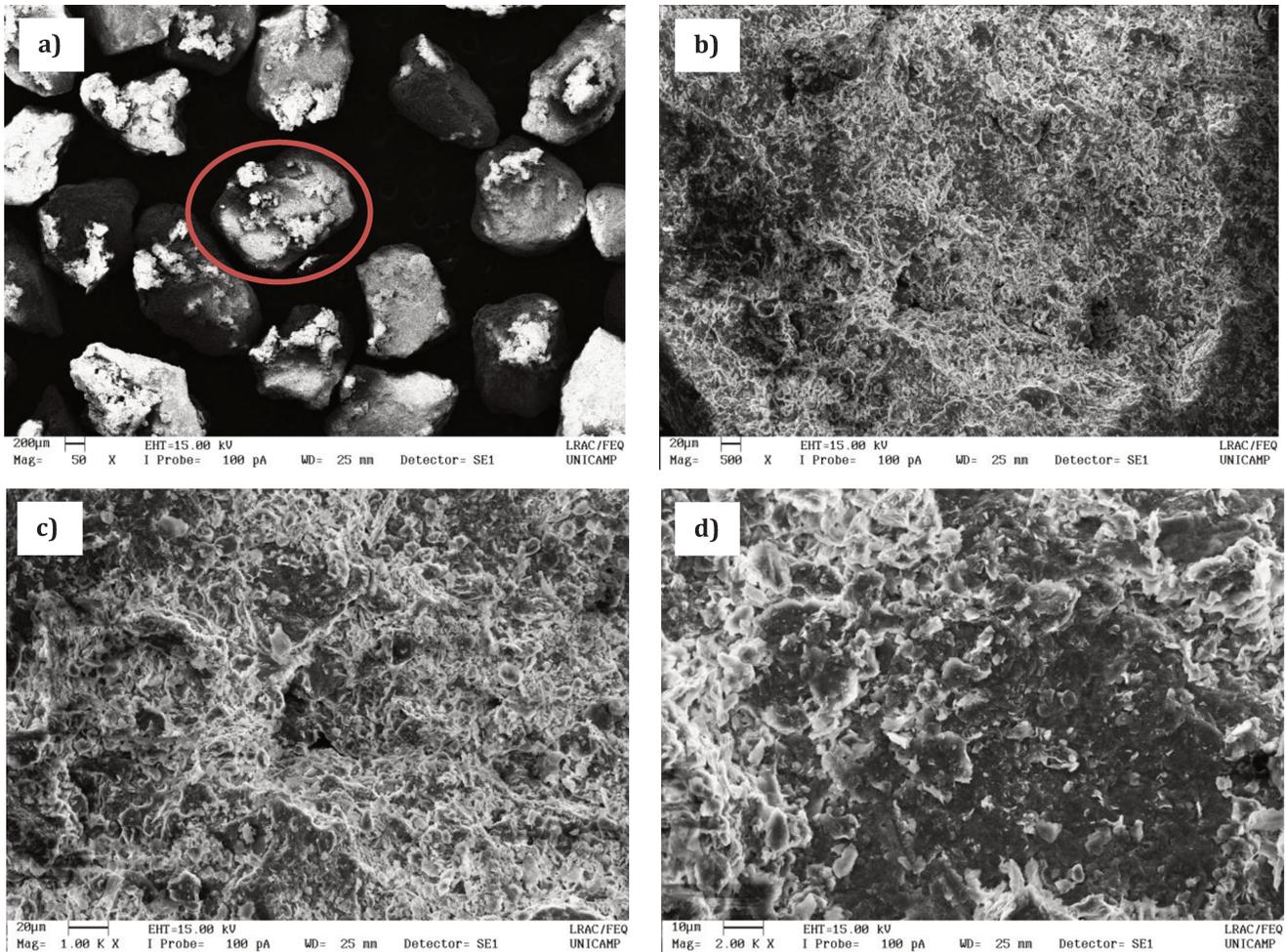


Figura 45. Micrografia da argila verde lodo regenerada com ácido nítrico após ciclos de adsorção/dessorção de prata com os seguintes aumentos: a) 50X; b) 500X; c) 1000X; d) 2000X.

Por meio das micrografias obtidas pela análise de MEV, é possível verificar imperfeições geradas pelo ácido em contato com a argila devido à presença de “manchas” brancas, como aquela indicada em vermelho na Figura 45a. Entretanto, pode-se comprovar o potencial de dessorção do ácido nítrico já que a presença de prata não foi detectada pelo método de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

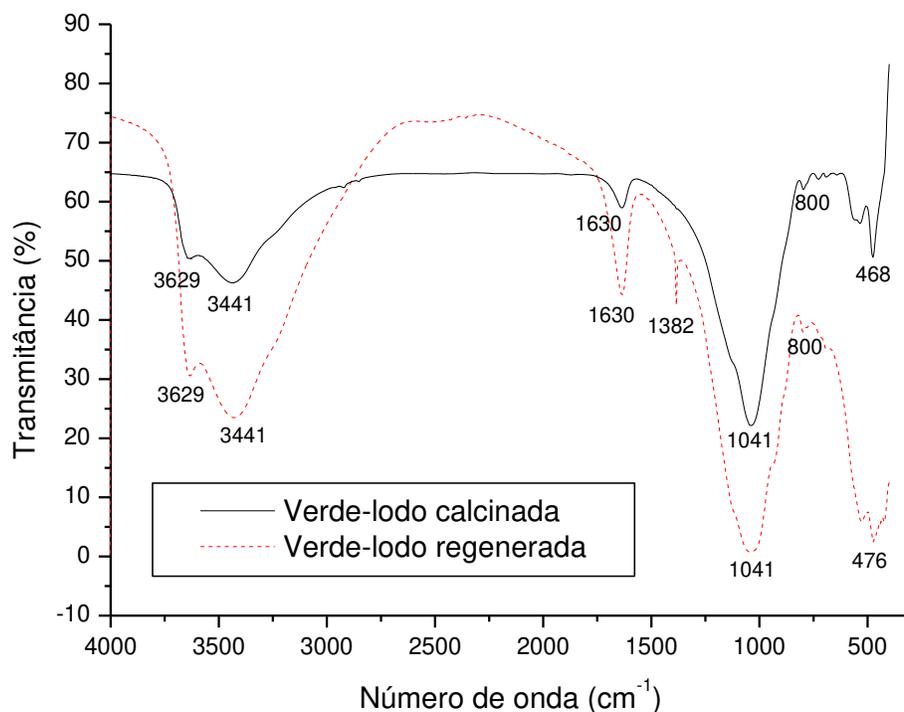


Figura 46. Espectroscopia na Região do Infravermelho para a argila Verde-lodo calcinada e para a argila Verde-lodo regenerada através dos ciclos de adsorção/dessorção de prata.

A Figura 46 apresenta o espectro na região do Infravermelho para a argila regenerada em comparação com a argila Verde-lodo calcinada bruta. Pode-se observar a presença dos mesmos picos descritos na Tabela 19, indicando que o processo de regeneração com ácido nítrico não modifica os grupos funcionais presentes na argila. Entretanto, foi identificado um pico diferente para a argila regenerada, na faixa de 1382 cm^{-1} . Este pico é referente ao estiramento N=O e N-O característico do ácido nítrico (PAVIA et al. 1996).

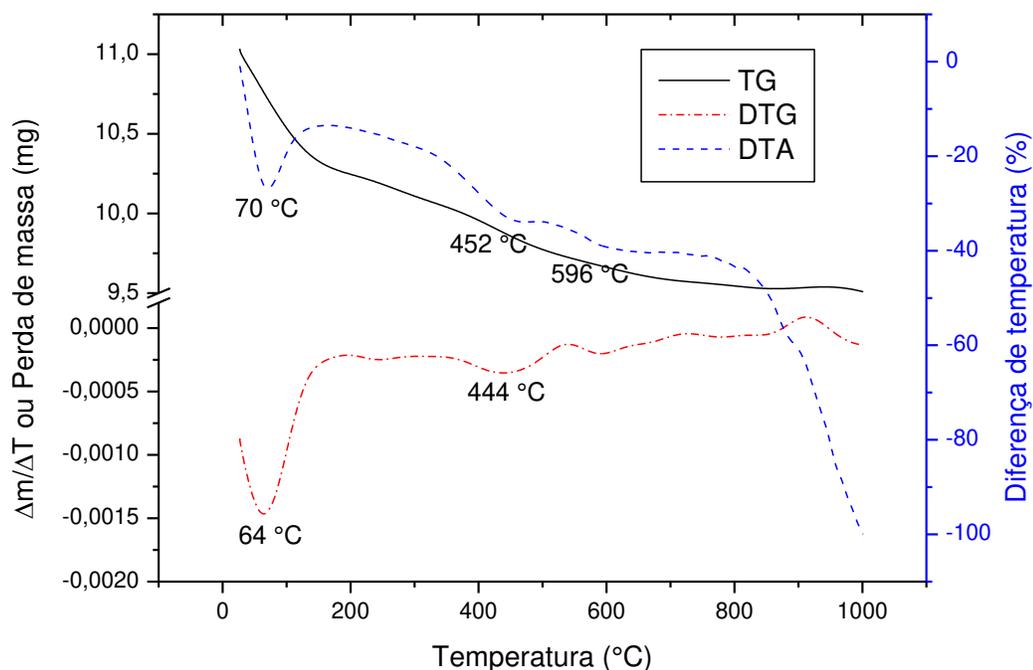


Figura 47. Análises TG, DTG e DTA para a argila após o processo de regeneração.

A comparação das curvas de TG, DTG e DTA mostradas na Figura 47 com as mesmas obtidas para a argila Verde-lodo calcinada e bruta (Figura 41) revela que o processo de eluição da prata com o ácido nítrico também não alterou significativamente a estabilidade térmica do material. A principal diferença observada entre as duas curvas é em relação à perda de hidroxila, identificada nas Figuras pelo segundo pico na curva DTG. Ao comparar os picos, pode-se observar que a argila regenerada apresenta uma perda menos acentuada de hidroxila. Isso provavelmente ocorre pela associação de íons H^+ presentes no ácido com as hidroxilas, fazendo com que essa perda seja menos intensa.

Desta forma, as análises de caracterização realizadas para a argila regenerada com HNO_3 levam a crer que este eluente não modifica bruscamente as propriedades da argila, como estrutura cristalina, estabilidade térmica e grupos funcionais. Assim, por esta análise, pode-se concluir a princípio que o ácido nítrico é um eluente adequado a ser utilizado no processo de regeneração.

4.6.7 Determinação do potencial zeta (pH_{ZPC}) para a argila em sistema estático e em leito fixo

A medida do potencial zeta foi realizada para as partículas de Verde-lodo calcinada na disposição de leito fixo, de forma a verificar a carga total dessas partículas utilizadas no processo de adsorção em sistema dinâmico. Este resultado foi comparado com a medida de potencial zeta realizada por titulação potenciométrica (ALMEIDA NETO, 2011), que reproduz o sistema de adsorção em banho finito. As medidas do potencial zeta para diferentes pHs encontradas para o sistema em banho e para o sistema em leito estão dispostos nas Figuras 48a e 48b.

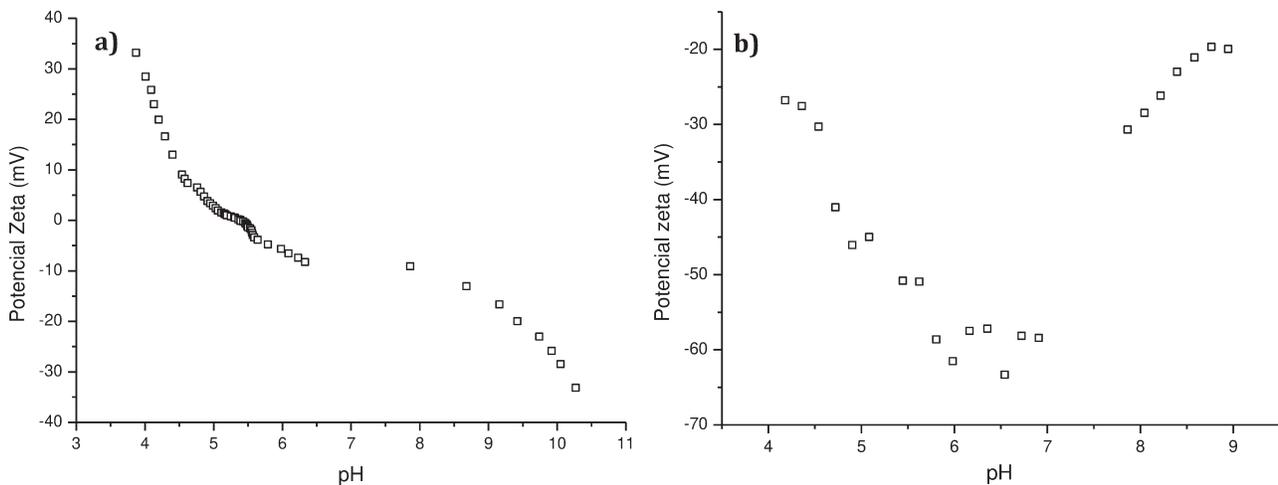


Figura 48. Potencial zeta para as partículas de argila Verde-lodo calcinada para as seguintes disposições: a) banho finito (ALMEIDA NETO, 2011); b) leito fixo.

A partir da Figura 48a, pode-se observar que, quando as partículas se encontram na disposição de banho finito, elas apresentam valores tanto positivos quanto negativos para o potencial zeta, de acordo com o pH do meio. Desta maneira, as partículas apresentaram um potencial de carga zero para um pH próximo a 5,3. Verifica-se também que em pHs mais ácidos (nos quais ocorreu a adição de íons H^+), foram encontrados os maiores valores para o potencial zeta, mostrando que esta adquiriu carga total positiva. Por outro lado, quanto mais alcalino o pH (portanto, maior a adição de hidroxilas), maior a reação da superfície com esses íons, fazendo com que esta adquira uma carga total negativa (OLIVEIRA et al., 2000).

Ao comparar o resultado verificado na Figura 48a com a curva obtida para o potencial zeta em leito fixo (Figura 48b), verifica-se que a última apresentou apenas valores negativos para o potencial zeta. Este fato pode ser explicado pelo modelo da dupla camada elétrica utilizado para o efeito das forças iônicas na vizinhança do sistema estudado. Este modelo afirma que o potencial elétrico da superfície de uma partícula faz com que íons de carga contrária sejam atraídos, formando uma camada destes contra-íons ao redor do sólido estudado. Esta camada, conhecida como camada de Stern, faz com que ocorra uma redução do potencial elétrico, já que ocorre a neutralização de uma parte das cargas. Este potencial reduzido (conhecido como potencial de Stern) também atrai contra-íons para regiões próximas à superfície, porém, com uma força de menor intensidade (OLIVEIRA et al., 2000).

Desta maneira, para que ocorra o efeito da dupla camada elétrica, é necessário que exista uma distância entre as partículas do sólido, o que acontece com as partículas que se encontram no sistema de banho finito, já que estas se encontram em solução. Entretanto, na disposição de leito fixo, as partículas de argila se encontram compactadas e a distância entre elas é praticamente nula, indicando que o efeito da dupla camada elétrica não afeta significativamente esta disposição, explicando o potencial zeta negativo para toda a faixa de pH estudada.

A diferença entre os valores de potencial zeta para os sistemas estático e dinâmico explica a variação significativa entre as capacidades de remoção de prata encontradas para os dois sistemas estudados. Verificou-se, por meio da cinética de adsorção de íons de prata na concentração inicial de metal de 100 ppm, que a capacidade de remoção em sistema estático foi de $0,062 \text{ mmol.g}^{-1}$, ao passo que, por meio dos ensaios em leito com a vazão de 3 mL.min^{-1} , foi obtida uma capacidade total de remoção de $0,25 \text{ mmol.g}^{-1}$. A grande diferença desses dois resultados pode ser explicada pela maior carga negativa das partículas do adsorvente, garantindo, assim, uma maior atração dos íons Ag^+ no sistema em leito fixo.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

A partir dos testes de afinidade realizados, verificou-se que a argila Verde-lodo apresentou a maior capacidade de remoção de íons de prata presentes em solução, apresentando uma porcentagem de remoção de 74,6%, seguido pela argila Bofê e pela macrófita *Salvinia Cucullata*. Por esse motivo, esta argila bentonítica foi escolhida como o adsorvente do processo estudado. Com o estudo cinético, observa-se que os modelos propostos apresentaram bons ajustes das curvas experimentais, sendo que, de maneira geral, o ajuste de transferência de massa de filme externo apresentou melhores resultados.

A partir das isotermas de adsorção de prata com argila Verde-lodo, verifica-se que as curvas apresentam comportamento favorável para todas as temperaturas estudadas (10, 20, 40 e 60 °C). Pode-se verificar, também, que a quantidade de metal adsorvido aumenta com a diminuição da temperatura, indicando que o processo é exotérmico. Na modelagem matemática das curvas experimentais, observou-se que o modelo de Langmuir apresentou, na maior parte das isotermas, um melhor ajuste dos dados. Com esta modelagem, verifica-se que a quantidade máxima de metal removida é 0,570 mmol.g⁻¹ para a temperatura de 20 °C.

Através do estudo termodinâmico do processo, a Lei de Henry confirma que a adsorção da prata com a argila Verde-lodo apresenta um comportamento termodinâmico exotérmico para toda a faixa de temperatura trabalhada, apresentando uma entalpia de -12,632 kJ.mol⁻¹. Tanto a análise pela Lei de Henry quanto pelo método de Wu concluíram que a energia de Gibbs é negativa para o processo, indicando a espontaneidade deste.

Com o estudo fluidodinâmico do processo de adsorção dinâmico em leito fixo, foi possível avaliar diversos parâmetros de eficiência envolvidos no mesmo. Por meio do estudo fluidodinâmico, observou-se que a vazão de 5 mL/min forneceu os melhores resultados para remoção da prata, apresentando uma remoção total de 36,6% e uma capacidade de remoção total 0,191 mmol.g⁻¹. Esta vazão foi, então, selecionada para os ciclos de adsorção/dessorção, no qual foi o ácido nítrico escolhido como eluente após testes de dessorção em banho.

Nos ciclos de remoção e eluição da prata, foi possível verificar, com a análise das curvas de ruptura, que estas apresentaram comportamento próximo da idealidade para o primeiro ciclo de adsorção. Notou-se, também, que o aumento da quantidade de ciclos de adsorção levou a um distanciamento do comportamento ideal das curvas de ruptura, sendo que este processo deve ser operado em, no máximo, dois ciclos de adsorção/dessorção. Além disso, verificou-se que o ácido nítrico apresentou uma boa capacidade de eluição, sendo que a porcentagem de eluição variou de 47,3 para 68,5 % durante os ciclos. Todas as curvas de ruptura obtidas no estudo dinâmico foram ajustadas pelo modelo de Bohart-Adams, que apresentou bons resultados para a maior parte dos dados experimentais.

Por meio da caracterização do complexo argila-metal, verifica-se, de maneira geral, que a adsorção de íons de prata não altera bruscamente as propriedades do sólido adsorvente. Foi notado, então, que a estrutura cristalina do sólido não sofre alterações pelo uso da técnica de difrações de Raios-X. Observou-se, também, que a adsorção de prata não altera significativamente os grupos funcionais presentes na argila e nem a estabilidade térmica do material.

Com a caracterização do adsorvente após o processo de regeneração (sendo esta a argila utilizada nos ciclos de adsorção/dessorção de prata), verifica-se que o eluente utilizado (ácido nítrico) não acarretou em modificações muito bruscas na argila, com exceção das imperfeições verificadas pela microscopia (MEV). Desta maneira, este estudo apresenta indícios de que o HNO_3 é um eluente adequado para este processo.

5.2 Sugestões para futuros trabalhos

Após as análises realizadas nesta pesquisa e os resultados obtidos, os seguintes itens são sugeridos para maiores investigações e continuidade deste trabalho:

- Realizar o estudo estático e dinâmico para solução composta por prata e outro(s) metal(is), sendo esta análise importante para futuras aplicações industriais, já que normalmente o efluente real contém outros componentes além da prata.
- Realizar o estudo de recuperação da prata após o processo de eluição, de forma a garantir a eficácia da recuperação do metal.

- Investigar outros processos para tratamento da argila Verde-lodo, ou ainda, analisar possível aumento da temperatura do processo de calcinação, a fim de aumentar o número dos ciclos de remoção/eluição da prata.
- Avaliar em leito outros eluentes menos agressivos (mesmo que estes possuam uma menor capacidade de dessorção) para aumentar o tempo de vida útil da coluna e o número de ciclos de adsorção e dessorção.
 - Realizar experimentos em sistema estático e dinâmico para efluente real;
 - Investigar a aplicação desse processo em escala real, através do projeto e simulação do sistema para remoção e recuperação da prata.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, A. A., HAMEED, B. H. Fixed –bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 298-303, 2010.
- AKAR, S. T., AKAR, T., KAYNAK, Z., ANILAN, B., CABUK, A., TABAK, Ö., TEMIR, T. A., GEDIKBEY, T. Removal of copper (II) ions from synthetic and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite. **Hydrometallurgy**, v. 97, p. 98-104, 2009.
- AKGUL, M., KARABAKAN, A., ACAR, O., YURUM, Y. Removal of silver (I) from aqueous solutions with crinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.94, p. 99–104, 2006.
- AKSU, Z., GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, **Process Biochemistry**, p. 1-16, 2003.
- ALMEIDA NETO, A. F., **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas**. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- ALMEIDA NETO, A. F., VIEIRA, M. G. A., SILVA, M. G. C. da. Cu(II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. **Materials Research**, v. 15, p. 114-124, 2012.
- ANIRUDHAN, T. S., BRINGLE, C. D., RADHAKRISHNAN, P. G. Heavy metal interactions with phosphatic clay: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, 200-202, p. 149-157, 2012.
- AYARI, F., SRASRA, E., TRABELSI-AYADI, M. Characterization of bentonite clays and their use as adsorbent. **Desalination**, v. 185, p.391-397, 2005.
- BAILEY, S. E., OLIN, T. J., BRICKA, M., ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33(11), p. 2469-2479, 1999.
- BANSAL, R. C., GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
- BARROS, M. A., ARROYO, P., AGUILAR, E. S., ÁVILA, P. **Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas**, 1ª Edição. Madrid: CYTED – Ciência y Tecnología para El Desarrollo, 2001. 185 p.

- BEDIN, S., OLIVEIRA, M. F., VIERIA, M. G. A., SANTOS, O. A. A., SILVA, M. C. G. Adsorption of Toluene in Batch System in Natural Clay and Organoclay. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 313-318, 2013.
- BENVENUTI, T., KRAPF, R. S., RODRIGUES, M. A. S., BERNARDES, A. M., ZOPPAS-FERREIRA, J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. **Separation and Purification Technology**, v. 129, p. 106-112, 2014.
- BEOLCHINI, F., PAGNANELLI, F., REVERBERI, A. P., VEGLIO, F. Copper biosorption onto *Rhizopus Oligosporus*: pH-Edge tests and related kinetic and equilibrium modeling, **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 42, p. 4881-4887, 2003.
- BERTAGNOLLI, C., KLEINÜBING, S. J., SILVA, M. G. C. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous bed. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 73-79, 2011.
- BOYD, G. E., ADAMSON, A. E., MEYERS, L. S. The exchange of adsorption ions from aqueous solutions by organic zeolites II. **Kinetics. Journal of American Chemical Society**, v. 69, p. 2836-2848, 1947.
- BRASIL. Congresso Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 92, p. 89, maio 2011.
- BRINDLEY, G. W., BROWN, G. E. **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification**. London: Mineralogical Society, 1980.
- BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. New York: John Wiley & Sons, 1974. 771 p.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- BURD, A. **Nano Silver: Environmental Health Effects**, Encyclopedia of Environmental Health. USA: Elsevier, 2011.
- CANTUARIA, M. L., ALMEIDA NETO, A. F., NASCIMENTO, E. S., DOS SANTOS, O. A. A., VIEIRA, M. G. A. **Analysis of silver's adsorption on calcined Verde-lodo clay**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014a.
- CANTUARIA, M. L., ALMEIDA NETO, A. F., NASCIMENTO, E. S., DOS SANTOS, O. A. A., VIEIRA, M. G. A. Removal of Silver Ions on Calcined Verde-lodo Bentonite Clay: Equilibrium Study. **Chemical Engineering Transactions**, v. 39, 2014b.

- CANTUARIA, M. L., ALMEIDA NETO, A. F., NASCIMENTO, E. S., DOS SANTOS, O. A. A., VIEIRA, M. G. A. **Silver adsorption on bentonite calcined clay using a fixed bed column system**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, 2014c.
- CHEN, J. P., WU, S., CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979-1986, 2003.
- CHEN, W. J., HSIAO, L. C., CHEN, K. K. Y. Metal desorption from copper(II)/nickel(II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant. **Process Biochemistry**, v.43, p. 488-498, 2008.
- CHEN, X., LAM, K. F., MAK, S. F., YEUNG, K. L. Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p.902-910, 2011.
- ÇORUH, S., SENEL, G., ERGUN, O. N. A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal. **Journal of Hazardous Materials**, v.180, p.486-492, 2010.
- COSTA FILHO, A. P.; GOMES, A. S.; LUCAS, E. F. Preparação e Caracterização de Organobentonita Modificada com Ionenos Alifáticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 212-217, 2005.
- DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Sumário Mineral 2013, Bentonita**. 2013. Disponível em:
<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8967>.
Acesso: 12 maio 2014.
- DRAKE, P. L., HAZELWOOD, K. J. Exposure-Related Health Effects of Silver and Silver Compounds: A Review. *The Annals of Occupational Hygiene*, **Oxford University Press**, v.19, p. 575-585, 2005.
- DUBEY, S. S., GUPTA, R.K. Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg^{2+} from aqueous solutions: a radiotracer study. **Separation and Purification Technology**, v. 41, p. 21–28, 2005.
- EL-BAYAA, A. A., BADAWEY, N. A., ABD ALKHALIK, E. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. **Journal of Hazardous Material**, v. 170, p. 1204-1209, 2009.
- ENNIGROU, D. J., ALI, M. B. S., DHAHBI, M. Copper and Zinc removal from aqueous solutions by polyacrylic acid assisted-ultrafiltration. **Desalination**, v. 343, p. 82-87, 2014.

- FALONE, S. Z, VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004
- FREUNDLICH, H. **Colloid and Capillary Chemistry**. Londres: Methuen, 1926.
- FUNG, M. C.; BOWEN, D. L. Silver products for medical indications: risk-benefit assessment. **Clinical Toxicology**, v. 34, p. 119-126, 1996.
- GALINDO, L. S. G.; ALMEIDA NETO, A. F.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Removal of Cadmium(II) and Lead(II) ions from aqueous phase on sodic bentonite. **Materials Research**, v.16, p.517 - 527, 2013.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall International, 1993.
- GHASSABZADEH, H., MOHADESPOUR, A., TORAB-MOSTAEDI, M., ZAHERI, P., MARAGHEH, M. G., TAHERI, H. Adsorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 950-955, 2010.
- GIULIO, G. D. Pólo de jóias e bijuterias cresce com informalidade e pouca inovação. **Inovação Uniemp**, v. 3, n. 2, 2007.
- GOMEZ, J. G., GARCIA, A. M., DIEZ, M. A. D., GARCIA, C. G., REY, E. S. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl₂, **Applied Surface Science**, v. 252, p. 5976–5979, 2006.
- GUPTA, V. K., ALI, I. Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste. **Water Research**, v. 35, p. 33-39, 2001.
- HELFFERICH, F. **Ion exchange**. New York: Dover Publications INC., 614 p, 1995.
- HILL, W. R., PILLSBURY, D. M. **Argyria: the pharmacology of silver**. Baltimore: Williams &Wilkins Company, 1939.
- HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004.
- HO, Y. S., McKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, Part B, p. 332-340, 1998.
- HO, Y. S., PORTER, J. F., McKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, p. 1-33, 2002.

- HOSOBA M., OSHITA, K., KATARINA R. K., TAKAYANAGI T., OSHIMA M., MOTOMIZU S., Synthesis of novel chitosan resin possessing histidine moiety and its application to the determination of trace silver by ICP-AES coupled with triplet automated-pretreatment system. **Analytica Chimica Acta**, v. 639, p. 51-56, 2009.
- INGLEZAKIS, V. J., POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications**. Oxford: Elsevier, 2006.
- INNOCENZI, V., VEGLIO, F. Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 129-130, p. 50-58, 2012.
- ISPSHORDING, W. C., LODDING, W. Origin of the Woodstown, New Jersey, macrokaolite. **Clays and Minerals**, v. 16, p. 237, 1968.
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface area and Porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.
- KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption — an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, v. 53, p. 195-206, 1995.
- KARABAKAN, A., KARABULUT, S., DENIZLI, A., YÜRÜM, Y. Removal of Silver(I) from Aqueous Solutions with Low-rank Turkish Coals. **Adsorption Science and Technology**, v. 22, p. 135-144, 2003.
- KELLER, W. D. **Othmes's Encyclopedia of Chemical Tecnology** Vol. 4. New York: Interscience Publishers, 1949. 34 p.
- KENTISH, S. E., STEVENS, G. W. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. **Chemical Engineering Journal**, v.84, p. 149–159, 2001.
- KHAN, S. A., REHMAN, R., KHAN, M. A., Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, **Water Management**, v. 15, p. 271-282, 1995.
- KILISLIOGLU, A., BILGIN, B. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118-H resin. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 50, p. 155-160, 2003.
- KISLIK, V. S. **Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches**. Portland: Elsevier, 2011.

- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v.24, p. 1 -39, 1898.
- LANDEEN, L. K., MOYASAR, Y., GERBA, C. Efficacy of copper and silver ions and reduced levels of free chlorine in inactivation of *Legionella pneumophila*. **Applied Environmental Microbiology**, v. 55, p. 3045-3050, 1989.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**. v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LIMA, L. K. S., KLEINÜBING, S. J., SILVA, E. A., SILVA, M. G. C. Removal of Chromium from Wastewater using Macrophyte Lemna Minor as Biosorbent. **Chemical Engineering Transactions**, v.25, p. 303-308, 2011.
- LIU, F., ZHANG, G., MENG, Q., ZHANG, H. Performance of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes in Metal Effluent Treatment. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, p. 441-445, 2008.
- LIU, P., LIU, G., CHEN, D., CHENG, S., TANG, N. Adsorption properties of Ag(I), Au(III), Pd(II) and Pt(IV) ions on commercial 717 anion-exchange resin. **Trans Nonferrous Metals Society of China**, v.19, p.1509-1513, 2009.
- MACKENZIE, R. C. The classification and nomenclature of clay minerals, **Clay Minerals Bull**, v. 4, p. 52-66, 1959.
- MADEJOVÁ, J., KOMADEL, P. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n.5, p. 410-432, 2001.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: ProduQuímica, 1994.
- McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6ª edicao. USA: Mc Graw Hill, 2000. 1132p.
- MEUNIER, N., DROGUI, P., MONTANÉ, C., HAUSLER, R., MERCIER, G., BLAIS, J. F. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acid soil leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 581-590, 2006.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**, 2.ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. 290 p.
- MOORE, D. M., REYNOLDS JR, R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**, 2.ed. New York: Oxford University Press, 1997.

- NISHIKAWA, E., ALMEIDA NETO, A. F., VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and Thermodynamic Studies of Zinc Adsorption on Expanded Vermiculite. *Adsorption Science & Technology*, v. 30, n. 8 e 9, p. 759-772, 2012.
- NORDBERG, G. F., GERHARDSSON, L. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988.
- OHLWEILER, O. A. **Química Inorgânica**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1971.
- OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazenda Arte, 2000.
- PADILLA-ORTEGA, E., LEVYA-RAMOS, R., FLORES-CANO, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clay. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535-546, 2013.
- PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DÍAS, F. R. V. An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8-24, 2008.
- PAL, P., BANAT, F. Comparison of heavy metal ions removal from industrial lean amine solvent using ion exchange resins and sand coated with chitosan. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 18, p. 227-236, 2014.
- PAN, J., WANG, C., GUO, S., LI, J., YANG, Z. Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol. **Catalysis Communication**, v. 9, p. 176-181, 2008.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry**, 2nd edition. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1996.
- PERRY, R. H., GREEN, D. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. USA: McGraw-Hill, 1999.
- PHOTHITONTIMONGKOL, T., SANUWONG, K., SIEBERS, N., SUKPIROM, N., UNOB, F. Functionalized hectorite clay mineral for Ag(I) ions extraction from wastewater and preparation of silver nanoparticles supported clay. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 346-350, 2013.
- PUIGDOMENECH, I. **Chemical Equilibrium Diagrams**. Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.

- PURANIK, P. R., MODAK, J. M., PAKNIKAR, K. M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. **Hydrometallurgy**, v. 52, p. 189-197, 1999.
- QIU, H., LV, L., PAN, B., ZHANG, Q., ZHANG, W., ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University**, v. 10, p. 716-724, 2009.
- RIEMANN, W., WALTON, H. F. **Ion Exchange in Analytical Chemistry**. Ney York: Pergamon Press Oxford, 1970.
- ROCCA, A. C. C. Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo: CETESB, 1993, apud GASPAR, A. T. F. S., **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- ROSENMAN, K. D., SEIXAS, N., JACOBS, I. Potential nephrotoxic effects of exposure to silver. **British Journal of Industrial Medicine**, v. 44, p. 267-272, 1987.
- RUBIN, R. S., CASTRO, M. A. S., BRANDÃO, D., SCHALCH, V., OMETTO, A. R. Utilization of Life Cycle Assessment methodology to compare two strategies for recovery of copper from printed circuit board scrap. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 297-305, 2014.
- RUTHVEN, D. M. **Principals of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SALLO, F. S. **Mecanismos de remoção de metais pesados em argila bentonita**. Dissertação de Mestrado. (Engenharia Química) Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras**, Volume 1 Fundamentos. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1975.
- SARI, A., TÜZEN, M. Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 170, p. 155-163, 2013.
- SARKAR, M., ACHARYA, P. K., BATTACHARYA, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. **Colloid and Interface Science**, v. 266, p. 28-32, 2003.
- SILVA, E. A. da. **Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha Sargassum**. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

- SILVA, V. R. **Obtenção e análise da sericina de alta massa molar mediante extração aquosa e ultrafiltração e a avaliação do seu potencial biossortivo**. Tese (doutorado) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- SLJIVIĆ, M., SMIČIKLAS, I., PEJANOVIĆ, S., PLEĆAŠ, I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 33-40, 2009.
- SONG, X., GUNAWAN, P., JIANG, R., LEONG, S. S. J., WANG, K., XU, R. Surface activated carbon nanospheres for fast adsorption of silver ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.194, p.162-168, 2011.
- SRIVASTAVA, S. K, TYAGA, R., PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. **Water Research**, v. 23, p. 1161-1165, 1989.
- SUZUKI, M., **Adsorption Engineering**. Tokyo: Elsevier Science, 1990. 306p.
- SVAROVSKY, L. **Powder testing guide**: methods of measuring the physicals properties of bulk powders. New York: Elsevier Applied Science, 1987.
- TAHIR, S., NASEEM, R. Removal of a cationic dye from aqueous solution by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, v. 63, p. 1842-1848, 2006.
- TREMOLADA, J., DZIOBA, R., BERNARDO-SÁNCHEZ, A., MENÉNDEZ-AGUADO, J. M., The preg-robbing of gold and silver by clays during cyanidation under agitation and heap leaching conditions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, p. 67-71, 2010.
- TREYBAL, R. E. **Mass-transfer Operations** 3rd edition. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1981.
- 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.
- VENUGOPAL, B.; LUCKEY, T. D. **Metal toxicity in mammals**, vol.2. New York: Plenum Press, 1978.
- VIEIRA, M. G. A., ALMEIDA NETO, A. F., GIMENES, M. L., SILVA, M. G. C. da. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 362-371, 2010a.
- VIEIRA, M. G. A., ALMEIDA NETO, A. F., GIMENES, M. L., SILVA, M. G. C. da. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 109-118, 2010b.

- VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, p. 4017-4029, 2007.
- VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers**, p. 235-251, 1995.
- VOLESKY, B., YEOUNG-SANG, Y., PARK, D., PARK, J. M. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 43543-4358, 2001.
- WEBB, P., ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. USA: Micrometrics Instrument Corp., 1997.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-60, 1963.
- WENG, C. H., SHARMA, Y. C., CHU, S. H. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 65-75, 2008.
- WILSON, M. J. **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. London: Chapman & Hall, 1994.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**, v.2, Health criteria and other supporting information, 2ª edição. Geneva: World Health Organization, 1996.
- XIAOFU, W., FANG, Z., MINGLI, C., ZHIHUI, J., QUN, M. A simple way of calculating the change in the Gibbs' free energy of ion adsorption reactions. **Adsorption Science & Technology**, v. 27, p. 1-17, 2009.
- YU, Y., ZHUANG, Y. Y., WANG Z. H. Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 242, p. 288-293, 2001.