

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE TERMOFLUIDODINÂMICA

**Avaliação da Remoção Mono e  
Multicomponente de Cu, Zn e Ni em Argila  
Bentonita Nacional**

**Autor:** Carlo de Faria Sebok

**Orientadora:** Meuris Gurgel Carlos da Silva

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

Campinas – São Paulo

Março 2007

---

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
CÉSAR LATTES  
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA:	T/UNICAMP
	Se 22a
V. _____ Ed. _____	
TOMBO BC/	42091
PROC.	16 145-07
C <input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/>	
PREÇO	11,00
DATA	24/04/07
BIB-ID	409231

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA  
DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA – BAE – UNICAMP

Se22a	<p>Sebok, Carlo de Faria Avaliação da remoção mono e multicomponente de Cu, Zn e Ni em argila bentonita nacional / Carlo de Faria Sebok.-- Campinas, SP: [s.n.], 2007.</p> <p>Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Adsorção. 2. Metais pesados. 3. Mistura (Química). 4. Bentonita. 5. Engenharia ambiental. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em Inglês: Cu, Zn and Ni single and multicomponent study using Bentonite

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Nickel, Zinc, Cooper, Mixture design, Fixed bed

Área de concentração: Engenharia de Processos

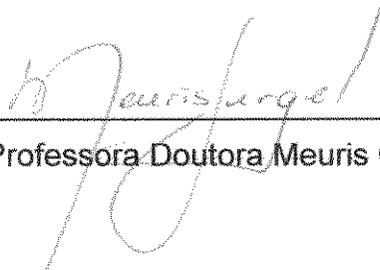
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Roy Edward Bruns e Edson Antônio da Silva

Data da defesa: 12/03/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Carlo de Faria Sebok e aprovada em 12 de março de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Professora Doutora Meuris Gurgel Carlos da Silva



---

Professor Doutor Roy Edward Bruns



---

Professor Doutor Edson Antônio da Silva

11/03/2007

---

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida em março e aprovada pela comissão Julgadora.



---

Professora Doutora Meuris Gurgel Carlos da Silva

---

# AGRADECIMENTOS

Muitos foram os que contribuíram de forma direta e indireta para a realização desse trabalho. Gostaria de nomear cada um, agradecendo pessoalmente pela sua contribuição fundamental. Dada a inviabilidade, passarei pelos diferentes grupos de convívio que, neste período, estiveram presentes e que de uma forma ou outra contribuíram.

Começo pela minha tão querida família Sebok, que desde o início me incentivou e deu forças nos momentos mais críticos e decisivos. Da família de sangue, passo para a divertida companhia dos membros da república, dos Sobreviventes do Muquifo, que desde a graduação, foram um elo bastante importante, neste período de Unicamp. Passo então, aos amigos da faculdade, da universidade, da cidade de Campinas e da minha cidade de origem que, em tantas ocasiões me apoiaram, criticaram, sugeriram ou mesmo simplesmente compartilharam comigo momentos importantes e enriquecedores.

Do convívio extra profissional passo para o laboratório e gostaria de iniciar agradecendo a todos os alunos dos Laboratórios com que tive interações: Engenharia Ambiental, Engenharia Bioquímica (orientados da professora Telma), Processos Sólido-Fluido (orientados do professor Osvaldir), Processos Termofluidodinâmicos (orientados da professora Cida) e de Desenvolvimento em Sistemas Particulados (orientados do professor Lisbôa). Não poderia deixar de agradecer aos técnicos da faculdade. Profissionais como as faxineiras, os técnicos da instalação elétrica, do laboratório de graduação, da montagem de equipamentos, do setor de informática, que, em suas respectivas funções, contribuíram para a infra-estrutura necessária para o andamento de todos os trabalhos na faculdade e cuja dedicação tantas vezes me serviu como exemplo a ser seguido.

---

Quanto aos meus instrutores agradeço a cada um pelas aulas, pelas sugestões e críticas na qualificação e pelas diversas conversas informais nos corredores da faculdade. Aos membros da banca examinadora que se prontificaram e leram esse texto com dedicação e interesse, os meus sinceros agradecimentos. Neste ponto sinto de agradecer nominalmente à minha orientadora professora doutora Meuris Gurgel Carlos da Silva, quem, desde o período de iniciação, acompanhou meu desenvolvimento, conduzindo com paciência e confiança o meu trabalho, para que eu pudesse chegar até este momento e entregar um resultado com o nível de excelência, consequência de todo esse crescimento com ela. Também gostaria de deixar por escrito meus agradecimentos à minha namorada Mafalda Gardé que apesar de meus momentos de tensão e dificuldades esteve sempre ao meu lado apoiando e incentivando.

Finalmente, agradeço ao CNPq, pelo apoio financeiro e, indiretamente, à FAPESP e outros órgãos de fomento à pesquisa, sem os quais, não seria possível o desenvolvimento científico, como é feito hoje no país.

---

O ser humano passa por inúmeras fases em sua vida. Em duas principais jorram reflexões cuja sabedoria parece inexaurível. Faço minhas as palavras abaixo, destas duas almas inspiradas.

“La scienza da sola non è in grado di dare una risposta completa al problema dei significati, da cui é posta in crisi. D'altronde questo problema dei significati non sopporta che la risposta venga rinviata all'infinito”.

Karol Józef Wojtyła (Papa João Paulo II)

“Deixarei a parte óbvia de lado	Sim
Para mostrar	É dela
Quão bela	Que com amor falo
É “ela”	Mas de repente
E quanto a temos “roubado”	Me calo!
Quando levemente cai do céu	Desculpe “mãe água”
Parecendo gotinhas de cristal	O mundo que muito erra
Parece um desenho no papel	Mas agradeço um pouco
Com um ar angelical	Que ainda me resta
Na imensidão do mar	No planeta terra!”
“Ela” é mãe de tudo que é vivo!	
Na vida “ela” tem seu lugar	Gabriela Pansani Saldanha -
E sem “ela”, viver não consigo!	Paciente de 16 anos vencedora do
Mas, como se não fosse importante	concurso de “Novos Poetas” em
Nós a usamos	2005, com o tema “Água” no hospital
	de câncer infantil Boldrini, de
	Campinas.
E depois numa agonia frustrante	
A culpa não sabemos onde colocamos	
Cristalina, fresca e bela	

---

# RESUMO

O crescente desenvolvimento tecnológico no meio de produção leva, inevitavelmente, à geração de resíduos que crescem em proporção e toxicidade à medida que a complexidade desses processos aumenta. Os metais pesados, em particular, por serem elementos altamente tóxicos e praticamente indestrutíveis, sob o ponto de vista químico, podem, em baixíssimas concentrações, ser prejudiciais tanto ao meio quanto à saúde humana em curto, médio ou longo prazo. Com o intuito de contribuir na área de tecnologia ambiental, o presente trabalho visou analisar a influência das misturas de metais de níquel, zinco e cobre, no processo de adsorção, com argila nacional em leito fixo. A argila do tipo bentonita, que se constitui em resíduo de mineração, proveniente da mineradora São Jorge de Ipubi em Pernambuco, foi utilizada como adsorvente no processo. O material foi preparado em dimensões adequadas à fluidodinâmica do sistema e submetido à calcinação a 500°C, a fim de garantir estabilidade estrutural para operação em leito fixo. Ensaios de adsorção monocomponente foram realizados, de modo a analisar a concentração inicial e vazão, usando argila de 3,38mm de diâmetro médio de partícula. Foi feito então um estudo de mistura fixando-se a vazão de alimentação em 5mL/min e o diâmetro médio de partícula em 0,545mm. Os ensaios foram inicialmente monocomponente a 90 ppm seguidos por misturas binária e ternária com concentração total de 90 ppm. A quantidade de adsorção total (Q) das misturas foi avaliada até o volume de solução necessário para a saturação na condição monocomponente. Efeitos de interação das misturas foram avaliados quanto a Q, Q<sub>U</sub> (quantidade útil de remoção) e ZTM (zona de transferência de massa). Em todos os casos a argila estudada apresentou maior afinidade em mistura na ordem: Cu>Zn>Ni. Foram propostos e avaliados modelos para ajuste de Q, Q<sub>U</sub> e ZTM, nas condições de mistura exploradas experimentalmente, tendo sido altamente preditivos para Q e Q<sub>U</sub>. No caso da ZTM houve forte evidência de ocorrência de falta de ajuste apesar da menor preditividade.

Palavras Chaves: adsorção, metais pesados, mistura, argila bentonítica, leito fixo.

---

## ABSTRACT

Continuous technological development leads inevitably to residue generation. These grow in volume and toxicity as the increase of industrial processes complexity grow. Due to their high toxicity and non biodegradability, heavy metals specifically can, in extremely low concentrations, be harmful to human health and the environment under any type of exposure. This research analyzed the influence of Nickel, Zinc and Copper mixtures in a fixed bed bentonite adsorption process and gathered new data for a greater understanding of this technology. Bentonite supplied from São Jorge of Ipubi's mine was used for the adsorption tests. It was prepared and classified in order to fit the fluid dynamic process. Heat treatment was found necessary to assure physical stability on the fixed bed set. Single component ionic metal adsorption study was carried out with 3.38 mm grain size bentonite to evaluate the feed flow and initial concentration influence on the metal removal. A mixture design was then set with feeding flow fixed at 5 mL/min and clay mean diameter at 0.545 mm. In mixture design experiments 90 ppm initial concentration single component solutions were done followed by 90 ppm total initial concentration of binary and tertiary multicomponent experiments. Total metal removal ( $Q$ ) was calculated based on the metal volume required for clay saturation on the single component metal experiments. Binary and tertiary interactions were evaluated as well as the effects of metal mixtures on  $Q$ ,  $Q_U$  (breakthrough removal) and ZTM (mass transfer zone). In all cases bentonite pointed out greater affinity in mixture conditions following the order:  $Cu > Zn > Ni$ . Models were proposed and evaluated to fit the effects of the mixture conditions over the response variables evaluated ( $Q$ ,  $Q_U$  and ZTM) and a high predictability was found for  $Q$  and  $Q_U$ . ZTM, despite presenting a lower predictability compared to the other two had no lack of fit whatsoever.

Keywords: Adsorption, nickel, zinc, copper, mixture design, fixed bed.

---

# SUMÁRIO

<i>AGRADECIMENTOS</i> .....	<i>vii</i>
<i>RESUMO</i> .....	<i>xi</i>
<i>ABSTRACT</i> .....	<i>xii</i>
<i>SUMÁRIO</i> .....	<i>xiii</i>
<i>LISTA DE FIGURAS</i> .....	<i>xv</i>
<i>LISTA DE TABELAS</i> .....	<i>xix</i>
<i>NOMENCLATURA</i> .....	<i>xxi</i>
<i>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO</i> .....	<i>1</i>
<i>1.1. Motivação à Pesquisa</i> .....	<i>1</i>
1.2. Objetivo .....	<i>5</i>
<i>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i> .....	<i>7</i>
2.1. Metais Pesados.....	<i>7</i>
2.1.1. Níquel.....	<i>8</i>
2.1.2. Zinco .....	<i>10</i>
2.1.3. Cobre .....	<i>13</i>
2.2. Tratamento de Efluentes Líquidos.....	<i>14</i>
2.2.1. Adsorção.....	<i>16</i>
2.2.2. Argila Bentonítica.....	<i>21</i>
2.2.3. Leito Fixo.....	<i>25</i>
2.3. Planejamento Experimental.....	<i>28</i>
2.3.1. Planejamento de mistura .....	<i>30</i>
<i>CAPÍTULO 3 – ATIVIDADE EXPERIMENTAL</i> .....	<i>35</i>
3.1. <i>Material e Método</i> .....	<i>35</i>

---

3.1.1. Equipamento.....	35
3.1.2. Reagentes.....	35
3.1.3. Desenvolvimento Experimental.....	36
3.2. Metodologia Experimental.....	53
3.2.1. Planejamentos Experimentais .....	53
3.2.2. Determinação dos Parâmetros de Estudo .....	57
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>61</b>
4.1. Planejamentos $2^2$ dos metais individuais.....	61
4.1.1. Resultados do Níquel.....	61
4.1.2. Resultados do Zinco .....	63
4.1.3. Discussão Geral dos Resultados Obtidos .....	66
4.2. Planejamento de mistura dos íons de Níquel, Zinco e Cobre .....	67
4.2.1. Curvas de ruptura para concentração total no sistema mono e multicomponente .....	67
4.2.2. Curvas de ruptura de cada componente nas misturas binárias e ternárias.....	70
4.2.3. Quantidades de remoção ( $Q$ e $Q_U$ ), ZTM e as respectivas análises de efeitos .....	81
4.2.4. Modelagem da Quantidade Total de Remoção ( $Q$ ).....	87
4.2.5. Modelagem da Quantidade Útil de Remoção ( $Q_U$ ).....	92
4.2.6. Modelagem da ZTM.....	97
4.2.7 Superfícies de Resposta das Modelagens .....	101
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>105</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>115</b>

---

---

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Consumo global de água doce por atividade (BISWAS, 1991) .....	2
Figura 1.2: Regiões Hidrográficas com suas áreas, populações e % de vazões ....	3
Figura 2.1: Isotermas de adsorção (ROUQUEROL et al., 1999).....	20
Figura 2.2: Estrutura típica da montomorilonita (FILHO, et al., 2005) .....	23
Figura 2.3: Curva de ruptura em leito fixo adaptada de Abollino et al (2003).....	26
Figura 2.4: Avanço da ZTM, ruptura real e ideal .....	28
Figura 2.5: Espaço Simplex para três componentes (ALEXANDRE et al., 2001) .	31
Figura 2.6: Planejamento de rede simplex {3,3}.....	32
Figura 2.7: Planejamento simplex-centróide para três componentes.....	32
Figura 3.1: Esquema do sistema experimental .....	36
Figura 3.2: Ajuste linear da absorvância em função da concentração de níquel ..	39
Figura 3.3: Difratoograma do estudo da calcinação da argila bentonítica (SILVA et al., 2006) .....	41
Figura 3.4: Morfologia da argila bentonítica antes e após tratamento térmico .....	43
Figura 3.5: Isoterma fisissorção: argila bentonítica "in natura" (●) e calcinada (□)	46
Figura 3.6: Distribuição de poros obtida do porosímetro de mercúrio .....	49
Figura 3.7: Testes fluidodinâmico do leito - queda de pressão x vazão da bomba. .....	50
Figura 3.8: Faixa de pH para precipitação sódica (AVERS et al., 1994) .....	52
Figura 3.9: Planejamentos na superfície simplex para análise de mistura .....	55
Figura 3.10: Planejamento de mistura Simplex Centróide com pontos Axiais .....	56

---

Figura 4.1: Curvas de ruptura fatorial $2^2$ para remoção de íons de Ni .....	61
Figura 4.2: Efeitos de C e W na porcentagem de remoção de íons de Ni.....	63
Figura 4.3: Curvas de ruptura fatorial $2^2$ para remoção de íons de Zn.....	64
Figura 4.4: Efeitos de C e W na porcentagem de remoção de íons de Zn.....	65
Figura 4.5: Curvas de ruptura dos experimentos monocomponente .....	68
Figura 4.6: Curvas de ruptura da concentração total das misturas binárias.....	69
Figura 4.7: Curvas de ruptura da concentração total das misturas ternárias .....	70
Figura 4.8: Curvas de ruptura dos íons de Ni: misturas binárias e ternárias.....	71
Figura 4.9: Curvas de ruptura dos íons de Zn: misturas binárias e ternárias .....	72
Figura 4.10: Curvas de ruptura dos íons de Cu: misturas binárias e ternárias.....	73
Figura 4.11: Curvas de ruptura dos íons de Ni e Zn na mistura binária (1/2,1/2,0)74	
Figura 4.12: Curvas de ruptura dos íons de Ni e Cu na mistura (1/2,0,1/2) .....	75
Figura 4.13: Curvas de ruptura dos íons de Zn e Cu na mistura (0,1/2,1/2) .....	76
Figura 4.14: Curvas de ruptura dos íons de Ni, Zn e Cu na mistura (2/3,1/6,1/6) .	77
Figura 4.15: Curvas de ruptura dos íons de Ni, Zn e Cu na mistura (1/6,2/3,1/6) .	78
Figura 4.16: Curvas de ruptura dos íons de Ni, Zn e Cu na mistura (1/6,1/6,2/3) .	79
Figura 4.17: Curvas de ruptura dos íons de Ni, Zn e Cu na mistura (1/3,1/3,1/3) .	80
Figura 4.18: Efeitos das frações de mistura dos íons metálicos sobre Q.....	82
Figura 4.19: Efeitos das frações de mistura dos íons metálicos sobre $Q_U$ .....	83
Figura 4.20:Efeitos das frações de mistura dos íons metálicos sobre a ZTM .....	84
Figura 4.21: Distribuição e histograma dos resíduos do modelo Cúbico Especial	88
Figura 4.22: Resíduos do modelo cúbico especial.....	89
Figura 4.23: Histograma dos resíduos do modelo cúbico especial .....	89
Figura 4.24: Resíduos do modelo quártico especial.....	94
Figura 4.25: Histograma dos resíduos do modelo quártico especial.....	94

---

---

Figura 4.26: Resíduos do modelo quártico especial.....	99
Figura 4.27: Histograma dos resíduos do modelo quártico especial.....	99
Figura 4.28: Superfície de tendência e curva de nível para $\ln(Q)$ .....	101
Figura 4.29: Superfície de tendência e curva de nível para $\ln(Q_U)$ .....	103
Figura 4.30: Superfície de tendência e curva de nível para $\ln(ZTM)$ .....	104

---

# LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos em estudo .....	8
Tabela 2.2: Experimentos em uma rede Simplex $\{k,m\}$ (CORNELL, 1990) .....	33
Tabela 3.1: Limite da relação linear de absorvância para cada metal .....	38
Tabela 3.2: Composição das argilas de forma comparativa.....	43
Tabela 3.3: Área superficial pelo método de Fisissorção de Nitrogênio.....	44
Tabela 3.4: Massas específicas obtidas por Picnometria a gás hélio .....	47
Tabela 3.5: Planejamentos fatoriais para os ensaios com íons de Ni e Zn .....	53
Tabela 4.1: Dados de adsorção de íons de Ni em argila bentonítica em leito fixo	62
Tabela 4.2: Dados de adsorção de íons de Zn em argila bentonítica em leito fixo	64
Tabela 4.3: Respostas de $Q$ , $Q_U$ e ZTM para o Planejamento de Mistura .....	81
Tabela 4.4: Quantidade útil e total de remoção dos íons individualmente nas condições de mistura .....	85
Tabela 4.5: Ajuste dos modelos a $Q$ no planejamento de Mistura .....	87
Tabela 4.6: ANOVA para o modelo cúbico especial ajustado a $Q$ .....	87
Tabela 4.7: ANOVA para o modelo cúbico especial ajustado a $\sqrt{Q}$ .....	90
Tabela 4.8: ANOVA para o modelo cúbico especial ajustado a $\ln(Q)$ .....	90
Tabela 4.9: Fatores codificados do modelo cúbico especial ajustado a $\ln(Q)$ .....	90
Tabela 4.10: Ajuste de modelos a $Q_U$ no planejamento de Mistura .....	92
Tabela 4.11: Ajuste do modelo quártico em $Q_U$ , $\sqrt{Q_U}$ e $\ln(Q_U)$ .....	93
Tabela 4.12: ANOVA para o modelo quártico especial ajustado a $Q_U$ .....	95
Tabela 4.13: ANOVA para o modelo quártico especial ajustado a $\sqrt{Q_U}$ .....	95

---

Tabela 4.14: ANOVA para o modelo quártico especial ajustado a $\ln(Q_U)$ .....	95
Tabela 4.15: Fatores codificados do modelo quártico especial de $\ln(Q_U)$ .....	96
Tabela 4.16: Ajuste de modelo à ZTM no planejamento de Mistura .....	98
Tabela 4.17: Ajuste do modelo quártico especial à ZTM.....	98
Tabela 4.18: ANOVA para o modelo quártico especial ajustado a $\ln(ZTM)$ .....	100
Tabela 4.19: Fatores codificados do modelo quártico especial de $\ln(ZTM)$ .....	100

---

# NOMENCLATURA

$b$  = constante de equilíbrio de Langmuir;

$C$  = Concentração total de metal em solução (mg/L ou ppm);

$C_o$  = Concentração inicial total de metal em solução (mg/L ou ppm);

$C_1$  = Concentração de íons de níquel (1) em solução (mg/L ou ppm);

$C_1(0)$  = Concentração inicial de íons de níquel em solução (mg/L ou ppm);

$C_2$  = Concentração de íons de zinco (2) em solução (mg/L ou ppm);

$C_2(0)$  = Concentração inicial de íons de zinco em solução (mg/L ou ppm);

$C_3$  = Concentração de cobre (3) em solução (mg/L ou ppm);

$C_3(0)$  = Concentração inicial de cobre em solução (mg/L ou ppm);

$d_p$  = Diâmetro médio de partículas (mm);

$D.V.$  = Distribuição Volumétrica (cm<sup>3</sup>/g. Å);

$\Delta P$  = Queda de pressão do leito (Pa);

$\xi$  = Erro do ajuste do modelo aos dados experimentais;

$\sigma$  = área superficial ocupada por uma única molécula de adsorbato;

$H_{LEITO}$  = Altura do leito empacotado com argila bentonítica (cm);

$P$  – pressão do gás (mmHg);

$P_c$  = pressão crítica (mmHg);

$P_E$  = pressão relativa do adsorbato em equilíbrio com o adsorvente;

$P_r$  = pressão reduzida;

$Q$  = quantidade de remoção de metal pesado (mg metal/g argila bentonítica);

---

$Q_U$  = quantidade útil de remoção de metal pesado (mg metal/g argila bentonítica);

$q$  = volume de gás adsorvido em fisissorção gasosa (cm<sup>3</sup>/g);

$q_M$  = constante relacionada com a quantidade máxima de adsorção;

$REM$  = porcentagem de remoção de metal pesado da solução;

$t_{RES}$  = tempo de residência da coluna (min);

$V.A.$  = Volume Adsorvido (cm<sup>3</sup>/g);

$VL$  = volume de solução para preencher o leito empacotado (mL);

$W$  = Vazão de eluição da solução (mL/min);

## **SIGLAS**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

ANA – Agência Nacional de Águas;

ANOVA – Análise de Variância;

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental;

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente;

CYTED –Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo;

EDX – Espectrômetro de Fluorescência de Raio X por Energia Dispersiva;

IUPAC – *International Union of The Pure and Applied Chemistry*

PHS - *Public Health Service*;

UVL = Unidades de Volume de Leito;

U.S.G.S. – *United States Geological Survey*;

WHO - *World Health Organization*;

WRI – *World Resources Institute*;

ZTM = Zona de Transferência de Massa (cm).

# CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

## 1.1. Motivação à Pesquisa

O planeta possui muitas substâncias naturais de alta toxicidade, independente de qualquer atividade humana. Entende-se, entretanto, por poluição, substâncias tóxicas introduzidas pelo homem no meio ambiente e que causam danos significativos em razão do seu alto grau de contaminação em comparação com os lentos efeitos de envenenamento de origem natural (MELLANBY, 1982).

A água no planeta possui abundância inquestionável, contudo, 97% encontram-se nos oceanos e apenas 3% na superfície ou subsolo em forma de água doce. Destes 3%, cerca de 75% estão congeladas em calotas polares, em estado sólido, 10% confinadas em aquíferos e, portanto apenas cerca de 0,5% do total está disponível no estado líquido para exploração direta (TUNDISI, 2003).

Considerada um solvente universal, a água nunca se apresenta sob a forma pura na natureza. A utilização da água pelo homem em casos específicos, muitas vezes resulta em contaminações com substâncias que podem torná-la altamente nociva ao meio natural e à própria saúde humana.

Sendo usada na maioria das unidades industriais esse recurso natural tem crescido em volume de consumo nos diversos ramos de atividade econômica. Em 2000, de toda a água doce consumida 20% foi para fins industriais, 10% para fins domésticos e os 70% restantes para agricultura (WRI et al., 2000).

O consumo na agricultura é de longe o maior de todos. Entretanto, o industrial apresenta-se com mais do dobro do consumo. Observa-se na Figura 1.1 (BISWAS, 1991) que nos últimos cem anos ocorreu um aumento exponencial do consumo, seja industrial, seja agrícola, ambos se distanciando, com o passar do tempo, cada vez mais da economia municipal. Esta última, por sua vez, apesar de ter sido de uma forma bem menos acentuada que os outros dois também apresentou crescimento significativo a partir da década de 60.

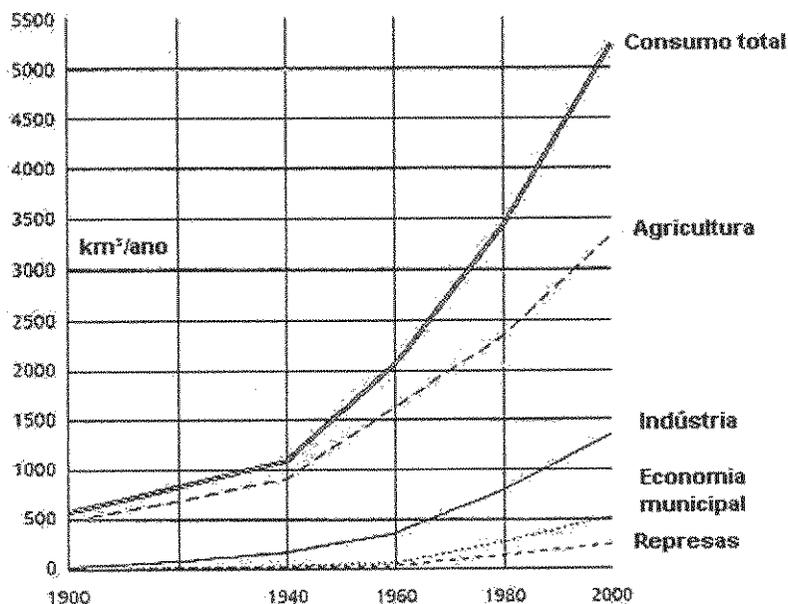


Figura 1.1: Consumo global de água doce por atividade (BISWAS, 1991)

Esse cenário de crescente consumo industrial de água foi projetado para o ano de 2015 em 4100 km<sup>3</sup>/ano (cerca de 2,8 vezes superior ao praticado). A adoção de políticas de reuso reverteria esse quadro reduzindo a volumes de 1450 km<sup>3</sup>/ano significativamente inferiores aos anteriores (FALKENMARK & LINDH, 1974a).

A distribuição de consumo de água no Brasil ocorre de modo semelhante apesar de não idêntico à situação global: 63% da demanda de água no país é para fins de irrigação, 18% para uso humano, 14% para fins industriais e 5% para criação de animais em um total de 2141m<sup>3</sup>/s que correspondem a 1,2% do total disponível das regiões hidrográficas brasileiras (ANA, 2002). Considerando que essas regiões respondem por cerca de 16% das águas doces do planeta torna-se clara a necessidade de seu controle e da redução de seu consumo para que não ocorra prejuízo do ciclo hídrico do planeta. Além disso, as bacias do país estão distribuídas de forma bastante desigual ao longo do território nacional conforme ilustra mapa apresentado na Figura 1.2 (ANA, 2002). Essa distribuição desigual

torna o recurso muito mais escasso em determinadas regiões levando a necessidade do uso racional do recurso para uma questão de prioridade política de toda a população, em especial nos setores mais críticos como no setor agrícola e no industrial.

BRASIL

Área 8.574.761 km<sup>2</sup>

P: 169.590.693 habitantes

Q: 182.633 m<sup>3</sup>/s

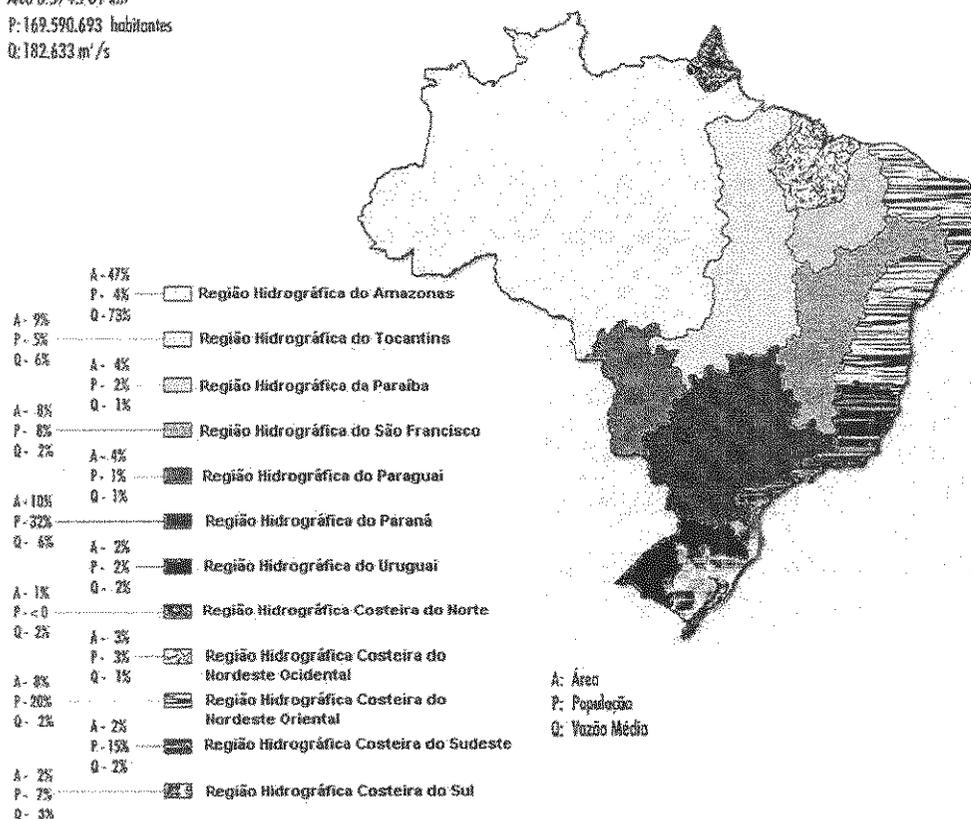


Figura 1.2: Regiões Hidrográficas com suas áreas, populações e % de vazões

Os metais pesados, em particular, por serem elementos altamente tóxicos e indestrutíveis sob o ponto de vista químico podem, em baixíssimas concentrações, ser prejudiciais tanto ao meio, quanto à saúde humana em curto, médio ou longo prazo. A maioria das indústrias geradoras de efluentes contaminados com metal pesado têm em seus efluentes uma combinação de íons metálicos. Dentre os principais processos destacam-se aqueles que geram efluentes com significativas concentrações de níquel, zinco e cobre que em muitos

casos podem estar presentes de forma combinada, a exemplo da indústria de galvanoplastia.

Dentro deste contexto, pode-se ressaltar a dimensão dessa problemática na cidade de Limeira no estado de São Paulo, famosa pelos seus produtos diversificados de folheados. Existem cerca de seiscentas indústrias de folheados no município, cada uma gerando aproximadamente 40 kg de resíduos/dia sendo constituídos por aproximadamente 70% de óxido de cobre (CuO) e 20% de óxido de níquel (NiO). Este resíduo é classificado como sendo de Classe I (perigoso) de acordo com as normas da ABNT (2004) (DELBIANCO, 2003).

Atualmente, os processos convencionais existentes para tratamento ou imobilização dos íons metálicos, tais como, físico, químico (precipitação, oxidação e neutralização) vêm atendendo as necessidades desses efluentes para presença de concentrações elevadas dos metais pesados. Contudo, em condições de menores concentrações, porém acima do limite legalmente permitido, esses tratamentos tornam-se menos viáveis técnica e economicamente. Além disso, em particular no Estado de São Paulo existe um sério problema envolvido com o lodo residual gerado em função do seu crescente volume ocupado e da necessidade de autorização prévia da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) para definir um descarte final, que gera um forte impasse logístico às empresas.

Portanto, tornou-se importante o desenvolvimento de estudos de novas alternativas de processo para redução ou eliminação do impacto ambiental associado aos metais usados na indústria, como a apresentada neste trabalho, cujo foco envolve a avaliação da remoção de cobre, níquel e zinco em argila nacional do tipo bentonita usando um sistema leito fixo a partir de testes mono e multicomponente. Os principais parâmetros estudados foram a zona de transferência de massa, a quantidade total e a quantidade útil de remoção de metais. Os resultados obtidos foram analisados através de modelos estatísticos de predição.

## **1.2. Objetivo**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

Visando contribuir na área de tecnologia ambiental, este trabalho teve como objetivo estudar a remoção de misturas de íons de níquel, zinco e cobre através da adsorção com argila bentonítica em leito fixo.

### **1.2.2. Objetivo Específico**

Para se atingir o objetivo geral, vários objetivos específicos foram propostos e realizados nas seguintes etapas:

O desenvolvimento do estudo envolveu ensaios de adsorção monocomponente de metal em que foi possível obter parâmetros otimizados para o processo. Com eles foi efetuado um planejamento de mistura para avaliar a influência das frações dos metais nas quantidades de remoção útil (considerando o ponto de ruptura do processo) e total (considerando a saturação do processo). Foi avaliada ainda a influência dessas misturas na zona de transferência de massa (ZTM) de modo a verificar se frações de misturas interferiam não só no processo de adsorção em si, mas também no processo difusivo do seio da solução para a superfície do adsorvente, geralmente avaliado a partir de parâmetros de processo tais como vazão do efluente, diâmetro e massa de adsorvente.

Uma avaliação estatística aprofundada foi elaborada com o propósito de quantificar essas relações e convalidá-las na faixa de estudo explorada, de modo a justificar quais as condições de mistura de soluções dos três metais são as mais favoráveis para o processo de adsorção, usando o sistema de argila em leito fixo estudado. Além disso, teve o propósito de identificar qual dos três metais em mistura possui maior afinidade com o adsorvente estudado.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Metais Pesados

Segundo Homem (2001) a origem do termo metal pesado é bastante diversificada, eles podem ser elementos cuja densidade relativa seja igual ou superior a seis. Ou como elementos com densidade absoluta superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  (ALVAREZ, et al.,2002), ou ainda, o termo é muito usado para elementos catiônicos e aniônicos presentes em baixas concentrações em solos, plantas, animais e cursos d'água sejam esses cursos subterrâneos ou superficiais. Esses elementos, também conhecidos como elementos traços, podem passar por aumento de concentração tanto por uma ação antropogênica, quanto em razão de processos naturais tais como a decomposição de rochas e a lixiviação no perfil do solo. Assim, tornou-se usual identificar qualquer metal tóxico ou nocivo à saúde humana e/ou ao meio ambiente, como metal pesado.

O descarte indevido de resíduos contaminados com o metal pesado provoca um aumento anormal da sua concentração. Em decorrência desse crescimento tornou-se necessário o monitoramento sistemático dos recursos hídricos naturais explorados.

Embora o termo metal pesado tenha essa conotação de alta toxicidade, alguns desses elementos possuem função bioquímica essencial e são chamados "elementos essenciais". Dentre eles pode-se citar o magnésio (Mg), o cobalto (Co), o Cobre (Cu), o ferro (Fe), o cromo (Cr) e o zinco (Zn), que causam toxicidade com concentrações que excedam a tolerância do organismo, mas que, em baixas concentrações atuam como micronutrientes para funções vitais. Outros metais como o chumbo (Pb), o cádmio (Cd) e o mercúrio (Hg) são tóxicos aos organismos vivos em qualquer nível de exposição (WHO, 1996).

Os metais pesados podem ser complexados por espécies orgânicas ou inorgânicas conhecidas como ligantes. Entre as orgânicas, as mais comuns são os ácidos fúlvicos e húmicos derivados de matéria orgânica e necessários para o desenvolvimento e manutenção da fauna. Metais pesados como cobre,

manganês, níquel, chumbo e zinco apresentam grande afinidade com tais ligantes, podendo gerar uma redução na disponibilidade desses ácidos para as plantas, dada a pouca solubilidade dos complexos formados (REIS, 2002).

Em face desse panorama, várias regulamentações passaram a exigir das indústrias um tratamento dos seus efluentes de modo a evitar o despejo de metais pesados.

A Tabela 2.1 apresenta as características principais dos três metais em estudo, em sua forma iônica e associada aos seus respectivos nitratos usados no preparo das soluções.

Tabela 2.1: Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos em estudo

Íon Metálico	Níquel	Zinco	Cobre
<b>Massa atômica</b>	58,69 g/mol	65,39 g/mol	63,55 g/mol
<b>Valência</b>	+2 e +3	única: +2	+1 e +2
<b>Nitrato usual</b>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O
<b>Ponto fusão sal</b>	Decompõe-se a 56°C	Decompõe-se a 36°C	114°C
<b>Solubilidade sal</b>	992,2 g/kg H <sub>2</sub> O	1202,5 g/kg H <sub>2</sub> O	1452,5g/kg H <sub>2</sub> O
<b>Limite descarte</b>	2 ppm	5 ppm	1 ppm

**O Diâmetro Atômico dos três elementos é de 2,7Å**

Fonte: Lide, 2004 e CONAMA 357, 2005.

### 2.1.1. Níquel

Metal de coloração branca prateada pertencente ao grupo dos ferrosos possuindo a característica de alta dureza, maleabilidade e ductilidade o níquel é um dos cinco metais com propriedade ferro magnética.

A maior parcela do níquel encontrada na natureza está sob a forma de minérios de sulfeto, juntamente com o ferro e cobre ( $\text{NiS}$ ; do  $\text{Fe}_5\text{S}_6$  ao  $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$ ;  $\text{CuFeS}_2$ ). O níquel também é encontrado como minérios de silicatos hidratados juntamente com o magnésio na forma de  $\text{Ni,Mg}(\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ; e como óxidos de ferro-níquel (LIDE, 2004).

Seguindo a distribuição eletrônica do argônio, a valência comum do níquel é +2, mas, em casos muito restritos, podem estar presentes com valência +1 ou +4. Estas duas últimas espécies não são estáveis em soluções aquosas, logo, pode-se dizer que existe a predominância da espécie  $\text{Ni}^{+2}$  em solução. No caso de soluções diluídas de sais de níquel deve-se ter precauções com o pH, pois estes sais possuem características levemente ácidas. Desta forma, num pH acima de 6,5 verifica-se a formação de um precipitado de óxido de níquel. Como nas condições de análise o níquel deve estar presente na forma iônica; o pH deve ser controlado rigorosamente de modo a não passar do pH referido (OELME, 1979).

Cerca de 65% do níquel é consumido na sociedade ocidental na fabricação de aço inoxidável austenítico, outros 12% são usados na fabricação de super ligas. Os 23% restantes são divididos entre confecção de moedas, ligas metálicas (utensílios domésticos), baterias, catalisadores para reações de hidrogenação de óleos / gorduras e síntese de produtos químicos / farmacêuticos. O crescimento de exploração mineral global de 2000 a 2003 foi de 20% indicando uma tendência de alta exploração do níquel ao redor do mundo para as diversas aplicações apontadas (U.S.G.S., 2005).

Muitas das hidrogenações vitais de organismos anaeróbicos possuem o níquel como elemento fundamental (KLUCAS et al., 1983). No caso das plantas alguns relatos têm considerado o níquel como elemento fundamental para plantas superiores. Apesar dos mecanismos de sua fitotoxicidade não serem muito conhecidos é de conhecimento comum que altas concentrações deste elemento em plantas inibe a fotossíntese e a respiração lesando tecidos e retardando o seu crescimento (REIS, 2002).

No organismo humano os sais de níquel não são absorvidos pela pele em quantidades suficientemente tóxicas. Entretanto, a dermatite (uma reação de

sensibilização da pele) é o efeito mais comum causado pela exposição direta ao metal. Dos compostos de níquel, a carbonila de níquel ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) é o composto mais tóxico, pois é, comprovadamente, cancerígeno e possui um nível máximo de tolerância da ordem de 1 ppb. Além disso, nesta forma é facilmente absorvido pela pele. A exposição a este composto, à concentração atmosférica de 30 ppm, por cerca de meia hora, é letal. Este composto é formado em um ambiente com temperatura superior a  $100^\circ\text{C}$ , na presença de monóxido de carbono. A fumaça do cigarro possui quantidades relativamente altas de carbonila de níquel e, no caso de um fumante assíduo, tem-se o cenário de uma exposição crônica ao composto em níveis suficientes para o desenvolvimento do câncer (SEET, et al., 2005).

A contaminação dos seres humanos pelos íons de níquel resulta na eliminação destes pela urina. Deste modo, no caso de uma exposição aguda ao metal, o exame de urina é uma opção para a confirmação da contaminação. Uma concentração de 0,5 ppm já é considerada crítica (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984). Entretanto, pode-se considerar que o metal não possui a crítica característica acumulativa em longo prazo já que o organismo humano possui meios para sua eliminação.

As partes do organismo humano mais afetadas pela exposição aguda ao metal são a pele e os pulmões. No caso de uma exposição aguda e recente ao níquel, indica-se a administração de um medicamento que contenha um agente ligante como o dietil-ditiocarbamato ( $\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ), que “captura” o metal, podendo minimizar os efeitos da contaminação. Outras terapias nutricionais recomendadas são o consumo de alho, feijão e ovos.

### **2.1.2. Zinco**

Metal de aparência cinza claro azulado, o zinco é quebradiço à temperatura ambiente, mas maleável entre  $100$  e  $150^\circ\text{C}$  e tem uma reatividade considerável, característica a partir da qual muitas das suas aplicações são baseadas (LIDE, 2004).

Este metal é obtido a partir de uma série de minerais, extraídos sob as mais diferentes formas. Dentre estes estão o ZnS, ZnCO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> e ZnO, sendo que a maior parte do zinco na natureza está sob a forma de sulfetos (OELME, 1979).

Zinco é o quarto metal mais usado no mundo, ficando atrás apenas do ferro, cobre e alumínio. A larga utilização do zinco em diversos ramos da indústria ocorre devido às suas propriedades químicas e metalúrgicas. Seu principal uso é em ligas para proteção de outros metais em virtude do seu baixíssimo potencial de redução aliado com o fato de ao ser oxidado formar uma camada protetora. Conseqüentemente, as indústrias mais representativas são a de galvanização e a do aço. Os produtos destas indústrias são utilizados em construções civis, na indústria automobilística, equipamentos de troca de calor, dutos de ventilação entre outros. Com o advento de motores elétricos para automóveis, o desenvolvimento de baterias de zinco-níquel foi impulsionado, gerando um novo mercado para utilização do zinco.

Outras aplicações deste metal na indústria incluem a sua utilização como catalisador na vulcanização de borrachas sintéticas e naturais, como óxido de zinco nas indústrias farmacêutica, agrícola e de cosmético na forma de pó de zinco, como tinta na indústria têxtil e como agente precipitante de prata e ouro em soluções de cianeto.

A descarga representada pela indústria em geral e pelos centros urbanos é cerca de sete vezes superior à descarga natural de zinco no meio ambiente, sendo a indústria de metais não-ferrosos responsável por cerca de 45% deste total. Outras duas fontes bastante representativas são a queima da madeira e a incineração de resíduos industriais, que contribuem para a emissão do metal na atmosfera, na forma de compostos voláteis e particulados.

Na natureza, o zinco pode se ligar a compostos orgânicos, inorgânicos e a particulados suspensos no ar ou em cursos de água. Em meio aquoso e a um pH de 7,5 a 8, o zinco sofre hidrólise, formando o hidróxido de zinco (Zn(OH)<sub>2</sub>), composto solúvel em água e disponível para a sorção em colóides minerais e em matéria orgânica, podendo então ser transportado para outras áreas.

A concentração de zinco em cursos de água naturais, sem a presença de fontes poluidoras, varia entre 0,5 e 15 mg/L. As chuvas também contribuem para a contaminação de cursos de água, mesmo não havendo fontes poluidoras nas proximidades. Isto ocorre devido à formação de ligações estáveis entre o zinco e particulados. Em alguns casos, foram observadas concentrações da ordem de 200 mg/L em precipitações longe de áreas industriais (HOMEM, 2001).

No meio aquático existem evidências de que a maior parcela da contaminação por zinco ocorre por outros meios, que não a troca iônica através da membrana celular. Essas evidências apontam que ocorre um mecanismo bastante lento, dependente do metabolismo do organismo e, obviamente, do nível do metal no meio. Isto reflete o alto grau de contaminação dos cursos de água em áreas próximas a minas e indústrias, visto que foram encontrados organismos com um nível de zinco variando de 2000 até a ordem de  $10^4$  mg/kg, sendo que os níveis de concentração não devem ultrapassar 300 mg/kg (HOMEM, 2001).

Para os seres humanos, existe uma grande dificuldade de estabelecer um nível de toxicidade do zinco. Ele está presente na estrutura de muitas metaloenzimas e participa da biossíntese de ácidos nucleicos e polipeptídicos. A ingestão recomendada de zinco na dieta é de 8 mg/dia para mulheres e de 11 mg/dia para homens (TRUMBO & YATES, 2001). Entre os principais problemas relacionados à deficiência de zinco, tem sido relatada a redução da imunocompetência e do sistema de defesa antioxidante. A deficiência de zinco também pode levar à anorexia, doença ligada à redução da ingestão de alimentos (CESAR et al., 2005).

A sua toxicidade está ligada principalmente à relação que tem com outros metais pesados, ou seja, um excesso pode dificultar a absorção de cobre e alterar a ação do ferro. Também se observa uma diminuição da função imunológica e dos níveis de colesterol bom. Dessa forma, tanto uma falta quanto um excesso de zinco podem causar efeitos colaterais sérios à saúde humana.

### 2.1.3. Cobre

Terceiro metal mais consumido e usado na sociedade moderna atrás apenas do ferro e alumínio, o cobre apresenta alta condutividade, elétrica e térmica e por isso é muito explorado na condução dessas duas formas de energia. A maioria dos seus compostos apresenta estado de oxidação baixo, sendo o mais comum o +2. Quando este íon entra em contato com água, solo e sedimentos ele tende a se ligar a compostos orgânicos ou inorgânicos. O íon é capaz de se ligar fortemente aos óxidos ferrosos da argila e fracamente ao alumínio silicado da areia. As afinidades de ligação do  $\text{Cu}^{2+}$  a elementos orgânicos e inorgânicos são fortemente dependentes do pH, dos metais iônicos competitivos e dos ânions orgânicos presentes na solução (PHS, 2004).

Na série de força eletromotriz o cobre está posicionado logo abaixo do átomo de hidrogênio e, por esse motivo não irá deslocar átomos de hidrogênio de ácidos diluídos. Dessa maneira, o cobre não irá dissolver-se em soluções de ácido a não ser que haja a presença de um agente oxidante. Portanto, enquanto ele se dissolve prontamente em presença de ácido nítrico ou ácido sulfúrico concentrado, em presença de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico diluído a sua diluição passará a ocorrer apenas em ambientes atmosféricos e de modo muito mais lento (HAWLEY, 1981).

Para os peixes, o cobre é o elemento mais tóxico depois do mercúrio. No caso dos peixes de água salgada esta toxicidade é amenizada devido à alta capacidade de complexação deste meio (HOMEM, 2001). Não obstante, baixas concentrações de cobre em meios aquáticos são fundamentais para diversos organismos vivos presentes.

Para os seres humanos, é um dos micronutrientes mais essenciais. Usado em processos de formação do sangue e utilização do ferro ele tem um requerimento humano diário para adultos de 0,03 mg/Kg (ALLOWAY, 1990). Também é constituinte fundamental de diversas metaloenzimas como do superóxido dismutase regulador da fagocitose microbiana no sistema imunológico.

Íons metálicos como o zinco, cádmio, chumbo entre outros, podem competir com o cobre no processo de absorção do mesmo pelos organismos vivos e, portanto, dependendo de como é feita a ingestão do cobre, mesmo uma quantidade adequada não garante que o organismo tenha sido suprido do mesmo.

O organismo humano tem a capacidade de naturalmente eliminar pequenos excessos ingeridos do metal. No entanto, um em cada cem mil indivíduos no mundo possuem uma desordem genética conhecida como doença de Wilson e não são capazes de eliminar esse metal. O termo surgiu quando Kinnier Wilson (1912) descreveu pela primeira vez essa degeneração hepatolenticular capaz de provocar acúmulo de cobre em especial no fígado, cérebro, córnea e rins.

Alto teor de particulado de cobre está presente em meios naturais como erupções vulcânicas ou em vias artificiais como explorações de mineradoras. A sua alta reatividade faz com que rapidamente se associe com partículas e precipite ou continue a ser transportado, dependendo da dimensão da partícula na qual ele se tenha associado. Na atmosfera a faixa de concentração de cobre pode variar da ordem de 5 até 200 ng/m<sup>3</sup>. Esses mesmos particulados podem acabar em fontes hídricas que, em muitos casos, recebem acúmulo de cobre tanto de fontes industriais como efluentes de galvanoplastia quanto de fontes naturais como lixiviação de rochas e solos. Nas indústrias estima-se que 640 mil toneladas de cobre foram liberadas ao meio ambiente no ano 2000. A faixa de concentração de cobre em fontes de água potável pode ser da ordem de ppb em ambientes mais diluídos chegando a valores como 10 ppm em ambientes mais concentrados (PHS, 2004).

## **2.2. Tratamento de Efluentes Líquidos**

A purificação da água é realizada, sobretudo por meio da precipitação química, adsorção, ultrafiltração, osmose reversa, eletrodialise e troca iônica sendo as três últimas as mais promissoras e estudadas. A precipitação química

tem sido muito utilizada por ser a mais econômica e simples dentre as opções. No entanto, ela apresenta problemas em função do grande volume de lodo gerado e da baixa eficiência na remoção, podendo não atingir as especificações exigidas pela legislação ambiental (ROCCA et al., 1993).

Na eletrodialise, aplica-se uma corrente elétrica diretamente no corpo de água a ser tratado separado por membranas altamente permeáveis a cátions e ânions. Os íons relativamente pequenos passam rapidamente através das membranas. Resultados de planta piloto indicam que a eletrodialise é um método prático e econômico, capaz de remover até 50% dos compostos inorgânicos dissolvidos de efluentes provenientes de tratamentos secundários desde que tenham sido previamente eliminadas as substâncias de maior tamanho e/ou coloidais que possam bloquear as membranas usadas no processo (ARRIGADA, et al., 1998). Observa-se assim apesar da praticidade e baixo custo uma limitação no rendimento e nas condições do efluente.

A osmose reversa, por sua vez, força a água impura através de uma membrana semipermeável que permite a passagem de água retendo outros materiais. Sendo um processo com custos mais elevados, ela depende de uma afinidade maior do adsorbato pela membrana frente à água, já que no processo a água pura da camada adsorvida é pressionada pela membrana, geralmente composta por acetato de celulose. Este processo é muito usado na deionização da água do mar (ARRIGADA, et al., 1998).

Atualmente, o processo de adsorção vem sendo bastante estudado devido à sua versatilidade para uso em diversas tecnologias e, ainda, pela viabilidade técnico-econômica associada ao bom resultado de rendimento apresentado (CHEN & WANG, 2000 e MONSER & ADOUM, 2002).

Considerando o grande potencial para aplicação na área ambiental, esse último processo foi escolhido como foco do presente trabalho.

### 2.2.1. Adsorção

Sorção pode ser definida como um processo que ocorre pelo contato entre duas fases, uma fluida e outra sólida. A fase fluida livre corresponde à solução onde se encontra o componente a ser removido, ao passo que a fase sólida é responsável por reter seletivamente o material ou composto a ser tratado.

A adsorção envolve a concentração de um soluto na superfície de um sólido, denominado adsorvente. O soluto adsorvido é chamado de adsorbato. No fenômeno de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Neste processo pode ocorrer o fenômeno físico e o químico.

No fenômeno físico as contribuições de van der Waals (repulsão e dispersão) e as interações eletrostáticas contribuem para a adsorção, portanto as ligações não são efetivas. Geralmente esse processo é seletivo, rápido e permite a recuperação do material adsorvente. Ainda, enquanto as contribuições de van der Waals sempre ocorrem em um processo de adsorção, as interações eletrostáticas tendem a ocorrer em materiais com uma estrutura iônica mais bem definida, como no caso das zeólitas ou argilas (RUTHVEN, 1984).

A quimiossorção, por sua vez, gera uma monocamada de moléculas na superfície do sólido através da formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente resultante de uma transferência de elétrons. Diferentemente do processo físico, esse processo tende a formar uma única camada dado que existem ligações químicas efetivamente ocorrendo. Geralmente esse processo é precedido de adsorção física sendo mais lento que esta última em função do deslocamento de átomos que deve ocorrer nas moléculas (RUPP, 1996).

Não se formulou ainda nenhuma base teórica que explicasse de maneira satisfatória as observações experimentais de adsorção de forma rigorosa e sistemática.

Na cinética do processo, o material adsorvente atinge a sua saturação no ponto em que não mais remove metal. Em processos contínuos esse ponto é

chamado de ponto de saturação e a curva que caracteriza o comportamento de saturação deste adsorvente é chamada de curva de ruptura.

Dentre os métodos conhecidos de estudo do adsorvente, o mais comum baseia-se na obtenção de isotermas de adsorção. Estas isotermas representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase do fluido e a concentração nas partículas do adsorvente, a uma dada condição de temperatura, pH tipo de processo (banho ou leito) e condições deste referido processo (em banho a velocidade de agitação e em leito a vazão). Para gases a concentração é medida em pressão parcial, ao passo que para líquidos ela é freqüentemente expressa em unidades de massa, ou seja, ppm (mg/L) ou meq/L. A concentração do adsorbato no sólido é expressa pela razão entre a massa adsorvida e a massa do adsorvente original. Experimentalmente é possível obter um conjunto de dados representativos do comportamento da isoterma com base em uma série de condições de concentração/pressão parcial de equilíbrio. O equilíbrio é atingido no momento da saturação e pode ser identificado visto que nesta situação a pressão parcial, ou no caso de soluções a concentração, se estabiliza deixando de variar com o tempo. Nesta condição e a partir da concentração inicial correspondente, calcula-se a quantidade de remoção correspondente. Para cada condição de pressão parcial ou concentração inicial, se obterá uma pressão parcial ou concentração de equilíbrio e uma quantidade de remoção associada. O conjunto de pontos das diferentes condições de equilíbrio de concentração ou pressão parcial em função da quantidade removida resulta no perfil da isoterma.

Um dos primeiros estudos teóricos que buscaram descrever a isoterma de adsorção foi o de Langmuir, realizado para o processo de adsorção de gases. Este se apresentou mais aplicável para processos de quimissorção uma vez que considerou a formação de apenas uma camada de gás adsorvido no sólido. O modelo elaborado considerou que as colisões de uma molécula gasosa em um sólido ocorrem de forma que as moléculas gasosas permanecem em contato com o sólido por um tempo antes de retornar à fase gasosa e são tidas como inelásticas. Este tempo de atraso leva ao fenômeno de adsorção (LANGMUIR, 1918). A representação deste fenômeno é dada pela Equação 2.1 e foi obtida

relacionando a taxa em que as moléculas atingem a superfície com a taxa em que elas deixam a mesma.

$$q = \frac{q_M b P_E}{1 + b P_E} \quad (2.1)$$

Nesta equação  $q_M$  é a constante relacionada com a quantidade máxima de adsorção, ou seja, corresponde à quantidade de adsorbato necessário para cobrir completamente a superfície disponível no adsorvente e  $b$  a constante de equilíbrio que relaciona a afinidade da superfície do adsorvente com o adsorbato.

Neste modelo é possível avaliar a partir das constantes quando a isoterma é favorável. Enquanto o produto  $b \cdot P_E$  for maior do que 1, a isoterma será favorável e à medida em que o produto  $b \cdot P_E$  passar a ser menor do que 1, a isoterma tenderá a um comportamento linear. O caso limite de uma isoterma favorável corresponde a um processo de quimissorção irreversível.

Alguns dados obtidos a partir da adsorção com gás nitrogênio, à temperatura de nitrogênio líquido, resultam em uma concordância com o modelo em apenas regiões limitadas, permitindo a avaliação dos parâmetros do processo  $q_M$  e  $b$  apenas na faixa de concordância do modelo com os dados. A área superficial específica  $s$  do adsorvente pode ser calculada com base neste modelo a partir da Equação 2.2.

$$s = \frac{q_M \sigma N_A}{m \cdot q_0} \quad (2.2)$$

Em que:

$N_A$  = constante do Avogadro;

$m$  = massa de adsorvente;

$q_0$  = volume molar do gás;

$\sigma$  = área superficial ocupada por uma única molécula de adsorbato.

Um grande avanço para o processo de adsorção de gases ocorreu a partir do desenvolvimento de uma segunda teoria que generalizava o caso particular da

teoria de Langmuir. Conhecida como teoria do BET em função dos sobrenomes dos seus autores Brunauer, Emmett e Teller (1938), ela tem como consideração principal o fato de a adsorção ocorrer em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo desenvolvido por Langmuir. Equacionando a taxa de condensação das moléculas dos gases em uma camada já adsorvida à taxa de evaporação daquela camada e somando para um infinito número de camadas é obtida a expressão dada na Equação 2.3, em que  $\beta$  é a constante de BET relacionada com a energia das várias camadas,  $P_0$  é a pressão de saturação do gás e  $P$  é a pressão do sistema.

$$q = \frac{q_M \beta \cdot P}{(P_0 - P) \left[ 1 + (\beta - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (2.3)$$

Obtido o volume da monocamada  $q_M$ , é possível obter a área superficial da amostra com a Equação 2.4 a partir da área ocupada por uma única molécula de adsorbato, um valor derivado da suposição de uma aglomeração forte na superfície.

$$\sigma = 4(0,866) \left[ \frac{M}{4(2N_A \rho)^{1/2}} \right]^{2/3} \quad (2.4)$$

Em que  $M$  é a massa molecular do adsorbente e  $\rho$  é a massa específica. No caso do nitrogênio, é comum o uso de 16,2 Å para a área ocupada por uma molécula.

Um valor alto ou negativo para a constante  $\beta$  indica a existência de microporos. Seus valores típicos variam de 5 até muito acima de 100. Valores muito inferiores que 5 levam a crer que a afinidade gás-gás compete com a afinidade gás-sólido, o que entra em conflito com a teoria do BET. Valores muito superiores a 100, por sua vez, indicam uma atração muito forte para a superfície ou uma adsorção preferencial (LOWELL & SHIELDS, 1991).

Apesar do modelo de BET considerar que todos os sítios de adsorção possuem o mesmo nível energético, desprezando as interações entre moléculas de adsorbatos vizinhos na mesma camada, além de não considerar a diminuição

de forças de adsorção na medida em que as camadas externas se formam e se distanciam da superfície, ele tem demonstrado bons resultados em uma vasta aplicação de análises (BRUNAUER et al., 1938).

A Figura 2.1 ilustra as seis principais configurações de isotermas possíveis de serem encontradas pelo método de análise de fisissorção de nitrogênio segundo BET. A primeira configuração caracteriza adsorventes com poros extremamente pequenos, a segunda e a quarta indicam comportamento de superfícies não porosas ou com poros grandes, a terceira e a quinta ocorrem quando as moléculas do adsorbato possuem maior afinidade entre si do que com o adsorvente e a sexta é a mais difícil de ser encontrada, pois indica uma superfície não porosa extremamente uniforme (WEBB & ORR, 1997 e ROUQUEROL et al., 1999).

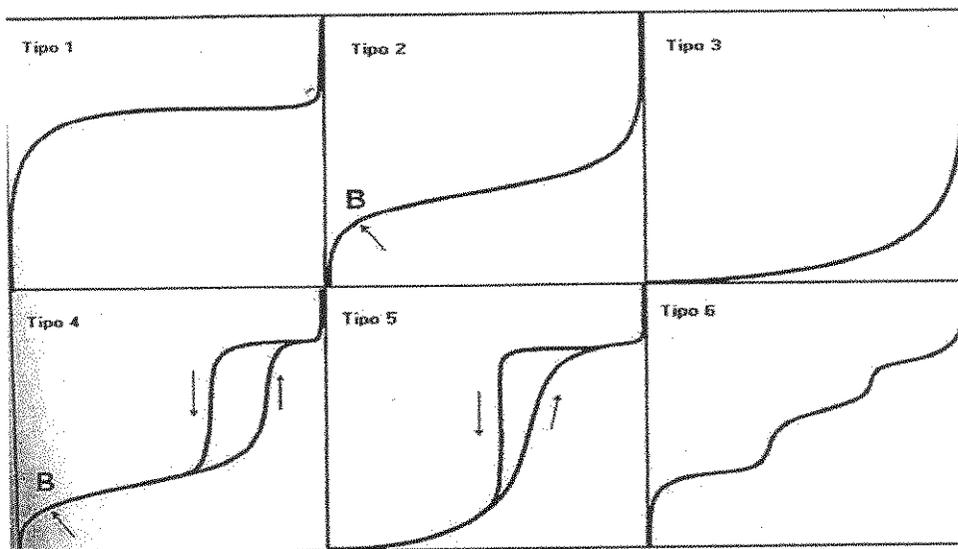


Figura 2.1: Isotermas de adsorção (ROUQUEROL et al., 1999).

Um caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração até valores muito baixos. Todos os sistemas mostram uma redução na quantidade adsorvida com um aumento na temperatura, sendo assim o adsorbato é removido aumentando a temperatura até mesmo para os casos chamados "irreversíveis". No entanto, na

dessorção requer-se uma temperatura muito maior quando a adsorção é fortemente favorável ou irreversível do que quando as isotermas são lineares. A isoterma que é côncava para cima (tipo três e tipo cinco) é chamada desfavorável, porque cargas de sólido relativamente baixas são obtidas e também por causar zonas de transferência de massa relativamente longas no leito. Estas isotermas são raras, mas é importante estudá-las para entender o processo de regeneração. Quando a isoterma é favorável à transferência de massa do adsorbato da fase sólida de volta para a fase fluida (dessorção), a adsorção tem características similares àquela com um perfil desfavorável (MCCABE et al., 1985).

Uma gama de materiais adsorventes tem sido estudada para verificar sua viabilidade técnica-econômica na remoção de metais pesados (BAILEY, et al., 1999). Neste trabalho a argila bentonítica foi escolhida por ser um material com abundância de jazidas, sendo muitas vezes um subproduto de um processo de extração mineral, como no caso da jazida da onde veio o material utilizado como adsorvente neste trabalho onde é resíduo de exploração da argila gipsita.

### **2.2.2. Argila Bentonítica**

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

Quimicamente ela é formada por base de silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

O Brasil possui depósitos de bentonita policatiônica na Paraíba, Paraná, São Paulo, Minas Gerais e Bahia. Segundo o Sumário Mineral (2005) do Brasil a abundância das reservas mundiais de bentonita inviabiliza a efetivação da estimativa desse recurso num contexto global. No Brasil as reservas (medidas e indicadas) de bentonita totalizaram aproximadamente 47 milhões de toneladas,

das quais 74% são relativas às reservas medidas. Elas estão distribuídas no Estado do Paraná no Município de Quatro Barras, representando 47,7% das reservas nacionais; no Estado de São Paulo, nos Municípios de Taubaté e Tremembé, com 26,6%; no Estado da Paraíba nos Municípios de Boa Vista e Campina Grande com 25,3%; e no Estado do Rio de Janeiro, no Município de Silva Jardim com 0,4%.

Neste mesmo sumário observa-se que no ano de 2004 a produção mundial atingiu cerca de 10,5 milhões de toneladas sendo 4,5 milhões produzidas nos Estados Unidos. O Brasil, apesar de estar entre os dez principais produtores mundiais, representou em 2004 não mais do que 2,2% da produção global, atingindo 227 mil toneladas.

Estudos mais aprofundados das propriedades das bentonitas vêm despertando interesse crescente para uma aplicabilidade no campo de tratamento de efluentes.

Segundo Abreu (1973), as argilas bentoníticas possuem alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal ou, ainda, grande possibilidade de ativação. A maior parte das ocorrências é na forma policatiônica, havendo, entretanto freqüentes ocorrências de bentonita homocatiônica em sódio, e homocatiônica em cálcio (VALENZUELA-DIAZ et al., 1992).

Os argilominerais do grupo montmorilonita são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns à folha conforme a Figura 2.2. As espécies catiônicas presentes na estrutura das argilas, causam um desequilíbrio de elétrons com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por célula unitária, deficiência essa que é equilibrada sobretudo por cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions neutralizantes não estão fixados irreversivelmente e podem ser trocados por outros caracterizando a sua funcionalidade de troca iônica.

Os cátions são mantidos nos próprios planos basais. A área de uma posição de troca é de cerca de 80 Å<sup>2</sup>. As camadas sucessivas estão ligadas fracamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras

variáveis, podem entrar nestas, chegando a separá-las totalmente, deixando-as livres, quando as distâncias interplanares superam 40 Å. Quando a forma anidra é colocada em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta; nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions. A facilidade de troca varia com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos e com as dimensões dos íons.

A fórmula teórica do grupo da montmorilonita é  $AlSi_8O_2(OH)_4 \cdot nH_2O$  ( $n$  = água interlamelar), mas os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição em razão de substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis. A capacidade de troca catiônica varia de 80 a 150 meq por 100 g de montmorilonita (SANTOS, 1989).

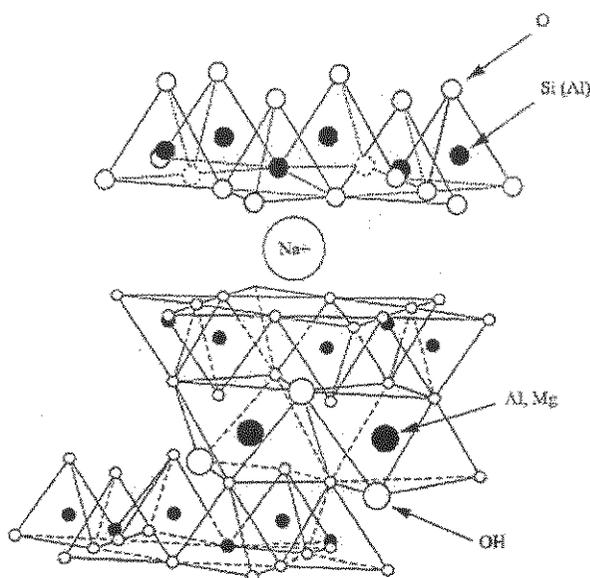


Figura 2.2: Estrutura típica da montmorilonita (FILHO, et al., 2005)

O argilomineral montmorilonita pode adsorver metais pesados por intermédio de dois mecanismos diferentes: tanto por troca catiônica nas suas subcamadas, resultado das interações entre os íons e a carga negativa permanente, como por intermédio da formação de complexos esféricos interiores com os grupos de silanol ( $Si-O^-$ ) e os de aluminol ( $Al-O^-$ ) ambos protonados nas extremidades da argila. Estudos têm demonstrado que são altamente

dependentes do pH sendo que quanto mais ácido, menor a capacidade de troca iônica em função dos grupos estarem mais protonados (ABOLLINO et al., 2003).

A área superficial da argila pode chegar até 800 m<sup>2</sup>/g favorecendo em muito a sua aplicabilidade no processo de adsorção (CADENA et al., 1990).

Estudos mostram que a medição da área superficial usando o gás de nitrogênio é capaz de medir apenas a área externa não sendo possível penetrar em suas camadas interlamelares. Portanto, uma argila de diâmetro na ordem de centímetros pode vir a apresentar uma área superficial entre 50 e 150 m<sup>2</sup>/g, ao passo que uma partícula de monocamada de aproximadamente 2 µm pode alcançar a área de 800 m<sup>2</sup>/g (VACCARI, 1998).

As argilas podem ser modificadas ou submetidas a processos de “beneficiamento” para melhorar sua capacidade de adsorção. Em geral, a bentonita passa tipicamente pelo seguinte processo de preparação: é secada, britada e moída em moinhos de bolas até a granulometria adequada. Em seguida pode ainda ser ativada quimicamente ou calcinada.

Quanto às modificações possíveis, Cadena e seus colaboradores (1990) utilizaram bentonita modificada para substituir cátions trocáveis naturais do material por cátions organofílicos de íon tetrametilamônio (TMA<sup>+</sup>) para adsorver chumbo (Pb) e cromo hexavalente (Cr<sup>6+</sup>). O TMA<sup>+</sup> tornou a superfície da bentonita mais hidrofóbica, melhorando sua capacidade de adsorção. Agentes modificadores também afetam o espaço interlamelar das argilas. A bentonita natural apresentou uma capacidade de adsorção de aproximadamente 6 mg Pb<sup>2+</sup>/g de argila e 55 mg Cr<sup>6+</sup>/g de argila e esta bentonita modificada adsorveu aproximadamente 58 mg Pb<sup>2+</sup>/g de argila e 57 mg Cr<sup>6+</sup>/g de argila. A argila modificada neste caso melhorou significativamente o desempenho de remoção de metais que inicialmente não tinham muita afinidade com as mesmas. Outros tipos de modificações que poderiam vir a ser usados são os térmicos e ácidos. Pradas e seus colaboradores (1994) examinaram ambas as modificações com a bentonita natural adsorvendo Cd e Zn. Os resultados demonstraram que para os metais analisados o tratamento ácido piora a capacidade de adsorção ao passo que o térmico melhora.

### 2.2.3. Leito Fixo

O processo contínuo tende a ser a escolha preferencial das indústrias em função da simplicidade, robustez e dos altos rendimentos associados. Em adsorção dois principais processos são usados: leito fluidizado e leito fixo.

No leito fluidizado a solução é eluída a uma condição de vazão tal que a partícula sólida presente na coluna de adsorção passa a se movimentar em conjunto com a passagem de adsorvente, aumentando a interface solução/adsorvente. Uma grande desvantagem de sistemas com leito fluidizado são os custos relativamente altos para o controle do transporte contínuo das partículas sólidas com o fluido a uma taxa constante sem que haja mudança na composição ao longo do tempo em qualquer ponto do sistema. Além disso, o atrito resultante da fluidização da fase sólida tende a fragilizar a sua estrutura podendo inativá-la parcialmente. Por esse motivo é freqüentemente utilizada a adsorção em leito fixo. Essa operação é geralmente mais econômica e trata-se basicamente de escoar a solução em presença de um leito empacotado uniformemente pelos sólidos adsorventes (TREYBAL, 1955). Esta técnica é amplamente usada e encontra aplicações em diversos campos, como por exemplo, na descoloração de óleo vegetal / mineral, purificação de proteínas e, mais recentemente, nos processos de adsorção de metais pesados, corantes entre outros, pela sua vantagem no mecanismo de transferência de massa.

Sua principal limitação deve-se à impossibilidade de utilização de soluções de alimentação contendo material particulado, já que as partículas causam entupimento do meio poroso (colmatagem) e o aparecimento de caminhos preferenciais no leito adsorvente (WELLS, et al. 1987). No estudo realizado, esse tipo de limitação não foi relevante pois se trabalhou com soluções aquosas de níquel, zinco e cobre, desprovidas de partículas.

Um dos procedimentos típicos de estudo é o uso da curva de ruptura para analisar a cinética e a quantidade máxima de adsorção do adsorbato. Quando a concentração do efluente se iguala à concentração do afluente do leito, ou seja, quando a razão entre a concentração inicial e a concentração de saída ( $C/C_0$ ) for muito próxima à unidade, o ponto de saturação foi atingido e a curva completa de

ruptura obtida. Nesta condição, todos os sítios ativos disponíveis do material adsorvente foram preenchidos pelo íon em estudo, que no caso seriam um dos metais pesados.

Um exemplo típico de curva de ruptura está apresentado na Figura 2.3, que representa a razão ( $C/C_0$ ) em função do volume de solução eluída no processo de adsorção.

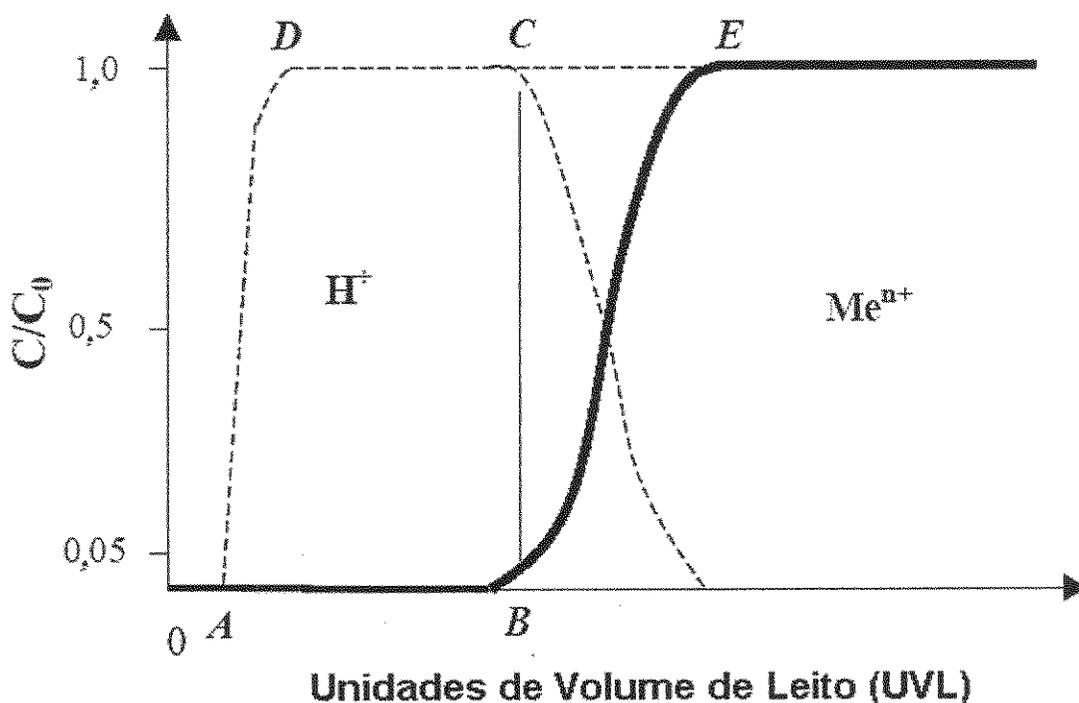


Figura 2.3: Curva de ruptura em leito fixo adaptada de Abollino et al. (2003).

Na Figura 2.3 o ponto A é quando se inicia o processo a partir do preenchimento da coluna (1 UVL). O ponto B por sua vez é definido como o ponto de ruptura do adsorbato, em outras palavras, o volume necessário de solução a ser eluída para que íons passem por toda a coluna sem serem adsorvidos pelo material adsorvente saindo em conjunto com a solução. Este ponto é comumente definido quando a razão  $C/C_0$  se iguala a 0,05. Finalmente o ponto E, é definido como ponto de saturação, ou seja, o ponto no qual todos os sítios ativos disponíveis para a adsorção daquele determinado metal foram preenchidos e a

solução de saída da coluna passa a apresentar a mesma concentração da solução de alimentação.

O eixo das abscissas da curva de ruptura pode ser transformado para unidades de volume de leito (UVL) em lugar da dimensão temporal conforme foi ilustrado na Figura 2.3. Esta unidade é definida pelo volume passado pelo leito dividido pelo volume necessário para se preencher toda a coluna com a solução. No presente trabalho, optou-se por essa unidade para minimizar diferenças em vazões entre os experimentos, garantindo-se assim nos ensaios realizados que a mesma quantidade de adsorbato passasse pela coluna extratora.

Em aplicações industriais, o ponto de ruptura costuma ser o ponto em que se encerra o uso da coluna extratora individual ou é feita a sua regeneração ou o material adsorvente que preenche a mesma é trocado. No caso de uso de sistemas de colunas múltiplas operadas em série toda a área útil da coluna é aproveitada interrompendo-se o processo apenas no ponto de saturação (CHU, 2004).

A área ABCD é a área a partir da qual é possível determinar a quantidade útil de adsorção ( $Q_U$ ), pois é a região em que o sistema foi capaz de remover todo o íon metálico eluído com a solução. Já a área acima da curva até o ponto de saturação (área ABED) é a usada para a determinação da quantidade total de saturação ( $Q$ ) do leito, quantificando todo o processo de adsorção. Quanto maior o valor da razão entre as duas áreas mais favorável é o processo na remoção do íon metálico estudado.

Esta razão fornece um parâmetro importante para análise de adsorção em leito fixo denominada zona de transferência de massa (ZTM). Baseia-se em uma “macro” aproximação estruturada no movimento da zona de transferência de massa durante o processo de sorção. Em outras palavras, essa ZTM corresponde à extensão da região do leito em que o componente iônico presente na solução migra da fase líquida para a região interfacial líquida/sólida onde se dará o processo de adsorção propriamente dito. Esse parâmetro possui significado crescente na medida em que ocorre uma formação rápida de uma região estável

de transferência de massa na extensão da coluna empacotada que progride através do leito na medida em que a sorção se dá lugar.

O formato da curva de ruptura é influenciado pelas transferências de massa individuais na coluna, sendo que o quanto mais próximo de uma curva degrau mais próximo da idealidade o processo se encontra e mais favorável para uma aplicação industrial. A vazão, a dispersão axial e a difusão possuem uma forte influência no equilíbrio do processo de adsorção e por isso afetam diretamente o valor da ZTM.

A Figura 2.4 adaptada de Barros et al. (2001), ilustra o avanço da ZTM ao longo do processo de adsorção passando pela ruptura e a saturação ilustrando comparativamente um processo real com um ideal.

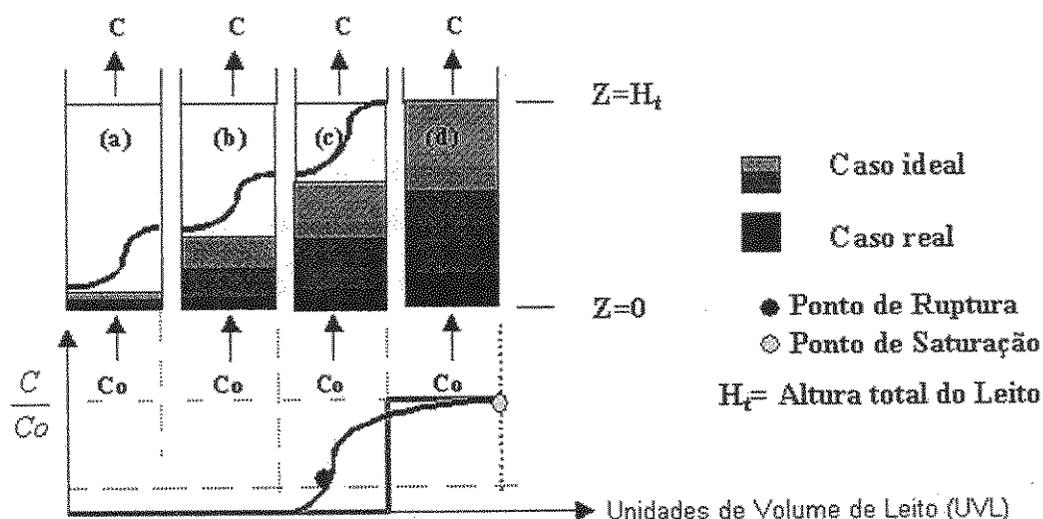


Figura 2.4: Avanço da ZTM, ruptura real e ideal

## 2.3. Planejamento Experimental

Um experimento é composto por três diferentes tipos de variáveis: as variáveis independentes, as dependentes e as incontroláveis. Dentro de um planejamento experimental as variáveis ditas independentes são conhecidas como fatores, ao passo que as dependentes são conhecidas como respostas. As

incontroláveis, por sua vez, são todos os tipos de fatores intrínsecos ao experimento impossíveis de serem quantificados e/ou controlados e que geram um efeito de desvio nas variáveis de resposta (dependentes). As faixas em que os fatores serão estudados são definidas como níveis de estudo, sendo necessário no mínimo dois níveis para cada fator estudado.

A técnica de planejamento fatorial experimental vem sendo utilizada com muito sucesso na modelagem empírica de diversos processos industriais. Métodos tradicionais univariados de otimização, que permitem variar um só fator de cada vez, mantendo-se fixos os outros fatores, somente são adequados quando os fatores são independentes entre si, não prevendo interações sinérgicas ou antagônicas. O planejamento experimental permite uma minimização de ensaios necessários para um estudo estatístico, capaz de avaliar tanto a influência de cada fator que se deseja nas respostas do processo em estudo, quanto a influência da combinação dos fatores envolvidos.

O estudo é baseado na ordenação de uma seqüência de experimentos de tal forma a conseguir se obter as respostas para todas as possíveis combinações dos fatores e seus respectivos níveis. Assim, se considerado que existem  $n_1$  níveis para o fator 1,  $n_2$  para o fator 2 e assim sucessivamente até o fator  $k$  com  $n_k$  níveis, o número mínimo de experimentos para todas as possíveis combinações de fatores e seus respectivos níveis seria igual ao produto  $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ .

O planejamento mais simples para estudos de influência de determinados fatores em respostas de um sistema, é o que tem como base um nível superior e um inferior para todos os fatores em estudo. Definido como fatorial  $2^k$ , em que  $k$  corresponde ao número de fatores em análise, esse tipo de planejamento é bastante útil na busca inicial pela determinação da influência dos fatores em um sistema/processo muitas vezes bastante complexo e com poucas possibilidades de uma análise física preliminar mais aprofundada.

A fim de quantificar os desvios intrínsecos do processo é fundamental calcular a variância resultante dos desvios experimentais, possível de ser obtida a partir de replicatas dos experimentos. Muitas vezes, entretanto, os experimentos envolvidos são bastante dispendiosos e deve-se procurar evitar repetições.

A lista de todas as combinações dos experimentos a serem executados em um determinado planejamento fatorial é definida como matriz de planejamento.

Com os resultados experimentais, a quantificação dos efeitos de cada um dos fatores envolvidos é obtida estatisticamente. Com base nesses efeitos, e da quantificação estatística do erro experimental envolvido no estudo é possível, tanto avaliar o peso de influência de cada fator da combinação dos fatores, quanto efetuar modelos capazes de prever dentro dos níveis escolhidos o comportamento dos respectivos fatores nas respostas (NETO et al. 2001).

### 2.3.1. Planejamento de mistura

Diferente dos planejamentos convencionais, em misturas, os fatores do planejamento são os componentes da mistura a ser estudada. Seus efeitos nas respectivas respostas dependem das proporções em que eles são inseridos e não dos seus valores absolutos. A soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura deve resultar invariavelmente em 100%.

Assim, em uma mistura qualquer de  $k$  componentes é possível escrever a equação 2.7:

$$\sum_{i=1}^k x_i = 100\% = 1 \quad (2.5)$$

Em que  $x_i$  é a proporção ou porcentagem do  $i$ -ésimo componente. Essa restrição retira um grau de liberdade das proporções, impedindo que o modelo convencional de planejamento experimental venha a ser usado em um planejamento de mistura.

As misturas, portanto, se distribuem em um espaço próprio restrito chamado de simplex, conforme ilustra a Figura 2.5. Essa distribuição quando feita de modo uniforme pelo espaço simplex, pode ser composta pelo elemento puro, por uma interação binária ou ternária de mistura.

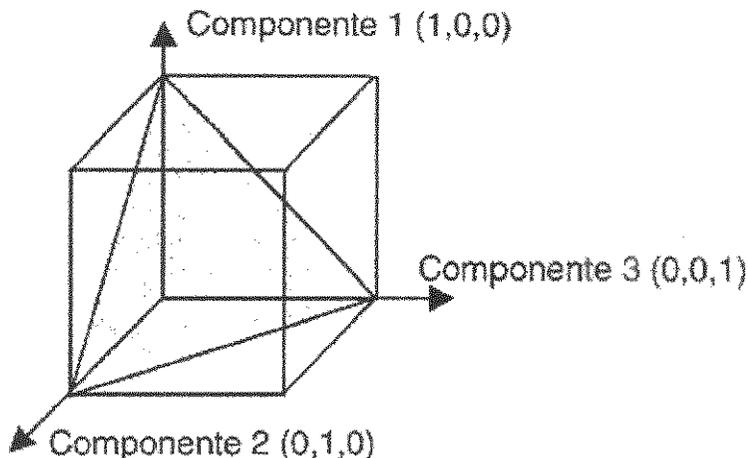


Figura 2.5: Espaço Simplex para três componentes (ALEXANDRE et al., 2001)

Uma mistura com  $k$  componentes cujos experimentos devam representar um modelo de grau  $m$  no espaço simplex com experimentos igualmente espaçados, possui um planejamento da rede denominado rede simplex  $\{k,m\}$ . Neste planejamento os pontos tomados teriam espaçamentos definidos pela proporcionalidade expressa na Equação 2.8.

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \frac{3}{m}, \dots, 1 \tag{2.6}$$

O número de experimentos a ser explorado em um planejamento de mistura, portanto vai depender, não só do número de fatores a ser analisado, como também do modelo no qual se deseja fazer o ajuste dos resultados.

A Figura 2.6 apresenta uma distribuição no espaço simplex para um típico planejamento de rede simplex  $\{3,3\}$ .

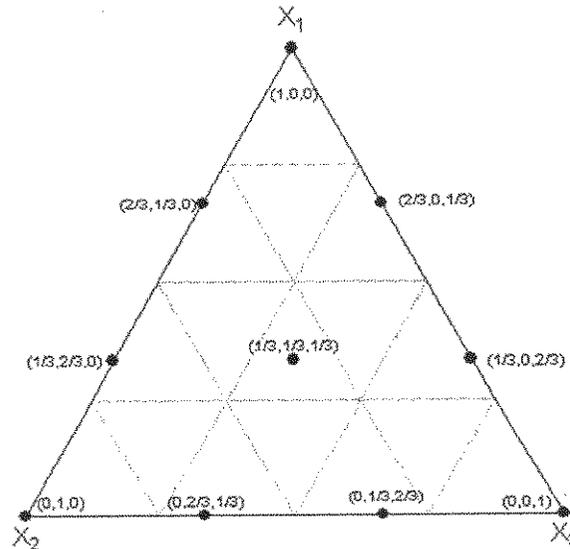


Figura 2.6: Planejamento de rede simplex {3,3}

Outro planejamento muito explorado é o simplex-centróide, em que o número de experimentos é definido como  $2^{k-1}$ . Este planejamento por sua vez corresponde a todos subconjuntos dos “ $k$ ” componentes, em que as frações dos componentes apresentam-se em proporções equivalentes, conforme exemplifica a Figura 2.7.

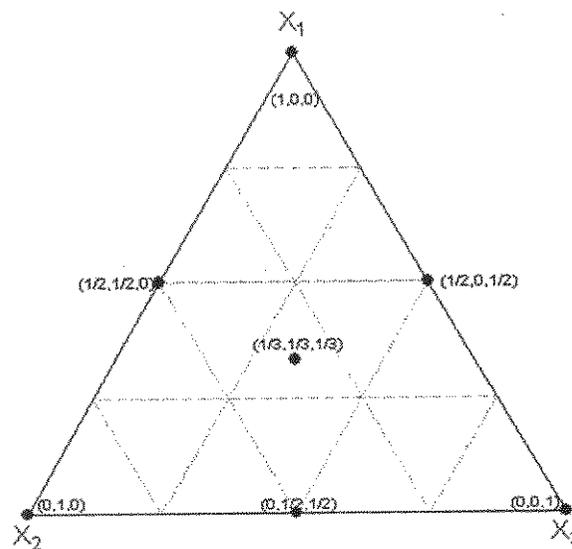


Figura 2.7: Planejamento simplex-centróide para três componentes

Matematicamente é possível deduzir o número de experimentos necessários para uma modelagem de mistura a partir da relação  $\frac{(k+1-m)!}{m!(k-1)!}$ .

Na Tabela 2.2 está o resultado do cálculo feito para se determinar o número de experimentos para cada condição de experimento de mistura simplex.

Tabela 2.2: Experimentos em uma rede Simplex  $(k,m)$  (CORNELL, 1990)

Grau do modelo		Número de componentes							
<i>m</i>	<i>k</i>	3	4	5	6	7	8	9	10
1		3	4	5	6	7	8	9	10
2		6	10	15	21	28	36	45	55
3		10	20	35	56	84	120	165	220
4		15	35	70	126	210	330	495	715

O modelo a ser adotado para ajuste polinomial de um planejamento de mistura deve atender à restrição da Equação 2.7 e para tal, atende à forma da Equação 2.9.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq j \leq k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \dots + \xi \quad (2.7)$$

Em que  $\eta$  correspondem às respostas obtidas experimentalmente,  $\beta$  os parâmetros do modelo polinomial a ser ajustado que também são os efeitos de cada componente da mistura,  $x$  as respectivas proporções ou frações da mistura e  $\xi$  o erro de ajuste intrínseco à modelagem.

Para verificação da validade do ajuste do modelo efetuado, a Análise de Variância (ANOVA) é a avaliação estatística mais recomendada. Como o próprio termo explicita, trata-se de uma análise da variação geral, seja dos resultados observados entre os fatores e o modelo ajustado, seja das replicatas efetuadas dos experimentos, caso eles tenham sido replicados ou caso contrário das replicatas do ponto central.

## CAPÍTULO 3 – ATIVIDADE EXPERIMENTAL

### 3.1. Material e Método

#### 3.1.1. Equipamento

No desenvolvimento do trabalho foram utilizados:

1. Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer 3110 para análise de concentração dos metais em solução;
2. Analisador de área superficial – fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>);
3. Porosímetro de intrusão de mercúrio;
4. Picnômetro a gás de hélio;
5. Microscópio Eletrônico de Varredura;
6. Difração de Raio X e EDX acoplado
7. Moedor manual, classificador de peneiras *Tyler* e mufla com rampas de aquecimento para preparação do adsorvente;
8. Balanças semi-analítica e analítica;
9. Sistema experimental composto por bomba Masterflex L/S e coluna de acrílico com 12 *cm* de altura e 1,4 *cm* de diâmetro interno.

Do equipamento 2 ao 6 o propósito era a determinação das propriedades físicas e químicas do adsorvente.

#### 3.1.2. Reagentes

A partir dos sais analíticos de nitrato de níquel hexahidratado, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, nitrato de zinco hexahidratado, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e nitrato de cobre trihidratado, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O de marca VETEC foram preparadas soluções de 1000 ppm. Estas passaram por diluições e misturas a fim de se obter a condição experimental desejada.

### 3.1.3. Desenvolvimento Experimental

O sistema experimental de leito fixo utilizado nos ensaios para os testes de adsorção de níquel, zinco e cobre em coluna compactada operando em processo contínuo, é mostrado esquematicamente na Figura 3.1, com detalhamento da dimensão da coluna.

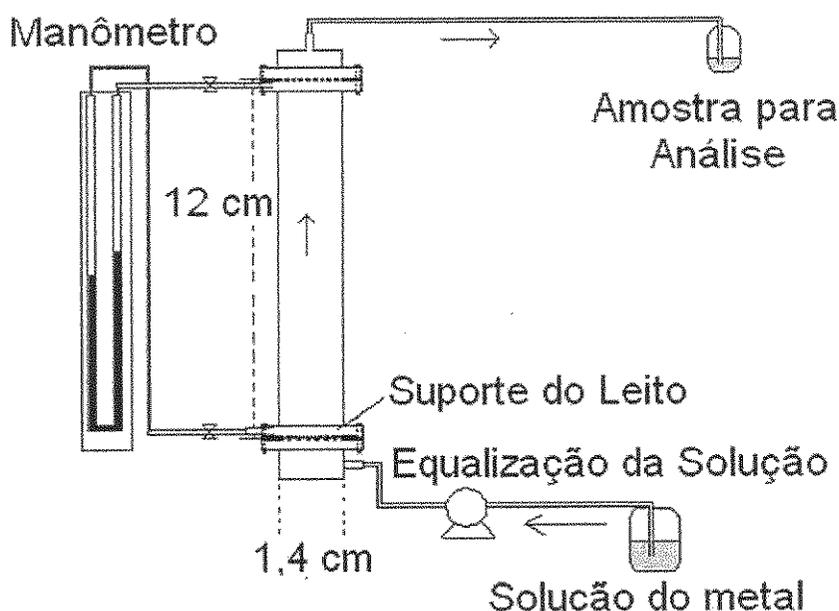


Figura 3.1: Esquema do sistema experimental

O estudo de fluidodinâmica do leito foi realizado em testes preliminares com água destilada. A coluna foi preenchida com uma determinada massa de argila, de modo a se garantir a condição de leito fixo, sem provocar excesso de pressão na coluna, resultante de possível expansão volumétrica do material adsorvente, ao entrar em contato com a solução.

No estudo do processo de adsorção, a solução foi alimentada com a bomba Masterflex, usando a tubulação do menor diâmetro disponível pelo fabricante (número 13 cujo diâmetro interno corresponde a 0,03 mm), para se

garantir uma precisão de vazão de  $\pm 0,05$  mL/min. Durante o processo, amostras volumétricas foram coletadas em intervalos de tempos pré-fixados, para análise posterior de concentração. Também foi determinada a vazão real ao longo de todo o processo com o uso de balões volumétrico e tomadas de tempo periódicas.

### 3.1.3.1. Análise de Concentração

As análises de concentração dos metais estudados, foram efetuadas pelo método de espectrometria de absorção atômica em chama cujo funcionamento se baseia na absorção de energia a partir da excitação dos elétrons no estado fundamental do elemento a ser analisado.

Um átomo em seu estado fundamental, absorve energia em um comprimento de onda específico quando vai do seu estado fundamental ao seu estado excitado. Conforme aumenta o número de átomos em um determinado feixe com o comprimento de onda específico, maior quantidade de luz é absorvida. O uso de lâmpadas fornecedoras do comprimento de onda específico do elemento a ser analisado, permite a determinação quantitativa do elemento em questão.

O equipamento utilizado neste trabalho oferece duas formas de leitura: em absorbância direta, obtida a partir da amplificação do sinal detectado pelo equipamento, e em concentração, que depende de uma calibração feita com soluções padrões previamente preparadas. A absorbância possui uma relação direta e linear com a concentração para uma faixa inicial de concentração dos elementos, obedecendo à lei de Beer. Na medida em que essa concentração cresce, essa relação deixa de ser linear. Então, duas estratégias podem ser tomadas para uma leitura adequada: diluição da solução para que volte a apresentar concentrações na faixa em que segue a lei de Beer, ou uma calibração alternativa para a faixa não linear que o equipamento oferece com base na relação descrita por Unvala (1980) e Barnett (1984).

Para este estudo, as amostras retiradas foram diluídas até a faixa de concentração em que a relação linear de Beer é válida no equipamento, a qual varia conforme o metal em análise. Segundo dados do manual *Analytical*

*Methods*® da Perkin Elmer (1996), os limites da faixa linear nas condições padrão do equipamento para os metais em foco são os apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Limite da relação linear de absorvância para cada metal

Metal	Limite faixa linear
Níquel	2 ppm
Zinco	1 ppm
Cobre	5 ppm

Entretanto, o elemento de níquel apresentou no limite da faixa linear uma absorvância em torno de 0,020, o que corresponde a 10 vezes menos do que a absorvância esperada neste limite (em torno de 0,200). Foi então efetuado um teste com soluções padrão, para averiguar a faixa linear até 10 ppm. A Figura 3.2 comprova que o elemento demonstrou-se com uma alta linearidade até os 10 ppm. Vale ressaltar que no ajuste observou-se um leve desvio dado que a reta de ajuste não passou pela origem. Este desvio é provavelmente resultante de erros experimentais no preparo das diluições da solução padrão para as respectivas concentrações usadas para leitura.

Portanto, 10 ppm foi definida como concentração limite da faixa linear do níquel. No caso dos demais metais, foram mantidos os limites do manual do equipamento, uma vez que no caso deles essa situação não foi detectada. No elemento de zinco, também foram feitas leituras usando a calibração para a faixa em que a relação deixa de ser linear. Essa opção foi adotada em função do seu limite da faixa linear ser baixo. Foi tomado o cuidado para que essas leituras não fossem superiores a quatro vezes o limite da faixa linear, região na qual o modelo da faixa não linear apresentou resultados bastante satisfatórios e condizentes com os mesmos obtidos diluindo-se a solução para a faixa linear.

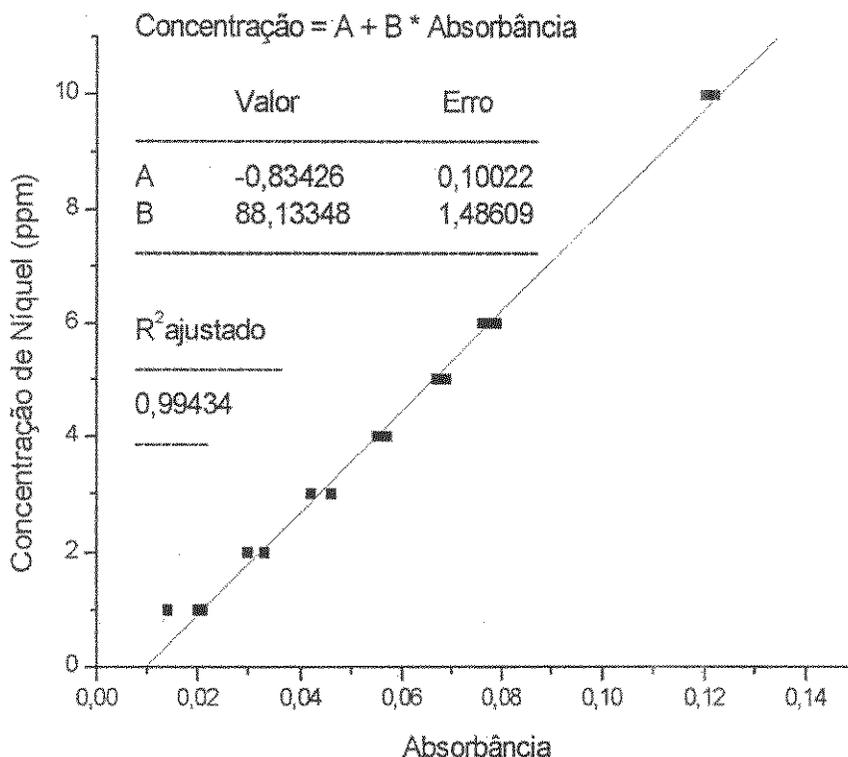


Figura 3.2: Ajuste linear da absorbância em função da concentração de níquel

### 3.1.3.3. Seleção e Preparação do Adsorvente

Foram recebidos dois lotes de argila bentonítica com granulometrias grandes e variadas, sendo um da Paraíba e o outro de Pernambuco. Foi realizado um teste preliminar para averiguar o comportamento destes materiais em solução aquosa, tendo sido observado que a argila do tipo bentonita da Paraíba se dissolvia rapidamente em contato com a água, característica das argilas sódicas. A de Pernambuco apresentou uma maior estabilidade estrutural durante o período do teste. Também foi constatado que a primeira sofria grandes expansões volumétricas em contato com a água, fenômeno bastante minimizado no caso da segunda. Portanto, optou-se por desenvolver o estudo com a argila do tipo bentonita de Pernambuco.

O material moído foi classificado em uma série *Tyler* de peneiras tendo-se selecionado a fração correspondente a um diâmetro médio de 3,38 mm. O

material classificado foi imerso em água destilada em um sistema de banho finito com agitação por um período maior do que o teste preliminar com o objetivo de se verificar a possibilidade de desfragmentação deste material em maior tempo de exposição. Observou-se uma redução em sua resistência mecânica nessas condições de operações, visto que sua integridade dimensional foi comprometida. Com isso, foram buscados métodos para estabilização da estrutura da argila, visando seu uso em operações em leito fixo.

Com base em informações da literatura, foi verificado que o uso de tratamento térmico, mais especificamente a calcinação do adsorvente, poderia atender satisfatoriamente essa necessidade.

O estudo do tratamento térmico foi realizado por Santos & Silva (2005) e Silva et al. (2006) em trabalhos desenvolvidos pelo mesmo grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da UNICAMP. Foram avaliadas várias condições de temperaturas, para se determinar em qual condição a argila do tipo bentonita se tornaria mais estável e o efeito deste tratamento em sua composição. Pequenas quantidades do adsorvente ( $d_p = 3,38 \text{ mm}$ ) foram colocadas em uma mufla, e submetidas por um período de 24 horas a temperaturas definidas para o estudo, no caso 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C. A Figura 3.3 apresenta o difratograma do material nas diversas temperaturas analisadas por Silva et al. (2006).

O difratograma do material de na forma natural e calcinada apresentou os picos característicos da montmorilonita (M) e do quartzo (Q) principais componentes das argilas bentoníticas. Conforme a temperatura de calcinação foi aumentada ocorreu um aumento na intensidade do pico da montmorilonita (M) evidenciando a sua concentração resultante da liberação de moléculas de água de ligação.

Verifica-se também a ocorrência de mudanças nos picos observados nos primeiros 10° de inclinação. Neste trecho os picos presentes na argila do tipo bentonita *in natura* foram suavizando e deixando de existir por completo com o aumento da temperatura de calcinação entre 200 e 300°C. De 300°C até 500°C outro pico passou a se reduzir na região entre 10° e 20° de inclinação.

Provavelmente esses efeitos foram consequência da reordenação da estrutura cristalina, causada pela saída das moléculas de água de ligação, que com a calcinação foram sendo liberadas, até serem eliminadas por completo em 500 °C. Estas moléculas eram as responsáveis pela instabilidade estrutural do material, pois testes demonstraram que até 300 °C o material possuía menor estabilidade estrutural e que a partir desta temperatura o adsorvente passou a ser viável à aplicação em leito. Contudo, ainda foram observadas pequenas quebras no material. Em 500 °C a argila do tipo bentonita não apresentou praticamente nenhuma liberação de particulado da sua estrutura, ao entrar em contato com a água. Kittel (1980) e Baraúna (1991), definiram que em temperaturas acima de 500 °C, as argilas perdem hidroxila da sua estrutura, alterando a sua capacidade de troca.

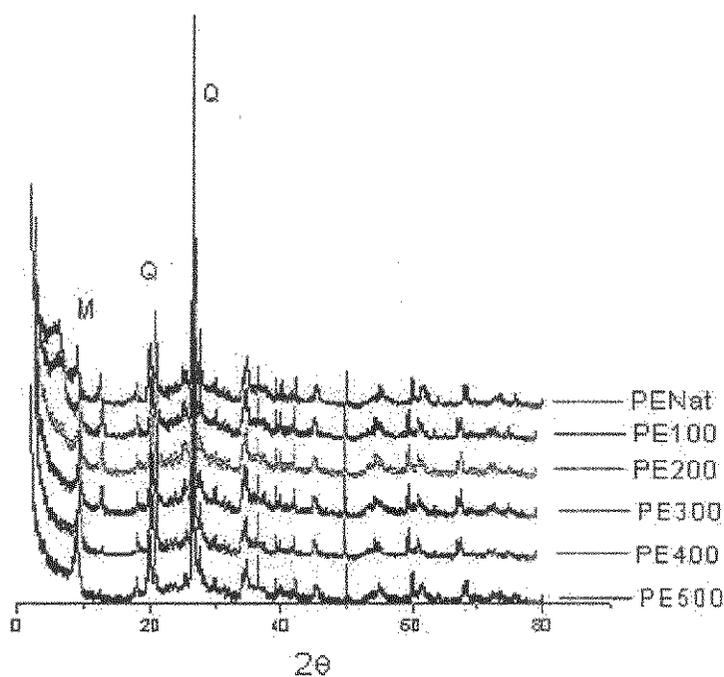


Figura 3.3: Difratograma do estudo da calcinação da argila bentonítica (SILVA et al., 2006)

A partir dos resultados destes estudos, optou-se pela utilização da argila calcinada a 500 °C, por ser uma temperatura ideal na qual não ocorrem alterações

significativas na estrutura física da argila em contato com solução aquosa, nem perda de hidroxila capaz de prejudicar a capacidade de troca iônica do material.

Durante a calcinação a massa do adsorvente *in natura* e calcinado foi pesada, observando-se uma redução de até 20%, o que foi confirmado com dados encontrados na literatura de umidade da argila Esmectita (MELLAH & CHEGROUCHE, 1997).

### 3.1.3.4. Caracterização do Material

A caracterização da argila tanto *in natura* quanto calcinada, foi realizada através da análise da morfologia e composição feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDX acoplado. A análise de fisissorção de nitrogênio foi feita para determinação da área superficial segundo o modelo de Langmuir e de BET. A determinação da massa específica foi efetuada utilizando um picnômetro com gás hélio, enquanto a porosidade por porosimetria de mercúrio.

#### a. Microscopia Eletrônica de Varredura com EDX acoplado

O equipamento utilizado foi da marca LEO 440i. As condições utilizadas para análise foram:

- ✓ Preparo da amostra para secagem: em vácuo por aproximadamente 12 horas;
- ✓ Metalização da amostra com ouro: utilizando tensão de 1V e corrente de 3mA por 180s, sob atmosfera de argônio;
- ✓ Amplitudes de micrografia: magnitudes de 2000 e 5000 vezes.

As morfologias da argila do tipo bentonita *in natura* e calcinada a 500 °C estão apresentadas na Figura 3.4. Analisando as imagens ampliadas em 2000 vezes observa-se claramente uma mudança morfológica capaz de evidenciar a liberação de água de ligação da estrutura durante o processo de calcinação, conduzindo a um aumento de poros na superfície do material.



Argila do tipo Bentonita *in natura*  
( $\bar{d} = 3,38 \text{ mm}$ )



Argila do tipo Bentonita calcinada a 500°C  
( $\bar{d} = 3,38 \text{ mm}$ )

Figura 3.4: Morfologia da argila bentonítica antes e após tratamento térmico

A composição química da bentonita obtida por Silva et al. (2006) para o material estudado é apresentada na Tabela 3.2 em conjunto com o resultado de análise feita em uma argila Esmectita da Argélia extraído da literatura (MELLAH & CHEGROUCHE, 1997).

Tabela 3.2: Composição das argilas de forma comparativa

<i>in natura</i>		Calcinada a 500°C		Argila da Argélia <i>in natura</i>	
Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
SiO <sub>2</sub>	49,140	SiO <sub>2</sub>	49,375	SiO <sub>2</sub>	57,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,179	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,242	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,662	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,787	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
K <sub>2</sub> O	6,222	K <sub>2</sub> O	5,914	K <sub>2</sub> O	-
MgO	3,011	MgO	2,637	MgO	1-2
CaO	2,083	CaO	1,799	CaO	1-3
Na <sub>2</sub> O	1,283	Na <sub>2</sub> O	1,735	Na <sub>2</sub> O	1-3

A análise de composição evidencia na bentonita de Pernambuco a predominância de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o que era de se esperar de um material alumino-silicato.

Houve pouca mudança na composição química da argila bentonítica após a calcinação. Em termos comparativos com a esmectita da Argélia, o material apresentou menor porcentagem de óxido de silício e óxido de ferro e maior de óxido de alumínio. Portanto, em termos de composição química a calcinação não alterou a capacidade de adsorção da argila bentonítica estudada.

### b. Área Superficial: Fisissorção de Nitrogênio

Para a análise da área superficial das amostras, realizou-se a fisissorção de nitrogênio no equipamento *Gemini III 2375 Surface Area Analyzer* da Micromeritics.

A partir dos modelos de Langmuir e BET discutidos no Capítulo 2, foram calculadas as respectivas áreas superficiais da argila bentonítica, sem tratamento térmico e com tratamento térmico. É importante ressaltar que o modelo de BET é um caso mais geral daquele usado pelo modelo de Langmuir. Enquanto Langmuir considera adsorção em uma monocamada, o de BET considera adsorção via multicamada. Os resultados das respectivas áreas superficiais obtidos pela fisissorção estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Área superficial pelo método de Fisissorção de Nitrogênio

Argila	Área superficial ( $m^2/g$ )
Argila bentonítica in natura	BET: 52,13; Langmuir: 79,23
Argila bentonítica calcinada	BET: 53,42; Langmuir: 81,91
Argila literatura (Mellah e Chegrouche, 1997)	6,43

Como era de se esperar, a área superficial calculada pelo modelo de Langmuir apresentou um valor significativamente superior àquela calculada pelo modelo de BET. Isso por que o modelo de Langmuir é mais apropriado para quimissorção, dada a sua restrição de adsorção para processos em monocamadas. A análise de fisissorção de nitrogênio por ter considerado a ocorrência em multicamadas, apresentou um valor significativamente inferior ao

obtido pelo modelo de Langmuir. Sendo assim, o valor da área superficial que foi considerado para este trabalho foi o obtido pelo modelo de BET.

A constante de BET  $\beta$  evidenciou a redução de microporos na calcinação, dado que na argila bentonítica *in natura* o valor encontrado foi cerca de 1270 mais de cinco vezes os 235,5 da argila bentonítica calcinada. O valor dessa constante também indicou uma atração muito forte para a superfície ou uma adsorção preferencial dado que foram observados para ambos os casos um valor muito superior a 100 (LOWELL & SHIELDS, 1991).

Nota-se que apesar das mudanças morfológicas evidentes observadas na argila bentonítica após a calcinação, o valor da área superficial não sofreu alteração significativa. Portanto, com relação à disponibilidade de área superficial o processo de adsorção não deve sofrer grandes alterações resultantes da calcinação. A comparação destes resultados com os obtidos por Mellah & Chegrouche (1997) que utilizaram esmectita evidencia que a argila bentonítica possuiu uma área superficial bastante favorável. As isotermas de fisissorção para ambas as condições da argila bentonítica encontram-se na Figura 3.5.

Em ambos os casos, a isoterma se aproximou mais do comportamento da do segundo tipo da classificação BET apresentada na Figura 2.1. A argila bentonítica calcinada, todavia, possuiu um comportamento bem mais próximo da isoterma do segundo tipo do que a *in natura*. Como este segundo tipo pode representar tanto partículas macroporosas como partículas sem porosidade é possível que a calcinação tenha expandido poros ao liberar moléculas de água de ligação. Essa tendência também foi observada nas imagens de difração de raio X da Figura 3.4.

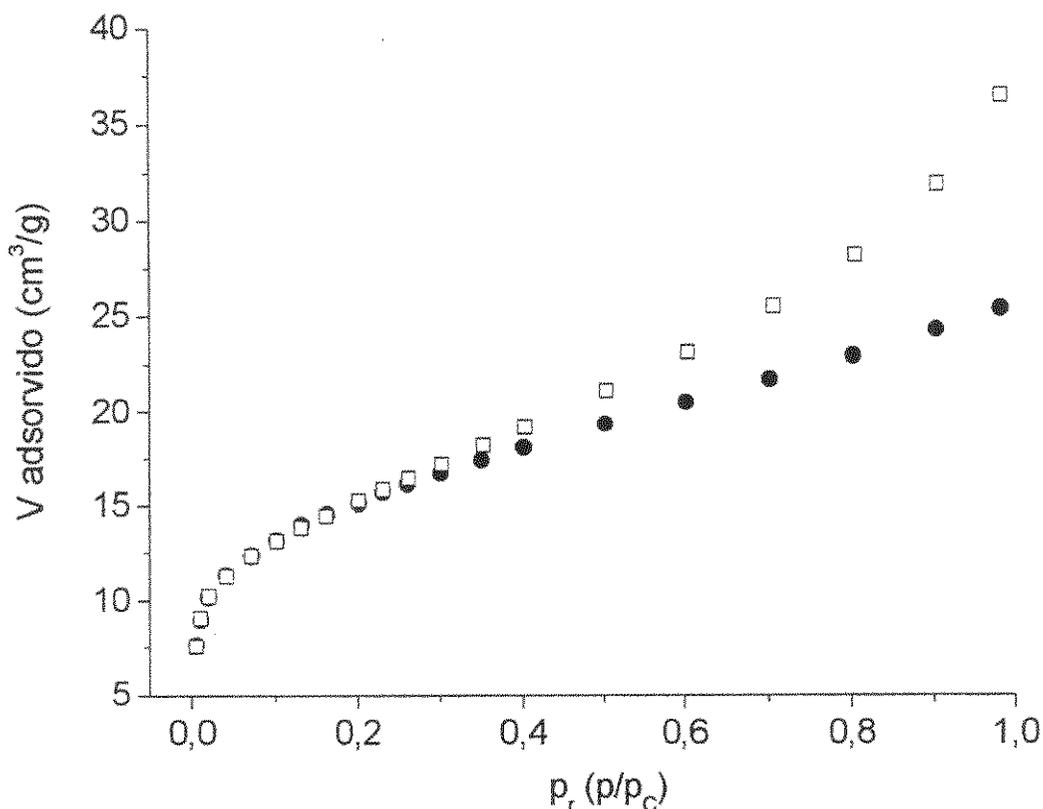


Figura 3.5: Isoterma fisissorção: argila bentonítica "in natura" (●) e calcinada (□)

O equipamento utilizado permite ainda que se determine através de um método adicional, o valor de volume de microporos em comparação com o volume total chamado de método-t que pode ser visto mais detalhadamente no manual do equipamento ou em Lowell & Shields (1991).

Por esse método, foi possível calcular a área superficial composta por microporos na argila bentonítica *in natura* que foi de  $9,7673 \text{ m}^2/\text{g}$  (cerca de 19% da área superficial total). Na argila bentonítica calcinada foi encontrado  $5,6702 \text{ m}^2/\text{g}$  de microporos (cerca de 11% da área superficial total) evidenciando uma significativa redução de microporos durante o processo de calcinação. É provável que esses microporos tenham se expandido no processo de liberação de água de ligação e formado poros na faixa de mesoporos. Os dados das isotermas de BET, assim como os valores do método-t, estão apresentados no Apêndice 1.

### c. Picnômetro a Gás Hélio

Foi utilizado um picnômetro a gás hélio, marca Micromeritics, modelo Accupyc 1330, para determinação da massa específica, usando a temperatura de 28 °C e taxa de equilíbrio de 0,0050 *psig/min*. As massas específicas das amostras estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Massas específicas obtidas por Picnometria a gás hélio

Argila bentonítica	Massa específica ( $g/cm^3$ )
“ <i>in natura</i> ”	2,689
Calcinação a 500°C	2,685

Não houve mudança significativa na massa específica resultante da calcinação. Os resultados anteriores confirmaram a liberação de moléculas de água de ligação e que a mesma foi responsável por mudanças estruturais da argila bentonítica. O resultado da porosimetria por sua vez evidencia que esse processo não resultou em mudanças significativas na composição do material dado que não houve alteração da sua massa específica.

### d. Porosimetria de Mercúrio

Para a obtenção de dados da distribuição de tamanho de poros dos materiais, foi utilizada a técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio, efetuada em um porosímetro da marca *Micromeritics*, modelo 9400. Neste mesmo teste também foram obtidos os valores de porosidade para as duas amostras. A argila bentonítica *in natura* apresentou porosidade de 24,03% e a calcinação causou um leve aumento para 27,22%.

Esse resultado confirmou o observado pelas análises anteriores em que se tinha constatado mudanças estruturais na superfície da argila resultantes da liberação de água de ligação durante a calcinação.

Tanto a análise de porosimetria, quanto a de fisissorção de nitrogênio, forneceram dados para se observar o comportamento da distribuição dos poros no adsorvente. O método de BET, no entanto, usa o nitrogênio, uma molécula bastante pequena, para a obtenção da distribuição de partículas e, portanto, tende a ser mais adequado para análise de materiais de poros reduzidos. Já o método de porosimetria de mercúrio por usar uma molécula bem maior, é mais indicado para materiais com distribuição de poros em faixas maiores.

Segundo a classificação da IUPAC (2005), materiais microporosos possuem poros até 20Å, mesoporos de 20Å até 500Å e macroporos acima de 500Å. Pelo resultado da análise de porosimetria, é possível observar o comportamento do meio da faixa de mesoporos (100Å) até a faixa de macroporos em torno de  $10^6$ Å. Já no caso dos dados da fisissorção de nitrogênio, a distribuição obtida é do final da faixa de microporos (20Å) até uma parcela da faixa de mesoporos (100Å).

Considerando que o material tem predominância de meso e macroporos o método mais adequado para análise da distribuição de poros é o de porosimetria de mercúrio.

As distribuições do material *in natura* e calcinado a partir deste método, estão apresentadas em conjunto na Figura 3.6.

As curvas geradas pela análise de porosimetria dadas na Figura 3.6, evidenciam uma predominância de mesoporos em comparação a macroporos tanto na argila bentonítica *in natura* quanto na calcinada. As curvas reunidas, por sua vez, confirmam a expansão da porosidade da argila no processo de calcinação observada nas análises anteriores, visto que houve um leve aumento na distribuição volumétrica na faixa de mesoporos durante o processo de calcinação.

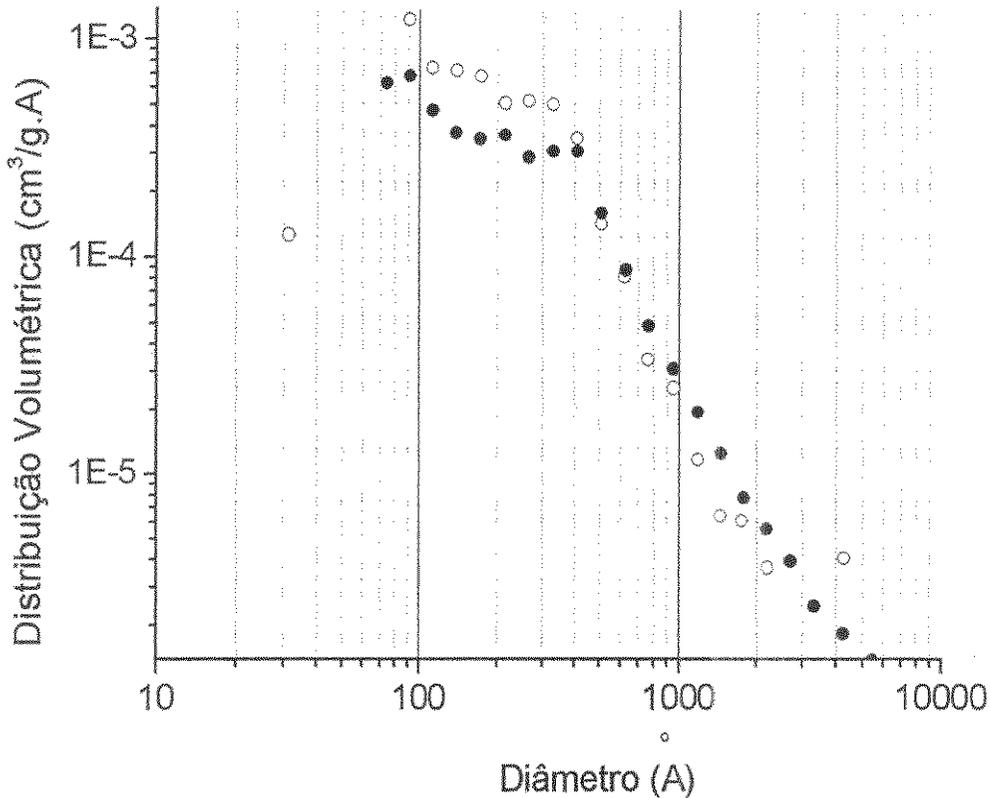


Figura 3.6: Distribuição de poros obtida do porosímetro de mercúrio

Legenda:

Análise com Porosímetro

(●) argila bentonítica "in natura"

(○) argila bentonítica calcinada

Os dados numéricos relativos ao gráfico de distribuição de poros obtidos pelo método de fisissorção de nitrogênio e de porosimetria de mercúrio estão no Apêndice 2 e Apêndice 3, respectivamente.

### 3.1.3.5. Ensaio Fluidodinâmico

Para a escolha da faixa de vazão a ser usada no estudo, foi efetuado um teste fluidodinâmico. A coluna do leito foi preenchida com argila bentonítica de diâmetro médio de partícula de 1,02 mm e foi instrumentada com um manômetro em U, para medição da queda de pressão em uma série de condições de vazão

pré-definida. Por meio de um gráfico da queda de pressão ( $\Delta P$ ), em função da vazão ( $W$ ), foi possível avaliar o comportamento fluidodinâmico e determinar o melhor limite de vazão capaz de garantir uma faixa dentro da região de Darcy. Os dados apontaram uma boa linearidade ( $R^2 = 0,9974$ ) entre a vazão e queda de pressão no leito para vazões até  $15 \text{ mL/min}$ , garantindo assim, a condição de escoamento em leito fixo. Em vazões mais elevadas, passou a se observar um desvio apreciável em relação à proporcionalidade de  $\Delta P/L$  com  $W/\text{Área}$ . Portanto, o limite superior definido para os experimentos de adsorção foi de  $15 \text{ mL/min}$ . O limite inferior, por sua vez, foi definido de modo a se ter a possibilidade de ajustar um ponto central entre ambos os limites, estabelecendo-se assim como limite inferior  $5 \text{ mL/min}$  e ponto central  $10 \text{ mL/min}$ . A Figura 3.7 mostra o resultado do ensaio de fluidodinâmica no leito, cujos dados estão no Apêndice 4.

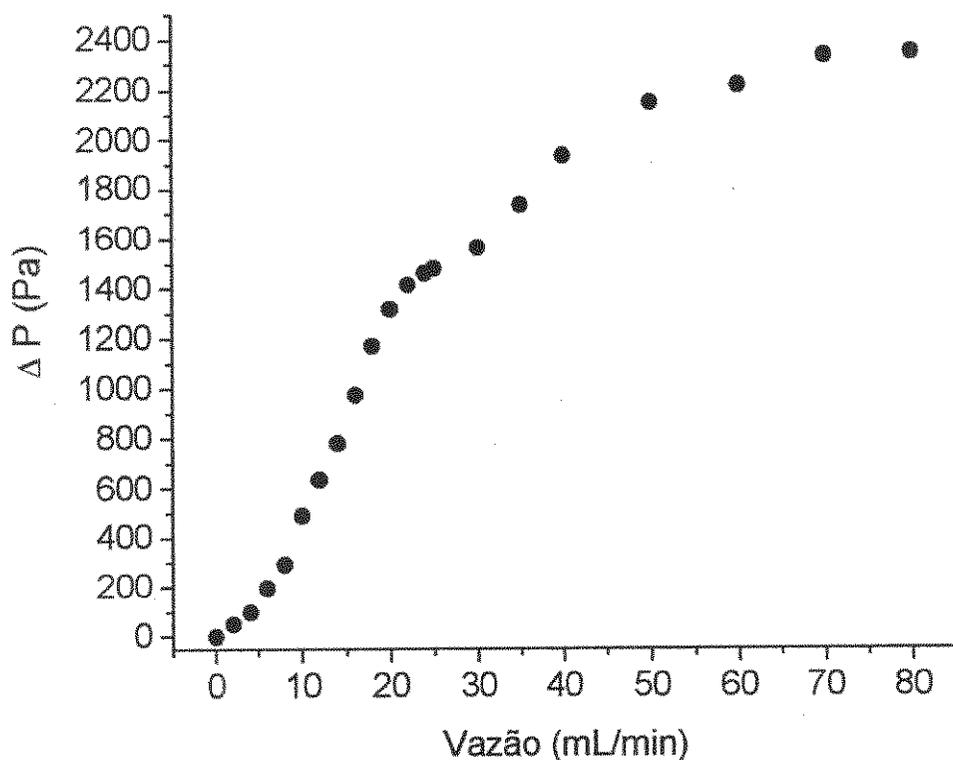


Figura 3.7: Testes fluidodinâmico do leito - queda de pressão x vazão da bomba.

### 3.1.3.6. Estudo da Precipitação dos metais e pH

Foi obtido a partir da literatura o pH ótimo para precipitação com hidróxido de sódio, visando à determinação do pH adequado aos ensaios, de modo a não interferir na avaliação do estudo de adsorção, assim como para determinar o pH ótimo de precipitação para o tratamento do resíduo resultante dos testes de adsorção na coluna de leito fixo.

Os íons metálicos podem sofrer precipitação a partir de uma reação com as hidroxilas  $\text{OH}^-$  presentes na água, conforme a reação simplificada.



Sendo  $m$  o íon metálico em solução e  $n$  a sua valência (AFONSO et al., 2003).

A precipitação dos íons metálicos é primordialmente dependente de dois principais fatores: a concentração do íon e o pH da solução. A concentração de metais pesados em efluentes a serem tratados fica na faixa de 1-100 ppm e a faixa de pH em torno do valor neutro. Por esse motivo, soluções contaminadas com metais pesados tendem a estar com todo o íon metálico dissolvido, pois ambas as condições são desfavoráveis à precipitação do hidróxido do metal.

Conforme se aumenta a concentração de hidróxido por intermédio de adição de hidróxido de sódio, a faixa de pH é deslocada para uma condição mais favorável de precipitação e o metal passa a ser precipitado. Em muitos casos, entretanto, o aumento contínuo do pH pode levar à solubilização do íon em forma de hidróxidos de complexos. Portanto, para cada metal existe uma faixa ótima de pH em que a precipitação ocorre. O caso dos íons metálicos deste estudo em particular está na Figura 3.8 com as faixas correspondentes. Essa faixa de pH, assim como a quantidade máxima removida, pode variar dependendo do teor da solução em que o metal está dissolvido. A presença de compostos como cianetos ou amônia pode inibir a precipitação metálica.

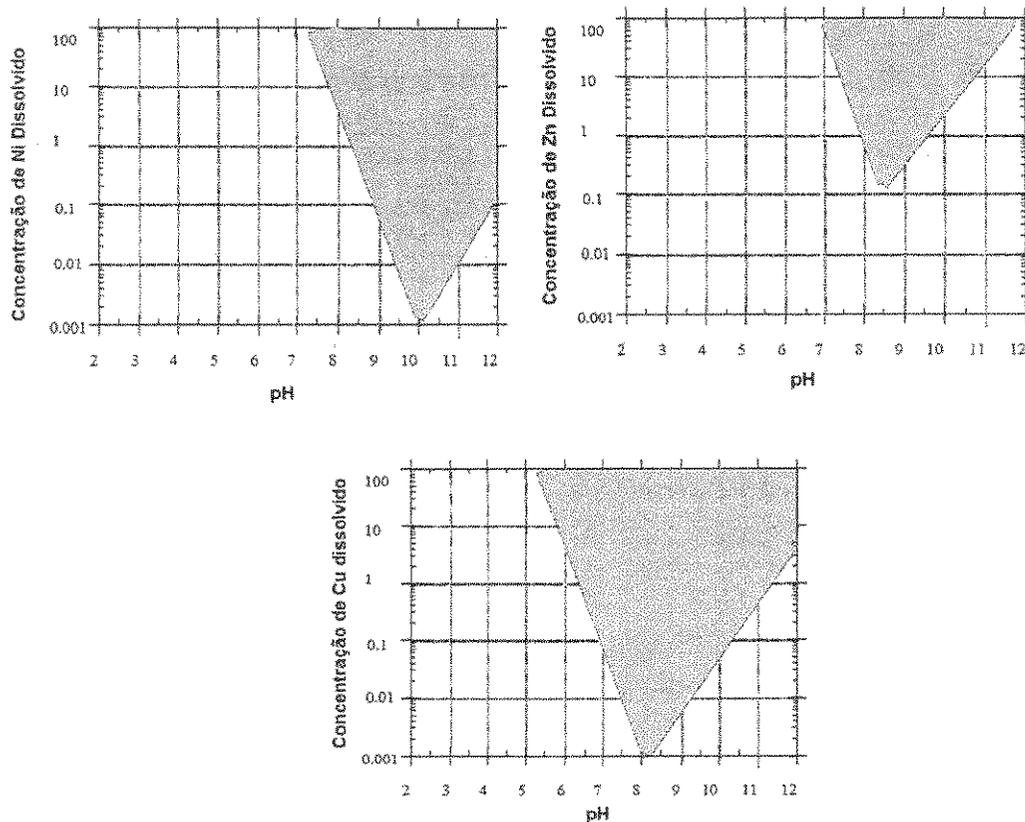


Figura 3.8: Faixa de pH para precipitação sódica (AVERS et al., 1994)

Com base nessas considerações, pôde-se concluir que um pH ótimo para precipitação das soluções dos metais em estudo era de pH=9 (AVERS et al., 1994), e que valores de pH menores ou iguais a 5,5 não favoreceriam a precipitação destes metais, podendo ser usados para o estudo de adsorção.

O hidróxido de sódio em “pellets” foi usado para tratamento de precipitação das soluções de descarte geradas e ácido clorídrico concentrado foi usado para neutralização da água de descarte tratada por precipitação.

## 3.2. Metodologia Experimental

### 3.2.1. Planejamentos Experimentais

Foram definidos dois planejamentos para realização dos ensaios experimentais de adsorção, o primeiro para o estudo do processo com cada metal separadamente e o segundo para avaliação dos efeitos em mistura destes metais, a partir de um planejamento simplex-centróide com três pontos interiores adicionais igualmente espaçados.

#### 3.2.1.1. Monocomponente – Estudo da Vazão e Concentração

Foi efetuado um planejamento fatorial monocomponente para os íons de níquel e de zinco, com o intuito de se observar a melhor condição para a concentração inicial e vazão de efluente. Foi possível também avaliar o sistema experimental em leito fixo proposto além da verificação de possíveis diferenças qualitativas nos resultados gerados a partir das condições operacionais em estudo para diferentes íons metálicos.

A faixa de vazão foi de 5 a 15 *mL/min*, ao passo que a de concentração foi de 10 a 30 *ppm*, conforme apresentado na Tabela 3.5. Os íons de cobre somente seriam incluídos caso se constatasse uma divergência no resultado da influência da vazão e concentração na remoção dos íons de níquel e de zinco. Dado que a influência foi convergente, se optou pelo resultado obtido por esses dois metais para aplicação no estudo de mistura de metais.

Tabela 3.5: Planejamentos fatoriais para os ensaios com íons de Ni e Zn

Variáveis e níveis:	-1	0	+1
Concentração metal ( <i>ppm</i> ) ( $X_1$ )	10	20	30
Vazão do efluente ( <i>mL/min</i> ) ( $X_2$ )	5	10	15

**Matriz do planejamento fatorial dos ensaios individuais em leito fixo**

Concentração ( <i>ppm</i> )	Vazão do efluente ( <i>mL/min</i> )
10 (nível -1)	5 (nível -1)
30 (nível +1)	5 (nível -1)
10 (nível -1)	15 (nível +1)
30 (nível +1)	15 (nível +1)
20 (ponto central ou nível 0)	10 (ponto central ou nível 0)

Para a realização dos experimentos, foram preparadas inicialmente soluções de estoque de 1000 ppm de íons de níquel e zinco dos respectivos nitratos de cada metal, efetuando as diluições necessárias para as condições experimentais. O ponto central foi feito em triplicata, de modo a permitir uma estimativa dos desvios aleatórios presentes na análise do processo bem como julgar falta de ajuste dos modelos lineares.

Neste planejamento, fixou-se o tempo de adsorção em 120 min e preencheu-se o leito até seu empacotamento completo com cerca de 20 g de argila bentonítica de  $d_p = 3,38 \text{ mm}$ .

O objetivo inicial era analisar a quantidade de remoção, contudo seu resultado seria comprometido, dado que o tempo de ensaio seria o mesmo para as diferentes vazões. Experimentos de diferentes vazões, com um mesmo intervalo de tempo eluem pelo leito volumes diferentes de solução proporcionais à vazão. Conseqüentemente, quantidades diferentes de íons metálicos para remoção estariam disponíveis nos diferentes ensaios, sendo favorecidos os experimentos em que a vazão fosse maior, o que por sua vez comprometeria uma análise da influência da vazão na fluidodinâmica do processo de adsorção. Com isso, optou-se por analisar a porcentagem de remoção, que foi calculada com base na concentração inicial e quantidade total de remoção, conforme detalhamento do item 3.2.2.3.

### **3.2.1.2. Mistura – Efeitos de Interação dos Íons Metálicos**

Com base nos resultados obtidos no planejamento experimental molnocomponente, se efetuou um planejamento de mistura entre os três íons metálicos foco deste estudo: níquel, zinco, e cobre. O objetivo foi avaliar a influência da mistura dos três metais no processo de adsorção a partir da análise dos parâmetros de quantidade total e útil de remoção e da zona de transferência de massa no leito. Além disso, buscou-se modelar a região de mistura explorada, de modo a se poder prever o comportamento da adsorção segundo os três

parâmetros analisados dada uma condição de mistura dos três metais na faixa de concentração analisada.

Foi escolhido o planejamento simplex-centróide com três pontos interiores adicionais igualmente espaçados. Esse tipo de planejamento foi escolhido por se pretender fazer uma modelagem capaz de identificar mais adequadamente os efeitos de interação. Dentre as opções disponíveis com o mínimo de experimentos possíveis, poderia se escolher dois principais planejamentos: a rede simplex e o centróide simplex. Entre o centróide simplex e o planejamento escolhido a principal diferença é um número maior de experimentos dentro da área de interação ternária por parte deste último. Isso traz como vantagem principal se poder identificar efeitos de interação de uma forma muito mais significativa, visto que no centróide simplex existe apenas um experimento na região ternária, enquanto no planejamento escolhido existem quatro experimentos nesta região e que dada a complexidade do fenômeno sistemas binários não são capazes de prever o comportamento de sistemas ternários (CORNELL, 1990).

A Figura 3.9 apresenta os dois planejamentos discutidos para esse tipo de estudo de mistura.

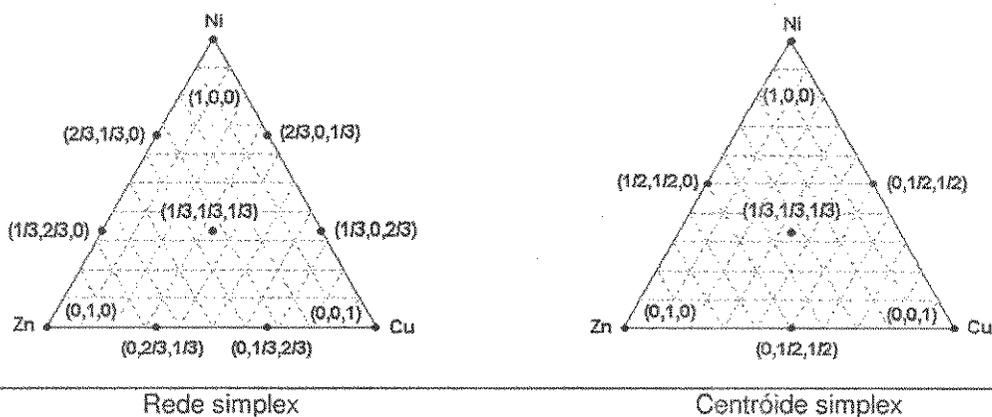


Figura 3.9: Planejamentos na superfície simplex para análise de mistura

A Figura 3.10 apresenta o planejamento espacial de mistura simplex centróide com pontos axiais usado no estudo de mistura efetuado.

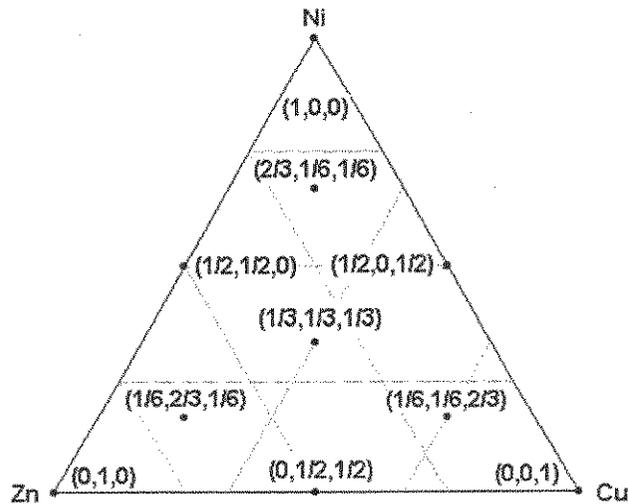


Figura 3.10: Planejamento de mistura Simplex Centróide com pontos Axiais

O modelo linear dado pela Equação 3.1, o modelo quadrático dado pela Equação 3.2 e o modelo cúbico especial dado pela Equação 3.3, foram os três modelos usados para serem ajustados aos dados experimentais com o auxílio do programa computacional Statistica for Windows ©.

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \xi \quad (3.1)$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + \xi \quad (3.2)$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + \xi \quad (3.3)$$

Os  $\xi$  das equações apresentadas anteriormente assim como das equações que seguem no trabalho correspondem aos desvios intrínsecos à modelagem já que a modelagem não foi feita em uma população de dados e sim em uma amostra de dados de um planejamento pré-estabelecido.

### 3.2.2. Determinação dos Parâmetros de Estudo

Os parâmetros definidos para avaliação do processo de adsorção dos metais foram a quantidade de remoção útil ( $Q_U$ ) e total ( $Q$ ), a zona de transferência de massa (ZTM) da coluna e a porcentagem de remoção ( $Rem$ ).

#### 3.2.2.1. Cálculo da Quantidade de Remoção útil e total

A partir de um balanço de massa na coluna de leito fixo, se determinou a massa de cátion trocada por unidade de tempo:

$$entra = C_o \cdot W ; sai = C \cdot W ; acúmulo = \frac{dQ}{dt} \cdot m_s$$

Com esse balanço é possível escrever a Equação 3.4.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{W}{m_s} (C_o - C) = \frac{C_o W}{m_s} \left( 1 - \frac{C}{C_o} \right) \quad (3.4)$$

Integrando a Equação 3.4, obtém-se a Equação 3.5 que explicita a quantidade de remoção do leito em massa de metal por massa de adsorvente, em função do tempo de adsorção.

$$Q = \frac{C_o W}{m_s} \int \left( 1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (3.5)$$

Sendo:

$C_o$  = concentração de íon metálico na solução de entrada no leito ( $mg$  de íon metálico/ $L$  de solução);

$W$  = Vazão de eluição da solução ( $mL/min$ );

$m_s$  = massa do adsorvente na coluna de leito fixo ( $g$ );

$C$  = concentração de íon metálico na solução em dado tempo ( $mg$  de íon metálico/ $L$  de solução).

Visando minimizar efeitos de diferenças de vazão entre os ensaios realizados foi efetuado o cálculo da unidade de volume de leitos ( $UVL$ ). Para um determinado tempo do processo essa unidade pode ser calculada pela Equação 3.6, em que o volume  $VL$  é a quantidade de solução necessária para preencher toda a coluna de leito fixo de argila bentonítica.

$$UVL = \frac{t \cdot W}{VL} \quad (3.6)$$

No início de cada ensaio experimental foi determinado o tempo de residência da solução ( $t_{RES}$ ), que corresponde ao tempo necessário para preenchimento da coluna com a solução a ser adsorvida. Com este tempo e a vazão experimental determinada, foi calculado, para cada ensaio experimental o volume do leito a partir da Equação 3.7.

$$VL = t_{RES} \cdot W \quad (3.7)$$

Substituindo-se as Equações 3.6 e 3.7 na Equação 3.5, é possível reescrever a quantidade de remoção conforme a Equação 3.8.

$$Q = \frac{C_0 W}{m_S} t_{res} \int \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) dUVL \quad (3.8)$$

Esse cálculo foi feito numericamente, com o auxílio do programa computacional Origin®. Gráficos dos dados experimentais de  $1 - \frac{C}{C_0}$ , em função da  $UVL$  foram traçados e uma integração numérica foi efetuada.

Enquanto para a quantidade de remoção útil ( $Q_U$ ), a integral numérica foi definida em até 5% de saturação do leito, a remoção total ( $Q$ ) foi calculada até o final do processo de adsorção.

### 3.2.2.2. Cálculo da ZTM

Para o cálculo da zona de transferência de massa foi necessário determinar tanto a quantidade de remoção total, quanto a útil, obtidas conforme cálculos descritos anteriormente. A partir da razão  $Q_U/Q$ , pode-se obter o valor de ZTM dado pela Equação 3.9.

$$ZTM = H_{LEITO} \left( 1 - \frac{Q_U}{Q} \right) \quad (3.9)$$

A ZTM possui um valor máximo que corresponde à altura do leito e, conforme a eficiência da transferência de massa aumenta, esse valor cai até a condição ideal, neste caso a ZTM seria nula e a curva de ruptura apresentaria a forma de uma função degrau. Portanto, enquanto para as quantidades de remoção, quanto maior o valor, mais eficiente o processo; para a ZTM, quanto menor o valor, mais eficiente o processo. Sendo seu valor dependente das condições operacionais, no presente trabalho se procurou verificar a sua dependência com as frações de misturas, mantendo-se fixas as condições operacionais de vazão de solução, concentração total de solução, diâmetro e massa de adsorvente.

### 3.2.2.3. Cálculo da Porcentagem de remoção

A partir do valor da concentração inicial, do volume de solução eluído durante a adsorção e da quantidade de metal removida, é possível se determinar a porcentagem de remoção.

O volume de solução eluído foi determinado pelo produto da vazão com o tempo de análise (120 *min*). A massa total de metal removida, por sua vez, foi determinada pelo produto da quantidade de remoção pela massa de adsorvente preenchida na coluna.

Assim, a porcentagem de remoção pode ser calculada conforme Equação 3.10.

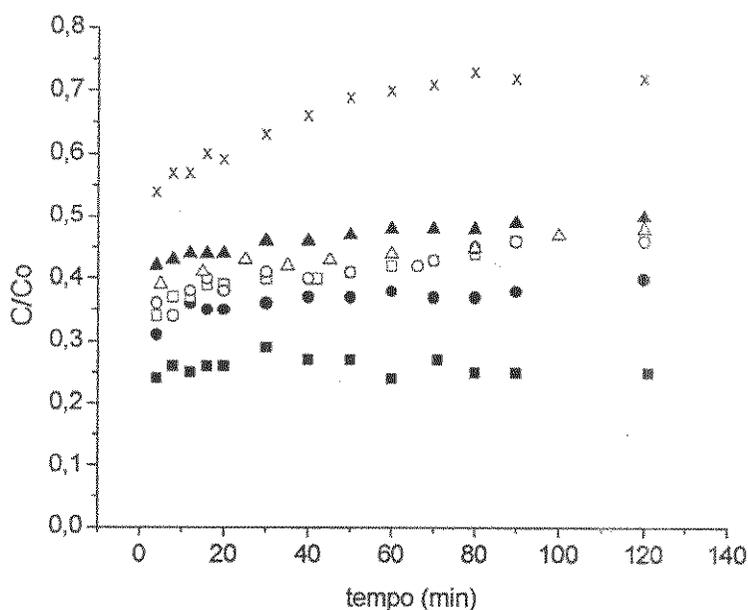
$$Rem = \frac{Q \cdot m_s}{C_o \cdot W \cdot t} \cdot 100\% \quad (3.10)$$

# CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1. Planejamentos 2<sup>2</sup> dos metais individuais

### 4.1.1. Resultados do Níquel

Considerando o planejamento experimental da Tabela 3.5 que tem como fatores a vazão e concentração inicial foram obtidos os resultados experimentais para os ensaios de adsorção de íons de níquel apresentados na Figura 4.1, bem como na Tabela 4.1. Os dados experimentais encontram-se no Apêndice 5.



Legenda:

(■) - Experimento 1: $C_0=30 \text{ ppm}$ , $W=5 \text{ mL/min}$	(◄) - Ponto central 1: $C_0=20 \text{ ppm}$ ,
(●) - Experimento 2: $C_0=30 \text{ ppm}$ , $W=5 \text{ mL/min}$	(○) - Ponto central 2: $W=10 \text{ mL/min}$
(▲) - Experimento 3: $C_0=30 \text{ ppm}$ , $W=5 \text{ mL/min}$	(Δ) - Ponto central 3:
(x) - Experimento 4: $C_0=30 \text{ ppm}$ , $W=5 \text{ mL/min}$	

Figura 4.1: Curvas de ruptura fatorial 2<sup>2</sup> para remoção de íons de Ni

Em todos os experimentos do planejamento efetuado, observou-se saída de solução com concentração maior que zero já a partir dos primeiros minutos de eluição. Pode-se observar ainda que não foi possível identificar a ruptura, pois ela ocorreu muito rapidamente e a concentração se manteve em um patamar, sem se aproximar da saturação ao longo de todo o processo. Essa constatação evidenciou problemas difusionais ao longo da adsorção que limitaram a capacidade de remoção do adsorvente e prejudicaram, em particular, a região de remoção total antes da ruptura do leito.

Tabela 4.1: Dados de adsorção de íons de Ni em argila bentonítica em leito fixo

$X_1$ (ppm)	$C$ (ppm)	$W (X_2)$ (mL/min)	Porcentagem de Remoção
10	8,9	5	74%
30	27,2	5	62%
10	8,9	15	52%
30	28,0	15	32%
20	17,8	10	57%
20	19,4	10	57%
20	17,6	10	53%

Com o auxílio do programa computacional *Statistica for Windows*<sup>®</sup> foram obtidos os efeitos na resposta da porcentagem de remoção de íons de Ni, cujos resultados são apresentados no diagrama de Pareto da Figura 4.2.

Verifica-se que a vazão, isoladamente, foi o fator com o efeito mais significativo, seguida pela concentração de íons metálicos. Também é possível constatar que ambas as variáveis de entrada, de forma independente, provocaram uma influência negativa sobre a porcentagem de remoção. Não foi encontrado nenhum efeito de interação significativo entre os dois fatores na faixa estudada.

Esses resultados evidenciaram que a resistência à transferência de massa foi o fator limitante do processo de adsorção em estudo, uma vez que a vazão apresentou-se com o efeito significativo mais acentuado entre os dois fatores analisados, indicando que um maior tempo de residência do efluente favoreceu a troca iônica mais do que uma maior disponibilidade de íons metálicos.

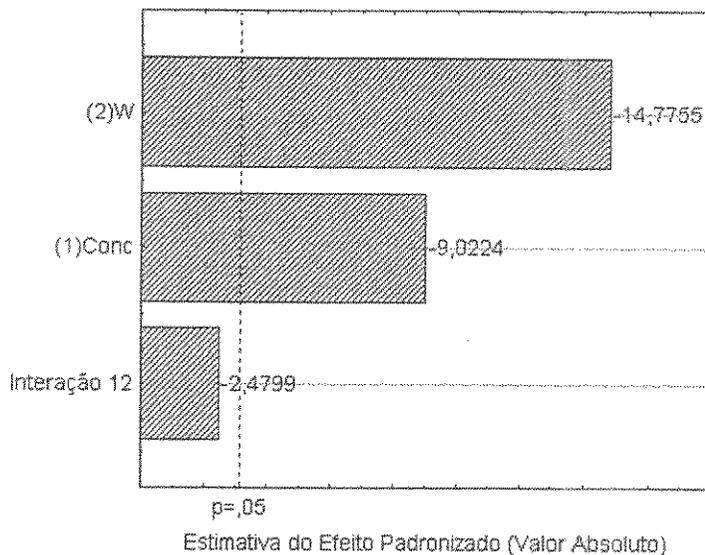


Figura 4.2: Efeitos de C e W na porcentagem de remoção de íons de Ni

Dado que não houve interação significativa entre a concentração e a vazão, pode-se concluir que a condição otimizada para o processo de adsorção de íons de níquel foi aquela com a menor vazão ( $W = 5 \text{ mL/min}$ ) e menor concentração de metal ( $C_0 = 10 \text{ ppm}$ ).

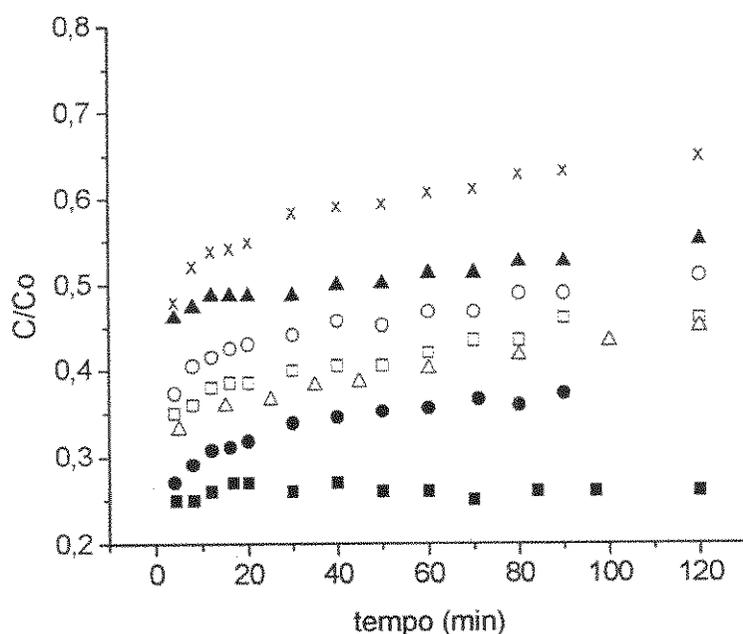
#### 4.1.2. Resultados do Zinco

Analogamente aos íons de níquel, foram efetuados os ensaios de remoção dos íons de zinco cujos dados estão apresentados no Apêndice 6 e as curvas na Figura 4.3.

A Tabela 4.2 apresenta os dados de porcentagem de remoção de cada ensaio de adsorção de íons de zinco no planejamento experimental 2<sup>2</sup>.

Tabela 4.2: Dados de adsorção de íons de Zn em argila bentonítica em leito fixo

$X_1$ (ppm)	$C$ (ppm)	$W(X_2)$ (mL/min)	Porcentagem de Remoção
10	9,6	5	73%
30	29,5	5	64%
10	7,8	15	48%
30	28,8	15	39%
20	20,0	10	57%
20	19,0	10	47%
20	19,8	10	57%



Legenda:

(■) - Experimento 1: $C_0=30$ ppm, $W=5$ mL/min	(▴) - Ponto central 1: $C_0=20$ ppm,
(●) - Experimento 2: $C_0=30$ ppm, $W=5$ mL/min	(○) - Ponto central 2: $W=10$ mL/min
(▲) - Experimento 3: $C_0=30$ ppm, $W=5$ mL/min	(Δ) - Ponto central 3:
(×) - Experimento 4: $C_0=30$ ppm, $W=5$ mL/min	

Figura 4.3: Curvas de ruptura fatorial  $2^2$  para remoção de íons de Zn

De forma similar aos íons de níquel, não se observou saturação do leito com os íons de zinco. O perfil de remoção apresentou-se bastante análogo ao da solução de íons de níquel. Isso pode ser explicado pela semelhança entre ambos os íons metálicos em termos de raio atômico e massa atômica. Esses fatores

influenciam na transferência de massa, apesar de não serem determinantes em termos de afinidade de troca iônica, evidenciando ainda uma possível limitação na faixa estudada quanto aos fatores de transferência de massa.

Os efeitos da concentração e da vazão na porcentagem de remoção dos íons de zinco estão apresentados na Figura 4.4.

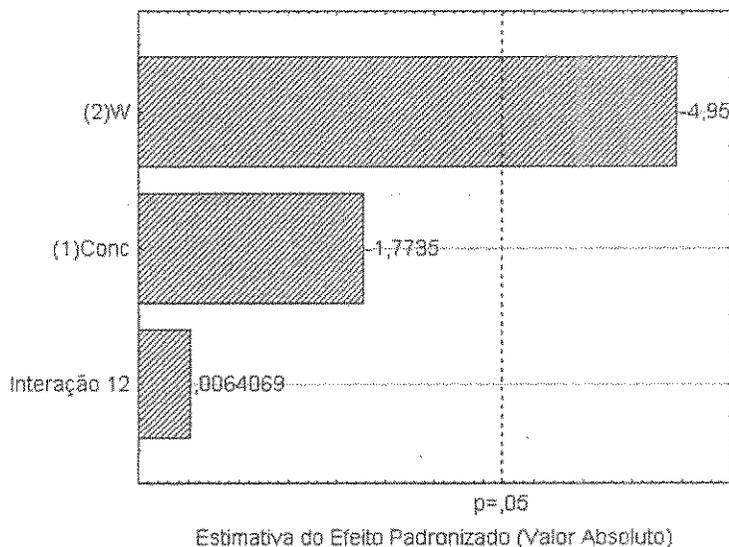


Figura 4.4: Efeitos de C e W na porcentagem de remoção de íons de Zn

Diferentemente do resultado obtido na adsorção dos íons de níquel, a concentração dos íons de zinco não apresentou efeito significativo na porcentagem de remoção na faixa estudada. A vazão, por sua vez, apresentou novamente efeito negativo na porcentagem de remoção; entretanto, esse efeito foi bem menos acentuado comparado com o obtido para os íons de níquel. Este resultado indica maior dependência na faixa estudada da vazão na remoção dos íons de níquel do que dos íons de zinco.

### 4.1.3. Discussão Geral dos Resultados Obtidos

Com a convergência do efeito da vazão de ambos os íons metálicos, não houve necessidade de um novo planejamento para análise do íon de cobre, já que o resultado obtido para ambos os íons metálicos indicou maior favorecimento da vazão, em função de sua influência fluidodinâmica no processo. Por esse motivo, foi definida a menor vazão para estudar os efeitos de interação nos testes multicomponentes.

Foi constatado também, que o processo de adsorção não apresentou uma curva de ruptura típica de um processo em leito fixo, na qual a total remoção ocorreria no início do processo e um rompimento abrupto de concentração seria constatado com o início da saturação do adsorvente. Isso pode ser atribuído ao diâmetro de partícula da argila bentonítica usado (3,38 mm). Este diâmetro pode ter sido grande demais para a coluna em questão dada as condições de altura da coluna, diâmetro interno e vazão da solução. Se o diâmetro de partícula for muito grande ele favorece caminhos preferenciais, se for muito pequeno dificulta a difusão do seio da solução para a superfície do adsorvente.

Estudos feitos por Nogueira (2006), para a remoção de íons de cobre no mesmo laboratório com a mesma coluna de leito fixo, evidenciaram um comportamento de curva de ruptura usando diâmetro de partícula na faixa de  $0,46 < dp < 0,545 \text{ mm}$ . Este estudo apresentou curvas de ruptura no leito fixo após várias horas de eluição com solução a 90 ppm.

Assim, para os estudos de mistura seguintes, passou-se a adotar o diâmetro de partícula de 0,545 mm e a eluição de 282 UVL de solução, necessário para saturar a bentonita.

## **4.2. Planejamento de mistura dos íons de Níquel, Zinco e Cobre**

Com base nos resultados obtidos para o sistema monocomponente, foram feitos experimentos de mistura com 18 g de argila de 0,545 mm de diâmetro médio de partícula, com concentração total de metais em solução de 90 ppm e duração de 8 a 9 horas correspondentes a 282 UVL. As retiradas de amostra foram feitas em intervalos de tempo de meia hora durante as primeiras três a quatro horas de experimento, passando a intervalos de uma hora a partir de então.

Os resultados obtidos neste planejamento final de mistura foram divididos na seqüência:

Curvas de ruptura para concentração total no sistema mono e multicomponente;

Curvas de ruptura de cada componente nas misturas binárias e ternárias;

Quantidades de remoção ( $Q$  e  $Q_U$ ), ZTM e as respectivas análises de efeitos;

Modelagem da Quantidade Total de Remoção ( $Q$ );

Modelagem da Quantidade Útil de Remoção ( $Q_U$ );

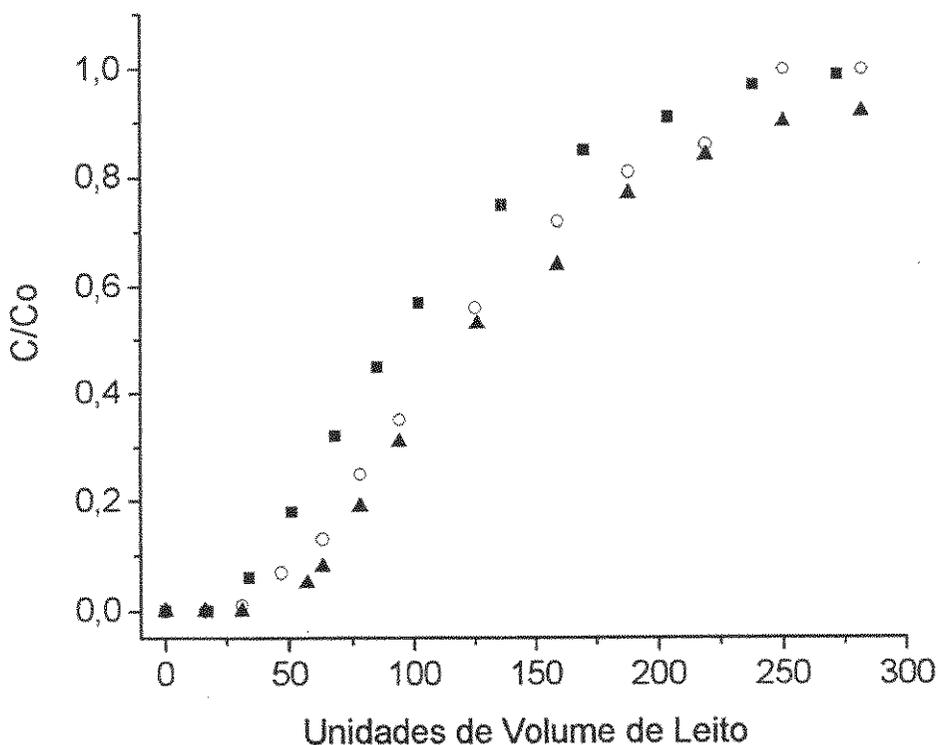
Modelagem da ZTM;

Superfícies de Resposta das Modelagens.

### **4.2.1. Curvas de ruptura para concentração total no sistema mono e multicomponente**

As curvas de ruptura dos experimentos monocomponente dos dados do Apêndice 7, estão apresentadas na Figura 4.5. Nas mesmas condições experimentais, os íons de cobre e de zinco tiveram comportamentos semelhantes em soluções individuais, rompendo a coluna em condições muito próximas. Os íons de níquel, entretanto, apresentaram menor volume de remoção total e a ruptura do leito se deu em um patamar superior ao observado com os outros dois

tipos de íons metálicos. O rompimento abrupto nos dois últimos pontos experimentais dos íons de zinco (Figura 4.5) evidenciou duas situações interligadas, os íons de zinco efetivamente preencheram a coluna e o processo rompeu um pouco antes de quando ocorreu com os íons de cobre.



Legenda:

(■) – Curva Ni (1,0,0)

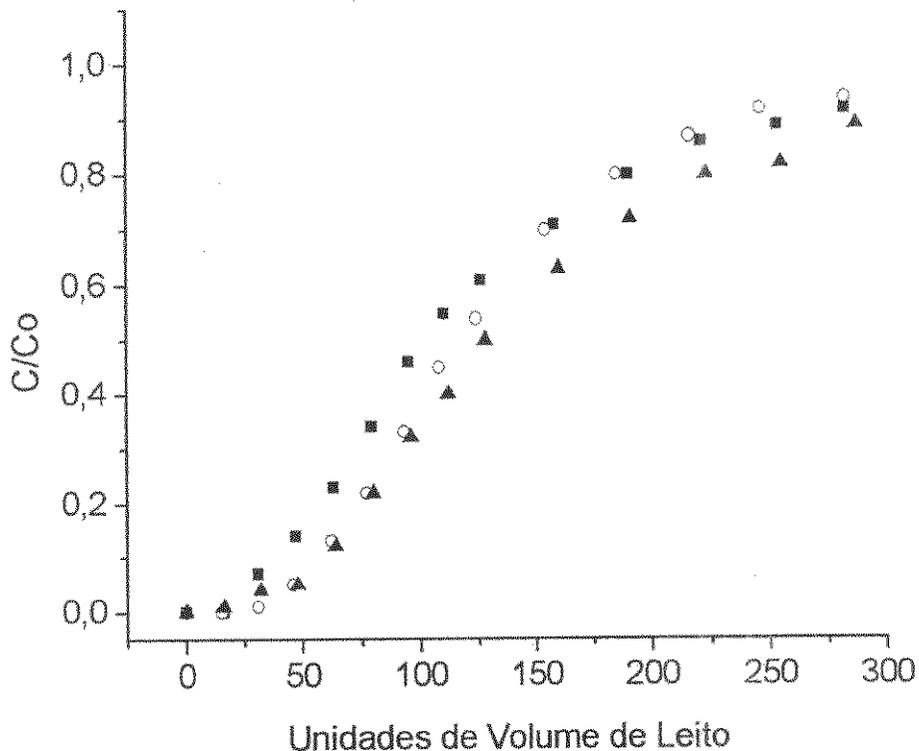
(○) – Curva Zn (0,1,0)

(▲) – Curva Cu (0,0,1)

Figura 4.5: Curvas de ruptura dos experimentos monocomponente

As curvas de ruptura referentes aos experimentos das misturas binárias cujos dados estão no Apêndice 8, estão apresentadas na Figura 4.6. A mistura binária Zn/Cu favoreceu mais a adsorção ao longo do processo do que a mistura Ni/Zn a menos favorável. Este comportamento evidenciou o efeito de menor afinidade pelos íons de níquel que foi observado nos experimentos monocomponente. O adsorvente removeu totalmente maior volume de misturas de

níquel e cobre do que níquel e zinco. Após o rompimento, o adsorvente teve um rompimento mais abrupto na presença de cobre evidenciando um processo mais favorável à adsorção neste caso. Esse resultado também evidenciou que os íons de cobre possuíam a afinidade mais acentuada dentre os três íons metálicos estudados.



Legenda:

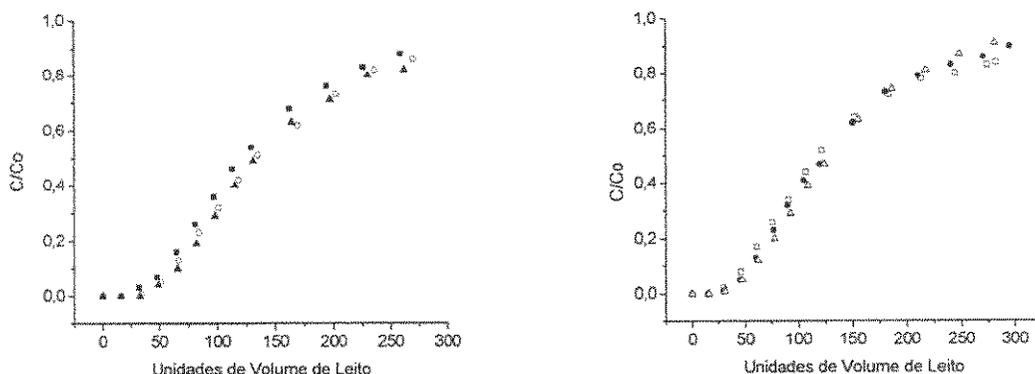
(■) – Curva Ni/Zn (1/2, 1/2, 0)      (o) – Curva Ni/Cu (1/2, 0, 1/2)      (▲) – Curva Zn/Cu (0, 1/2, 1/2)

Figura 4.6: Curvas de ruptura da concentração total das misturas binárias

As curvas das misturas ternárias geradas a partir dos dados do Apêndice 9, estão mostradas na Figura 4.7. Estas curvas evidenciaram comportamentos bastante semelhantes entre os íons metálicos de estudo. Pode ser observada uma leve tendência de menores remoções em maiores concentrações de íons de níquel, porém entre maiores concentrações de íons de zinco e de cobre pouca

diferença pode ser observada na remoção total, tendo ambas as curvas apresentado um comportamento bastante similar ao longo de todo o processo.

A triplicata do ponto central demonstrou bastante reprodutibilidade com leves desvios nos pontos finais da ruptura, podendo estes desvios serem atribuídos a efeitos de dispersão axial.



Legenda

- |                                 |                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| (■) – Ni/Zn/Cu (2/3, 1/6, 1/6)  | (○) – Ni/Zn/Cu (1/6, 2/3, 1/6)  | (▲) – Ni/Zn/Cu (1/6, 1/6, 2/3)  |
| (□) – central 1 (1/3, 1/3, 1/3) | (●) – central 2 (1/3, 1/3, 1/3) | (Δ) – central 3 (1/3, 1/3, 1/3) |

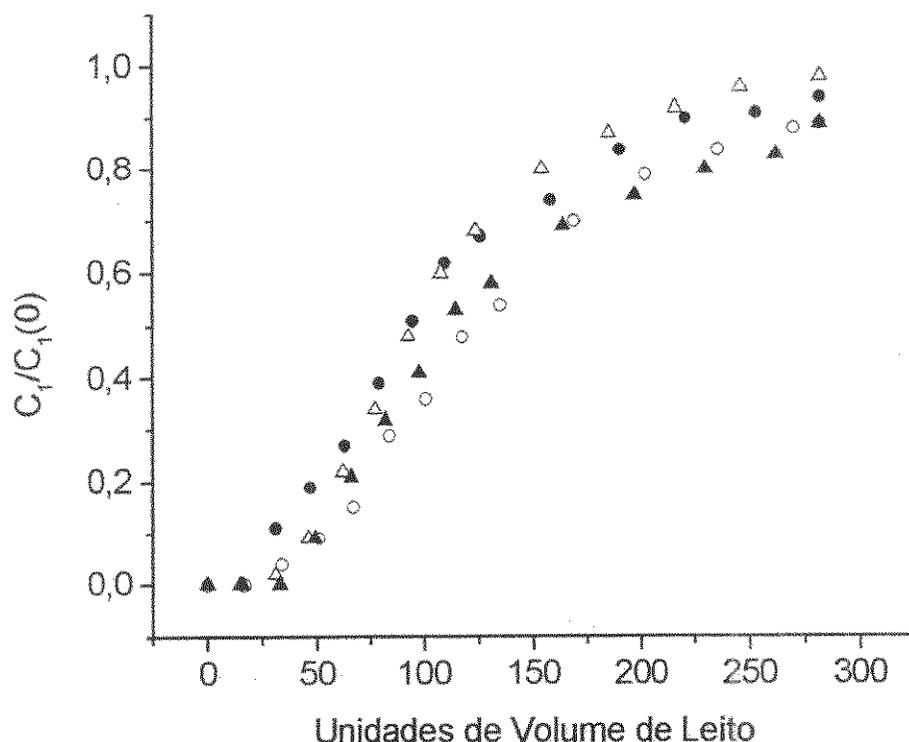
Figura 4.7: Curvas de ruptura da concentração total das misturas ternárias

### 4.2.2. Curvas de ruptura de cada componente nas misturas binárias e ternárias

Analisando através do espectro cada componente isoladamente na mistura, foi possível obter as curvas das respectivas rupturas de cada íon metálico separadamente nos experimentos de mistura.

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, obtidas a partir dos dados apresentados nos Apêndices 7.7, 7.8 e 7.9, apresentam as curvas de cada tipo de íon metálico nas respectivas condições de mistura. Os dados experimentais foram escolhidos de modo que se pudesse avaliar a influência de cada metal nas condições de mistura binária e ternária. No caso das misturas ternárias, portanto, se optou por unir as curvas que representassem a mesma fração do íon analisado.

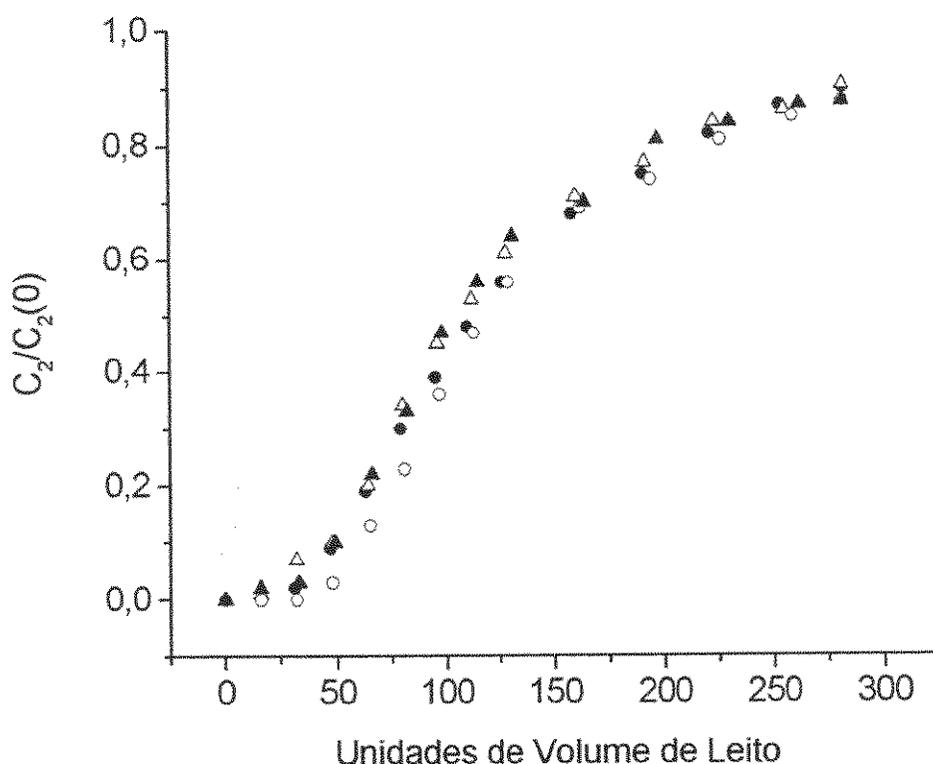
Na Figura 4.8 se observou pouca alteração de comportamento nas curvas, seja das misturas binárias, seja das misturas ternárias, evidenciando que, mudando o adsorbato, ou a fração do adsorbato, que compete com o níquel praticamente não se observa mudança no perfil de remoção e, portanto, que a competitividade do níquel com os respectivos metais é muito semelhante. A resistência à saturação diferenciada entre os experimentos de misturas binárias com os de misturas ternárias não necessariamente mostra que maiores remoções foram obtidas com as misturas ternárias. As concentrações iniciais foram diferentes e segundo a Equação 3.5 as quantidades de remoção são diretamente proporcionais à concentração de alimentação da solução. Como nas soluções de mistura ternária existe menor concentração dos íons de níquel do que na mistura binária, elas necessitam de maior área sob a curva para uma mesma quantidade de remoção.



Legenda:

(●) – Ni/Zn/Cu (1/2, 1/2, 0)	(Δ) – Ni/Zn/Cu (1/2, 0, 1/2)	(○) – Ni/Zn/Cu (1/6, 2/3, 1/6)	(▲) – Ni/Zn/Cu (1/6, 1/6, 2/3)
---------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

Figura 4.8: Curvas de ruptura dos íons de Ni: misturas binárias e ternárias

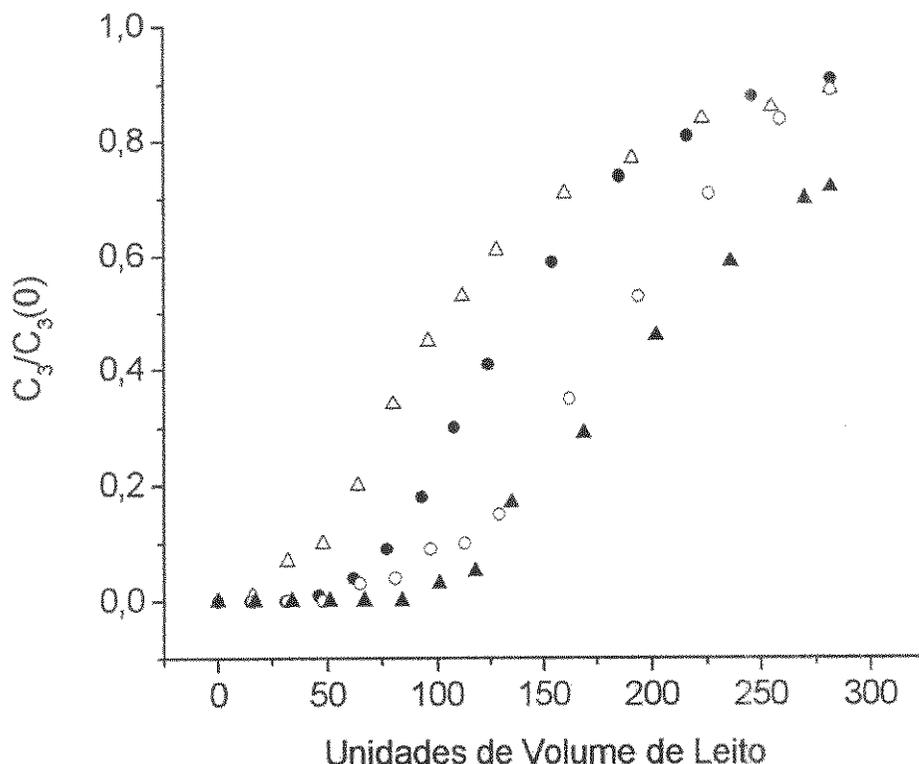


Legenda:

(●) – Ni/Zn/Cu (1/2,1/2,0)	(Δ) – Ni/Zn/Cu (0,1/2,1/2)	(○) – Ni/Zn/Cu (2/3,1/6,1/6)	(▲) – Ni/Zn/Cu (1/6,1/6,2/3)
-------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

Figura 4.9: Curvas de ruptura dos íons de Zn: misturas binárias e ternárias

Já nesta Figura 4.9 os íons de zinco, não apresentaram influência na interação com os outros íons metálicos. O fato das curvas das misturas binárias e ternárias terem apresentado o mesmo comportamento, gerando uma mesma área sob a curva, pode ser usado para justificar que a concentração de alimentação de íons de zinco na mistura influencia a quantidade de remoção obtida. Conforme explicitado anteriormente, a quantidade de remoção é diretamente proporcional à concentração inicial e à área da curva sendo que esta última permanece constante para os três gráficos da Figura 4.9. Portanto, maiores concentrações de íons de zinco favorecem a remoção deste metal nas condições de mistura estudadas.



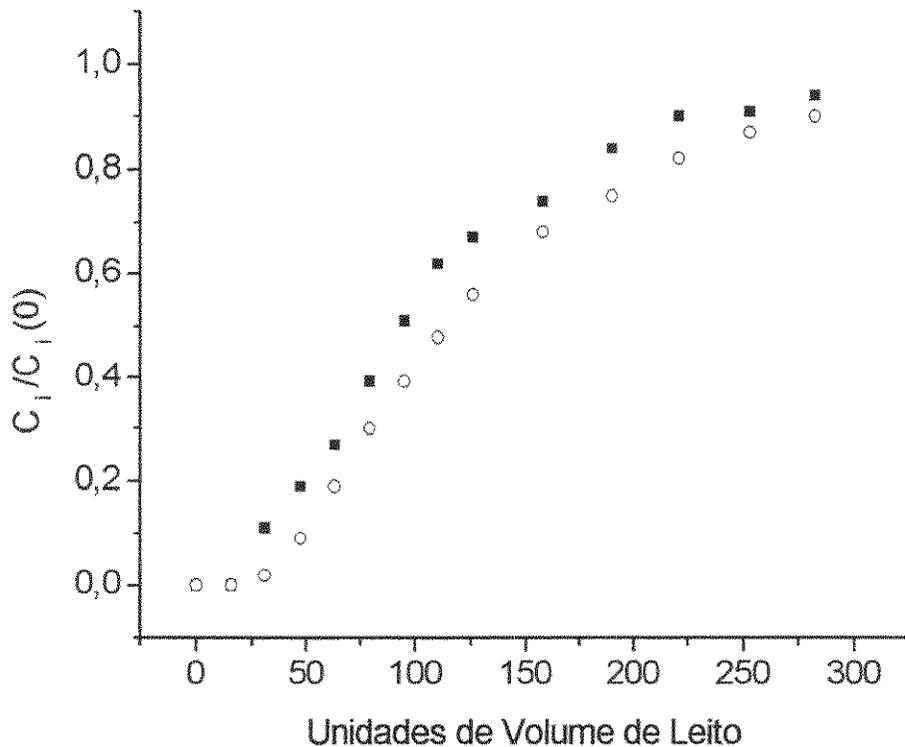
Legenda:

(●) – Ni/Zn/Cu (1/2,0,1/2)	(Δ) – Ni/Zn/Cu (0,1/2,1/2)	(○) – Ni/Zn/Cu (2/3,1/6,1/6)	(▲) – Ni/Zn/Cu (1/6,2/3,1/6)
-------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

Figura 4.10: Curvas de ruptura dos íons de Cu: misturas binárias e ternárias

A adsorção dos íons de cobre ocorreu sob fortes influências das diversas condições estudadas. Quanto à composição em misturas binárias, evidenciou-se que, o adsorvente foi capaz de remover maiores quantidades de íons de cobre quando na presença dos íons de níquel do que quando na presença dos íons de zinco. Em misturas ternárias esse comportamento foi invertido, ou seja, o adsorvente removeu maiores quantidades de íons de cobre com uma solução mais concentrada de íons de zinco do que de íons de níquel. Já no que se diz respeito à diferença em função das concentrações de cobre não é possível afirmar se está ou não havendo um favorecimento na adsorção com a concentração.

Da Figura 4.11 à Figura 4.17 estão apresentadas as curvas individuais dos metais que competiram nas diferentes condições de misturas estudadas.



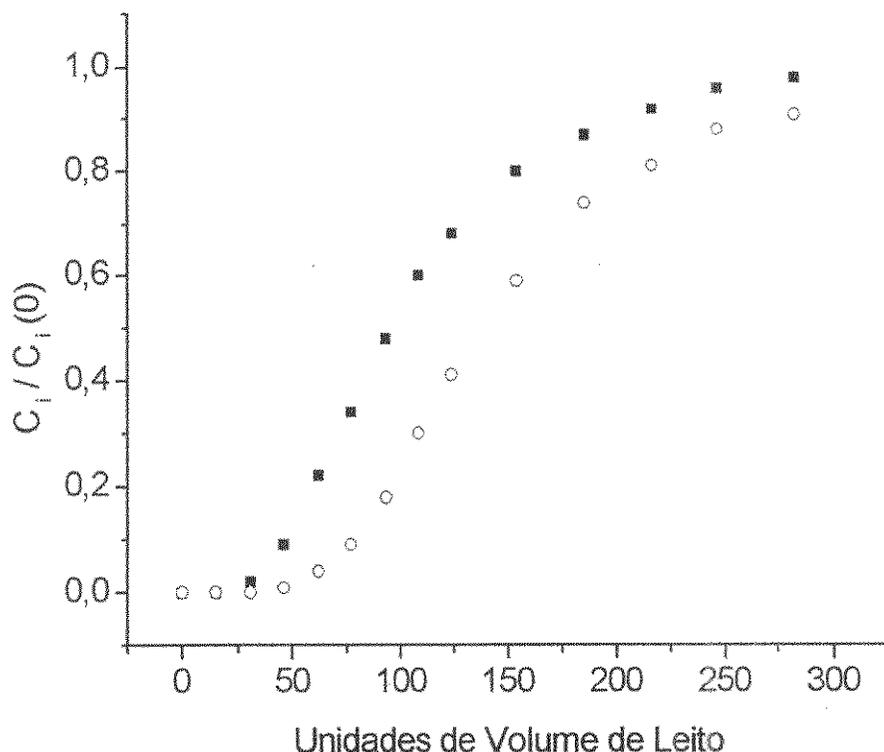
Legenda:

(■) – Ruptura do níquel -  $C_1/C_1(0)$

(○) – Ruptura do zinco -  $C_2/C_2(0)$

Figura 4.11: Curvas de ruptura dos íons de Ni e Zn na mistura binária (1/2, 1/2, 0)

A Figura 4.11 evidencia que ambos os metais avançaram da mesma forma até a saturação ao longo do processo de adsorção sendo, portanto pouco evidente a competição por sítios ativos. Ela também evidencia que maiores quantidades de remoção de zinco foram obtidas frente ao níquel ao longo de todo o processo.



Legenda:

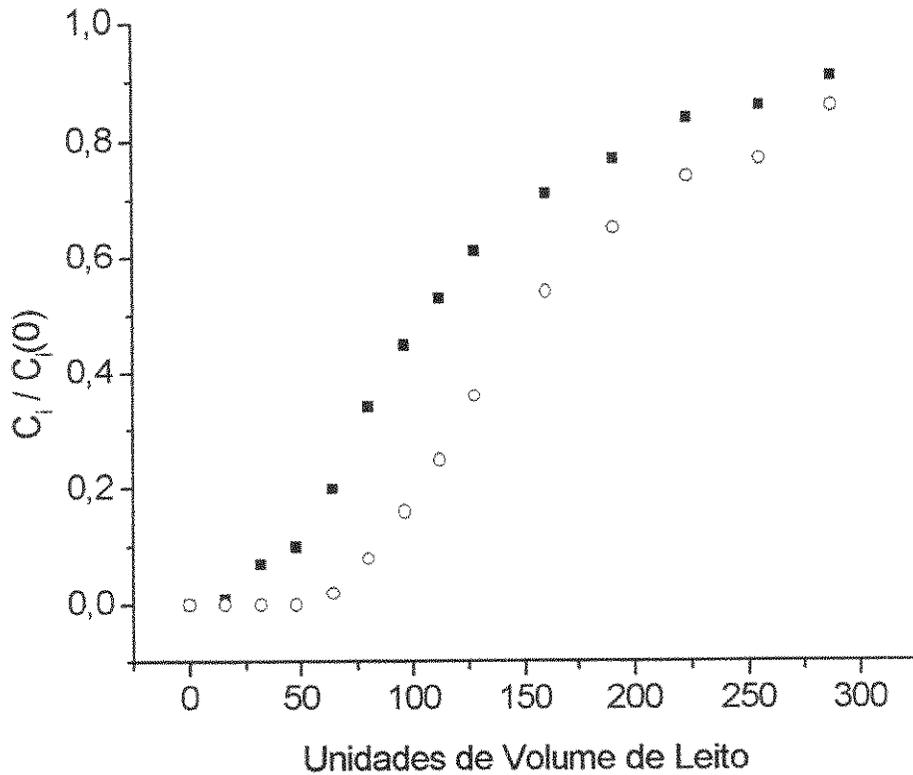
(■) – Ruptura do níquel -  $C_1/C_1(0)$

(o) – Ruptura do cobre -  $C_3/C_3(0)$

Figura 4.12: Curvas de ruptura dos íons de Ni e Cu na mistura (1/2,0,1/2)

Nesta Figura 4.12 é evidente principalmente a afinidade maior do adsorvente pelos íons de cobre antes da ruptura dado que a remoção útil foi observada ainda em 50 UVL volume em que já não existe remoção útil de íons de níquel.

Analisando de modo comparativo a Figura 4.12 com a Figura 4.11, pode-se observar que a curva dos íons de níquel rompeu mais drasticamente na presença de zinco, do que na presença de cobre. Portanto, em misturas binárias, existiu uma maior competitividade por sítios ativos, antes da ruptura, dos íons de níquel com os de zinco, do que desses íons com os de cobre.



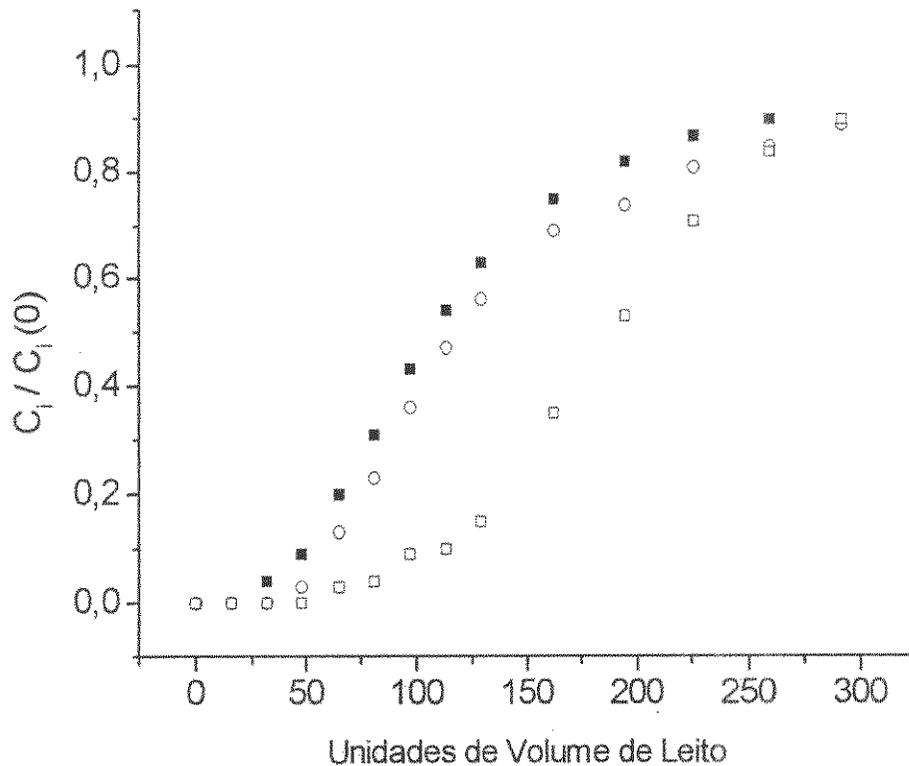
Legenda:

(■) – Ruptura do zinco -  $C_2/C_2(0)$

(○) – Ruptura do cobre -  $C_3/C_3(0)$

Figura 4.13: Curvas de ruptura dos íons de Zn e Cu na mistura (0,1/2,1/2)

Esta Figura 4.13, última das curvas dos experimentos binários, evidencia a afinidade maior do adsorvente pelos íons de cobre também frente aos íons de zinco. Neste caso o rompimento da curva dos íons de zinco da Figura 4.13, apresentou-se em um volume significativamente menor, do que o observado pelos íons de níquel na Figura 4.12. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato dos íons de cobre, em misturas binárias, terem competido mais, antes da ruptura, com os íons de zinco por sítios ativos, do que com os íons de níquel.

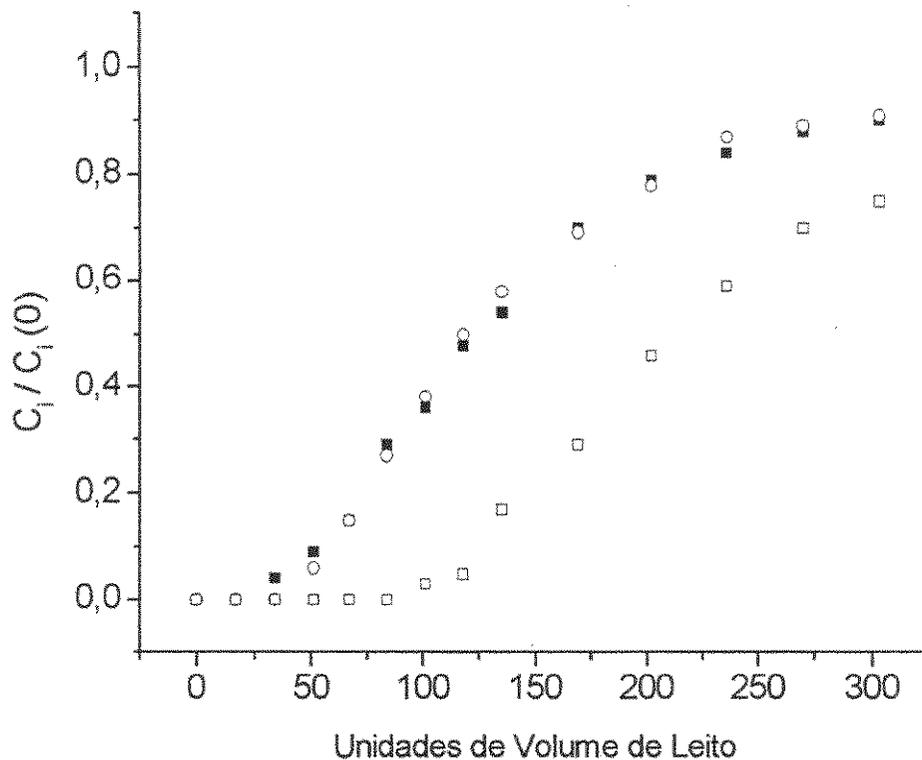


Legenda:

(■) – Ruptura Ni -  $C_1/C_1(0)$       (○) – Ruptura Zn -  $C_2/C_2(0)$       (□) – Ruptura Cu -  $C_3/C_3(0)$

Figura 4.14: Curvas de ruptura dos íons de Ni, Zn e Cu na mistura (2/3, 1/6, 1/6)

Nesta Figura 4.14, torna-se evidente a preferência do adsorvente pelos íons de cobre em misturas ternárias dado que estes estiveram em mesma fração que os íons de zinco neste ensaio. Também se observa uma expansão da área útil de remoção de cobre frente aos experimentos binários. Essa constatação pode ser justificada tanto pelo fato de haver menor quantidade de cobre em solução em comparação aos ensaios anteriores, quanto pela influência da mistura ternária no processo de adsorção.

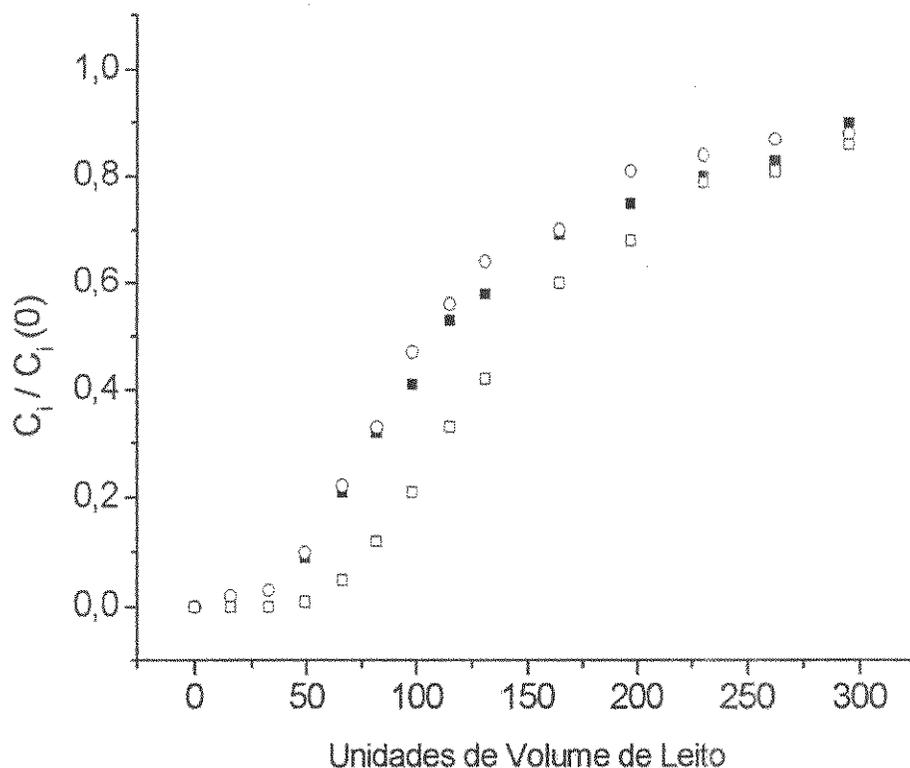


Legenda:

(■) – Ruptura Ni -  $C_1/C_1(0)$       (o) – Ruptura Zn -  $C_2/C_2(0)$       (□) – Ruptura Cu -  $C_3/C_3(0)$

Figura 4.15: Curvas de ruptura dos íons de Ni, Zn e Cu na mistura (1/6,2/3,1/6)

A Figura 4.15 vista de forma comparativa com a Figura 4.14 evidencia que um aumento da fração de íons de zinco favoreceu a remoção de íons de cobre com pouca mudança significativa na curva dos íons de zinco que tendeu a se aproximar mais da curva dos íons de níquel. Esta constatação sugere que um aumento da concentração de zinco favorece a adsorção de cobre e, portanto, os íons de zinco estão cooperando na remoção dos íons de cobre.

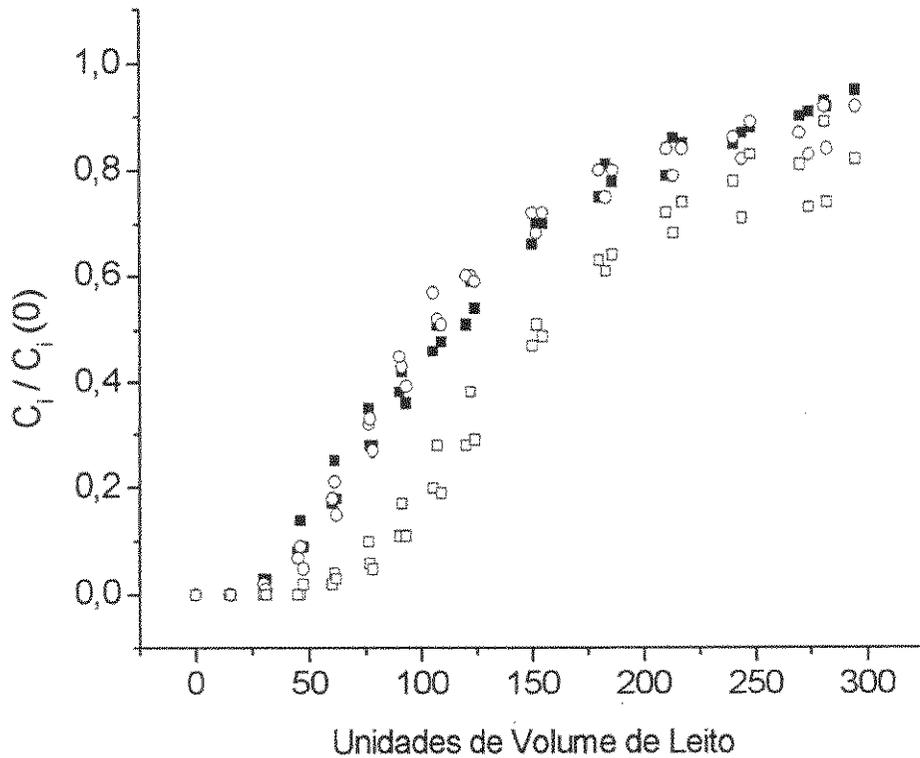


Legenda:

(●) – Ruptura Ni -  $C_1/C_1(0)$       (○) – Ruptura Zn -  $C_2/C_2(0)$       (□) – Ruptura Cu -  $C_3/C_3(0)$

Figura 4.16: Curvas de ruptura dos íons de Ni, Zn e Cu na mistura (1/6,1/6,2/3)

A Figura 4.16, por sua vez, evidencia o desfavorecimento da remoção dos três elementos com o aumento da fração de íons de cobre na mistura. Este comportamento era esperado dado que um aumento de disponibilidade dos íons com quem o adsorvente possui maior afinidade leva a uma redução da disponibilidade de sítios ativos para os dois outros tipos de íons.



Legenda:

(■) – Ruptura Ni -  $C_1/C_1(0)$       (o) – Ruptura Zn -  $C_2/C_2(0)$       (□) – Ruptura Cu -  $C_3/C_3(0)$

Figura 4.17: Curvas de ruptura dos íons de Ni, Zn e Cu na mistura (1/3,1/3,1/3)

A Figura 4.17 prova que, em quantidades equivalentes, os íons de níquel e os íons de zinco têm comportamento muito próximo entre si, se diferenciando substancialmente dos íons de cobre, que tiveram um comportamento intermediário daquele observado nas outras condições de mistura de metais estudadas.

Esta mesma figura também indicou que os íons de cobre foram aqueles que mais variaram de um experimento ao outro dado que as replicatas no ponto central destes íons foram as que maiores variações apresentaram em especial na região de saturação.

### 4.2.3. Quantidades de remoção ( $Q$ e $Q_U$ ), ZTM e as respectivas análises de efeitos

Nesta seção serão apresentadas as quantidades de remoção total e útil das misturas de metais, assim como as ZTM's destas e, com estes dados serão apresentados os efeitos das frações dos metais nestas quantidades de remoção e na ZTM.

A seguir será feita uma análise detalhada das quantidades de remoção útil e total dos metais individuais em cada condição de mistura.

Os resultados das quantidades de remoção das misturas e da ZTM estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Respostas de  $Q$ ,  $Q_U$  e ZTM para o Planejamento de Mistura

Ensaio	$C_1(0)$ (ppm)	$C_2(0)$ (ppm)	$C_3(0)$ (ppm)	$Q_U$ (mg/g)	$Q$ (mg/g)	ZTM (cm)
1	90	0	0	1,34	4,77	8,55
2	0	89,3	0	1,94	6,04	8,04
3	0	0	89,4	2,74	6,85	7,11
4	46,5*	44,8*	0	1,26	5,84	9,33
5	46,1*	0	46,6*	2,36	6,65	7,67
6	0	48,5*	41,5*	2,14	6,74	8,12
7	62*	17,6*	14*	1,50	5,91	8,86
8	15	55,8*	14*	2,03	6,38	8,10
9	14*	15,9*	57*	2,27	6,83	7,94
10	30,5	28,5*	28,2*	1,94	6,77	8,47
11	29	30,5	28*	2,18	6,95	8,16
12	30	27,3*	29*	2,16	6,68	8,03

\* Os valores das concentrações iniciais se desviaram dos previamente definidos em função da dificuldade de se obter os valores precisos experimentalmente. Esses desvios foram considerados como parte dos erros aleatórios incontroláveis.

Com o auxílio do programa computacional *Statistica for Windows*®, foram determinados os efeitos até a interação ternária para um intervalo de 95% de confiança. Este intervalo garante que 95% dos resultados podem ser explicados estatisticamente pelos efeitos calculados. Os 5% restantes são componentes do erro puro que foi definido como parâmetro de determinação dos efeitos significativos e foi determinado com base na triplicata do ponto central. Este método foi adotado por ser o mais recomendado para análises estatísticas de modelagem empírica (NETO et al., 2001). Os efeitos padronizados das capacidades de remoção e da ZTM estão apresentados nas Figuras de 4.18 a 4.20.

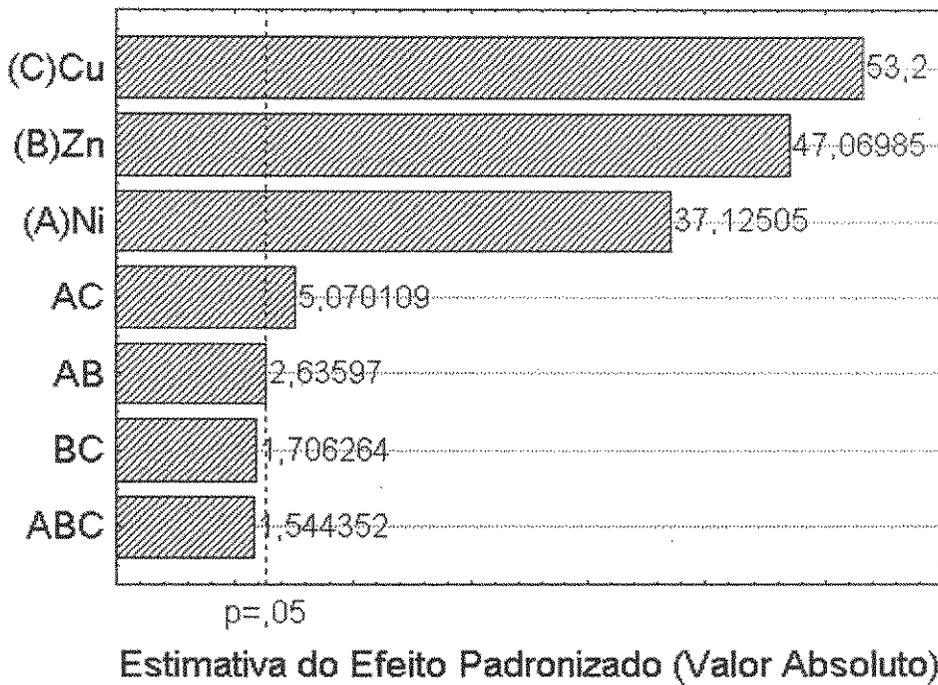


Figura 4.18: Efeitos das frações de mistura dos íons metálicos sobre Q

Conforme esperado, a fração de íons de cobre apresentou-se como o fator de maior efeito sobre a quantidade de remoção total da mistura de metais, seguida pelos íons de zinco e níquel. Os efeitos de interação binária dos íons de níquel com os de cobre e dos íons de níquel com os de zinco, também foram

significativos, evidenciando a análise feita das curvas de ruptura dos íons de cobre em mistura da Figura 4.10. Os demais efeitos de interação foram considerados sem significância estatística, visto que se apresentaram abaixo dos 5% de tolerância no teste  $p$  (BROWNLEE, 1960). Todos os efeitos significativos apresentaram valores positivos, o que significa que maiores valores daqueles fatores resultam em maiores valores da variável de resposta analisada, no caso quantidade total de remoção.

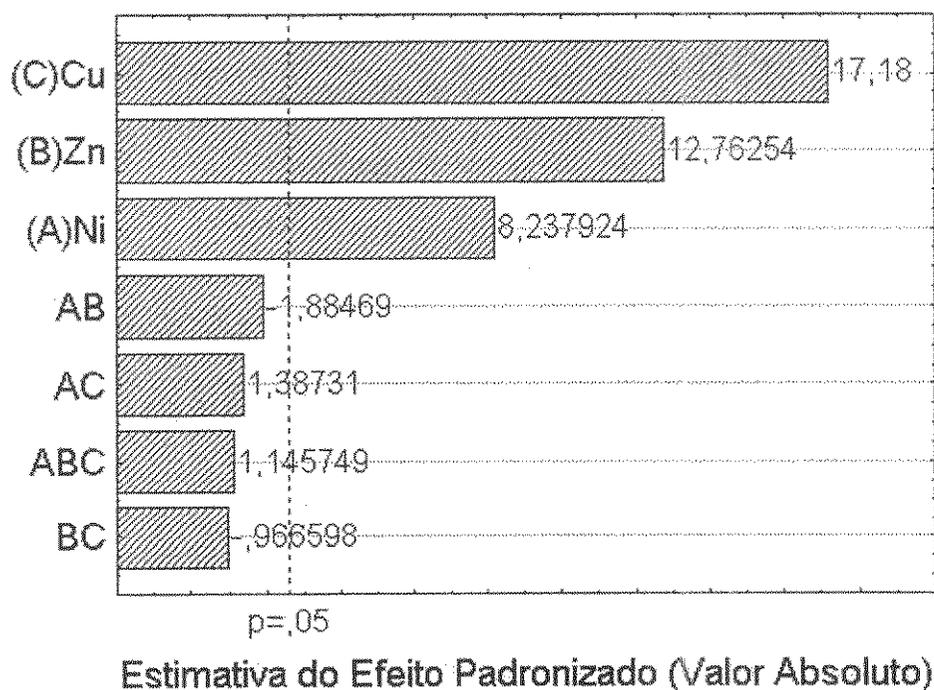


Figura 4.19: Efeitos das frações de mistura dos íons metálicos sobre  $Q_U$

No caso da quantidade útil de remoção da mistura, não se observou nenhum efeito de interação no intervalo de confiança considerado e, a ordem de significância dos efeitos dos fatores na variável de resposta foi exatamente a mesma da observada na quantidade total de remoção.

Isto evidenciou um fenômeno esperado pelo processo, ou seja, quando a argila bentonítica iniciou a saturação, os efeitos de competitividade tenderam a crescer, se tornando significativos em razão da decrescente disponibilidade de

superfície isto é, sítios ativos para a adsorção dada a quantidade constante de íons metálicos na mistura eluída no processo contínuo.

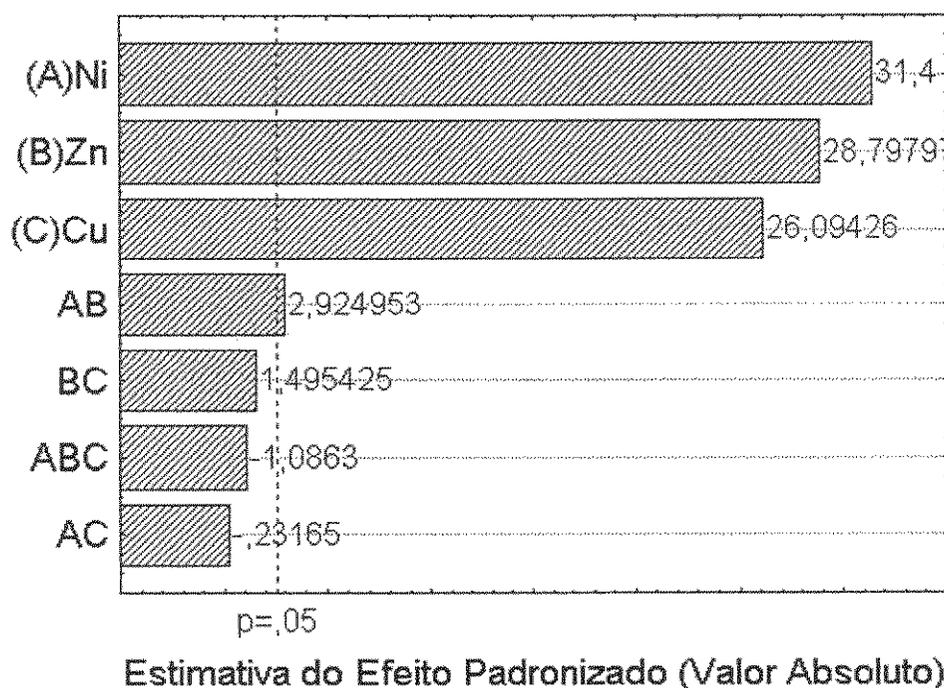


Figura 4.20: Efeitos das frações de mistura dos íons metálicos sobre a ZTM

O maior efeito sobre a ZTM foi a fração de íons de níquel, seguida pela de zinco e por último a de cobre. A fração de interação de íons de níquel com os de zinco, também gerou um efeito significativo, evidenciando uma competitividade dos íons de níquel, com os de zinco na difusão dos íons metálicos dissolvidos, na transferência de massa em direção à superfície do adsorvente.

Não foi observado efeito de interação ternária estatisticamente significativa. Portanto, os três componentes da mistura em conjunto possuíram baixa competitividade e sinergia, no que se diz respeito à resistência à transferência de massa. Eles influenciaram o processo de modo isolado ou em interação apenas entre os íons de níquel com os de zinco. Os íons de cobre em misturas binárias ou ternárias parecem ter levado as misturas para uma condição

experimental tal que seus efeitos sobre a resistência à transferência de massa não foram observados.

A Tabela 4.4 apresenta os dados das quantidades de remoção para cada metal nos diversos experimentos de mistura efetuados.

Tabela 4.4: Quantidade útil e total de remoção dos íons individualmente nas condições de mistura

Ensaio	Frações das misturas			Níquel		Zinco		Cobre	
	Ni	Zn	Cu	$Q_U$ (mg/g)	$Q$ (mg/g)	$Q_U$ (mg/g)	$Q$ (mg/g)	$Q_U$ (mg/g)	$Q$ (mg/g)
1	1	0	0	1,34	4,77	-	-	-	-
2	0	1	0	-	-	1,94	6,04	-	-
3	0	0	1	-	-	-	-	2,74	6,85
4	½	½	0	0,54	2,72	0,86	3,12	-	-
5	½	0	½	0,93	2,79	-	-	1,62	3,87
6	0	½	½	-	-	0,65	3,18	1,49	3,59
7	2/3	1/6	1/6	0,99	3,55	0,29	1,15	0,65	1,22
8	1/6	2/3	1/6	0,27	1,03	1,32	3,90	0,81	1,46
9	1/6	1/6	2/3	0,30	1,00	0,29	1,05	1,91	4,75
10	1/3	1/3	1/3	0,52	2,06	0,56	2,07	0,97	2,64
11	1/3	1/3	1/3	0,59	2,16	0,64	2,09	1,11	2,63
12	1/3	1/3	1/3	0,53	1,94	0,60	1,74	1,10	2,42

Essa tabela evidenciou a influência da fração de cada elemento na remoção total e útil de um elemento em particular. Observou-se claramente que para os três metais estudados as melhores condições de remoção útil e total foram aquelas em que existia maior fração do elemento em questão (para o níquel o ensaio 1 para o zinco o ensaio 2 e para o cobre o ensaio 3).

Em condições de misturas binárias observou-se uma maior quantidade de remoção útil dos íons de níquel em mistura com os íons de cobre do que com os íons de zinco, porém não se observou mudança significativa da remoção total. Este fenômeno sugere uma maior competitividade dos íons de níquel com os íons

de zinco antes da ruptura do leite comparada com a mesma condição dos íons de cobre.

Analisando as quantidades de remoção dos íons de zinco nas condições de misturas binárias, observou-se uma redução na quantidade de remoção útil em presença dos íons de cobre e nenhuma mudança significativa da remoção total. Portanto, os íons de zinco e de cobre também tenderam a ter uma grande competitividade antes da ruptura do leite.

Finalmente, se forem comparadas as remoções dos íons cobre, observou-se que as quantidades de remoção útil e total destes, em misturas binárias, são menores com os íons de zinco, comprovando a maior competitividade dos íons de cobre com os íons de zinco, do que com os íons de níquel nas misturas binárias complementando a análise comparativa efetuada entre as curvas de ruptura da Figura 4.12 com as curvas da Figura 4.13 em que foi constatada uma maior competitividade entre os íons de níquel com os íons de zinco do que com os íons de cobre.

Em condições de mistura ternária os íons de níquel não sofreram alterações tanto na remoção útil, quanto na total, tendo sido a remoção útil e total maiores apenas com o aumento da concentração (o ponto central foi o que favoreceu maiores valores para as quantidades de remoção destes íons). Portanto, no caso do níquel, se pode afirmar que a influência dos dois metais reduz sua remoção na mesma proporção não se observando uma competitividade mais pronunciada de nenhum dos outros.

As quantidades de remoção dos íons de zinco também apresentaram o mesmo comportamento e, portanto também este metal, em condições de mistura ternária, não sofreram influência mais significativa de nenhum dos outros metais.

Já no que se diz às quantidades de remoção dos íons de cobre, ou aumento tanto da quantidade de remoção útil quanto da total na presença de maiores concentrações de íons de zinco comprovou a análise feita nas curvas de ruptura de misturas ternárias da Figura 4.14 e da Figura 4.15 que em misturas ternárias os íons de zinco tenderam a cooperar com os íons de cobre favorecendo a remoção deste ao longo do processo.

#### 4.2.4. Modelagem da Quantidade Total de Remoção (Q)

Com o uso do programa computacional *Statistica for Windows*<sup>®</sup>, uma análise de variância foi efetuada para os modelos: linear, quadrático e cúbico especial, considerando um intervalo de 95% de confiança. Uma análise do  $R^2$  indicou que o modelo cúbico especial apresenta um ajuste mais significativo conforme mostrado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Ajuste dos modelos a Q no planejamento de Mistura

Modelo	$R^2$	$R^2$ ajustado
Linear	0,676807	0,604986
Quadrático	0,970477	0,945874
Cúbico Especial	0,980011	0,956025

O  $R^2$  ajustado possui uma vantagem quanto ao  $R^2$  padrão. Enquanto o  $R^2$  padrão fixa o denominador da razão entre a soma dos quadrados da regressão pela soma total dos quadrados, o  $R^2$  ajustado considera o número de fatores usados na regressão. Dessa forma, enquanto no  $R^2$  padrão só aumenta com o aumento da complexidade do modelo, o ajustado consegue detectar falha no ajuste de um modelo mais complexo. Portanto, o  $R^2$  ajustado é o mais indicado para a análise desejada, já que se está comparando modelos de níveis de complexidade diferentes. De qualquer forma, em ambos os casos, o modelo cúbico especial foi o modelo mais adequado.

Os parâmetros de ajuste do modelo preditivo pela ANOVA para a quantidade total de remoção do modelo cúbico especial estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: ANOVA para o modelo cúbico especial ajustado a Q

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{CALC}$	$F_{TAB}$
Regressão	4,317016	6	0,719503	40,85722	4,95
Resíduos	0,088051	5	0,017610		
-Falta de ajuste	0,047784	3	0,015928	0,79113	19,16
-Erro puro	0,040267	2	0,020133		

Os resultados desta tabela evidenciaram que não só o modelo foi altamente preditivo com um fator de  $F$  cerca de 8,25 vezes maior do que o tabelado para a regressão, como também que ele foi significativo, já que não apresentou nenhuma falta de ajuste ( $F_{CALC}$  foi menor do que  $F_{TAB}$  comprovando a hipótese nula para este segundo caso).

Uma análise mais detalhada dos resíduos é capaz de evidenciar se há algum tipo de comportamento fora da distribuição normal. A Figura 4.21 apresenta a distribuição dos resíduos puros, em conjunto com o histograma dos resíduos para o modelo cúbico especial ajustado.

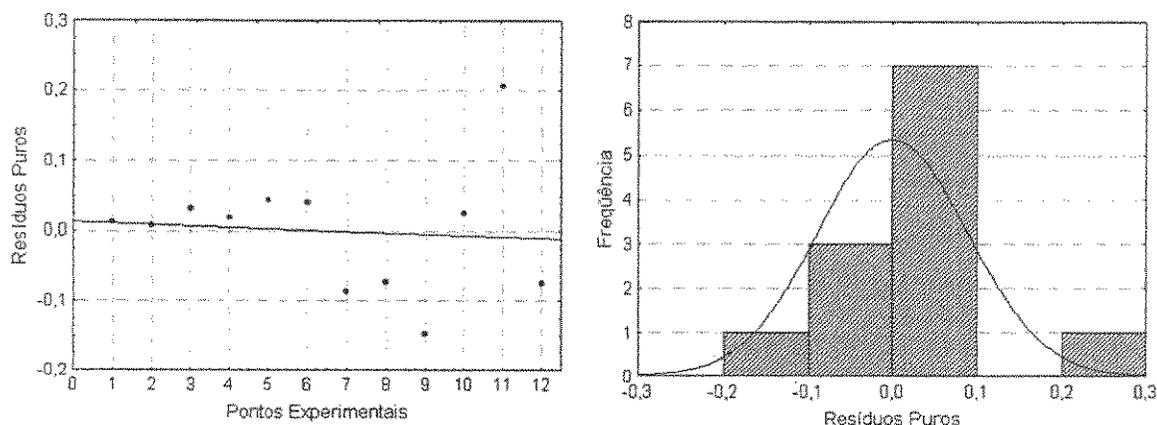


Figura 4.21: Distribuição e histograma dos resíduos do modelo Cúbico Especial

Verificou-se que tanto a distribuição, quanto o histograma dos resíduos apresentaram um desvio da normalidade.

Pela configuração da distribuição dos resíduos na forma de uma tendência para um aumento contínuo, recomenda-se aplicar o logaritmo neperiano ou a raiz quadrada na variável de resposta, cujo resultado encontra-se na Figura 4.22 e na Figura 4.23. A primeira apresenta para ambos os modelos, de forma comparativa, a distribuição dos resíduos, enquanto a segunda apresenta o histograma destes resíduos.

Observou-se que, para ambas as aplicações, a distribuição dos resíduos sofreu uma significativa aproximação do comportamento de homoscedasticidade, dado que a variância dos erros tendeu a uma constante, reduzindo significativamente o efeito de aumento contínuo de seu valor observado com a variável  $Q$ , analisada anteriormente. A distribuição de histograma por sua vez, não foi capaz de evidenciar mudança significativa entre as duas aplicações para se poder justificar a escolha dentre uma das duas.

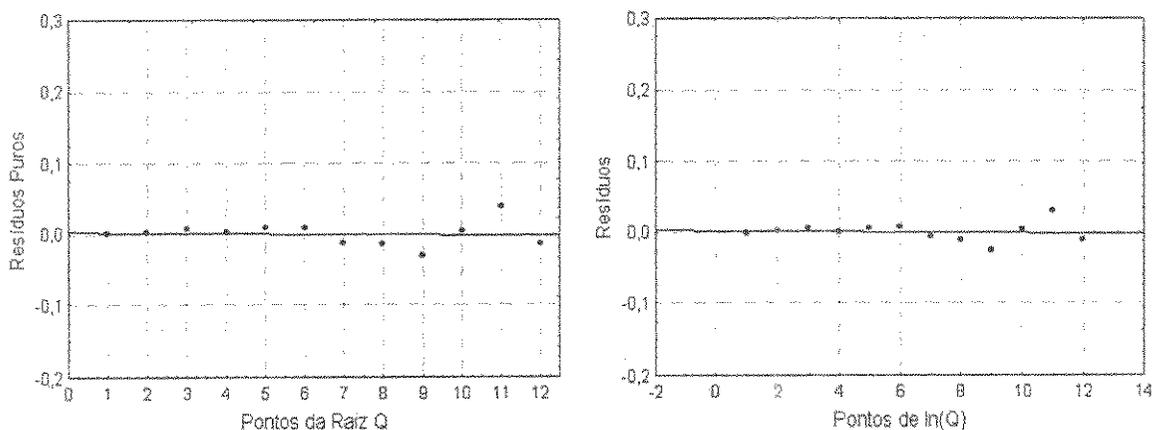


Figura 4.22: Resíduos do modelo cúbico especial

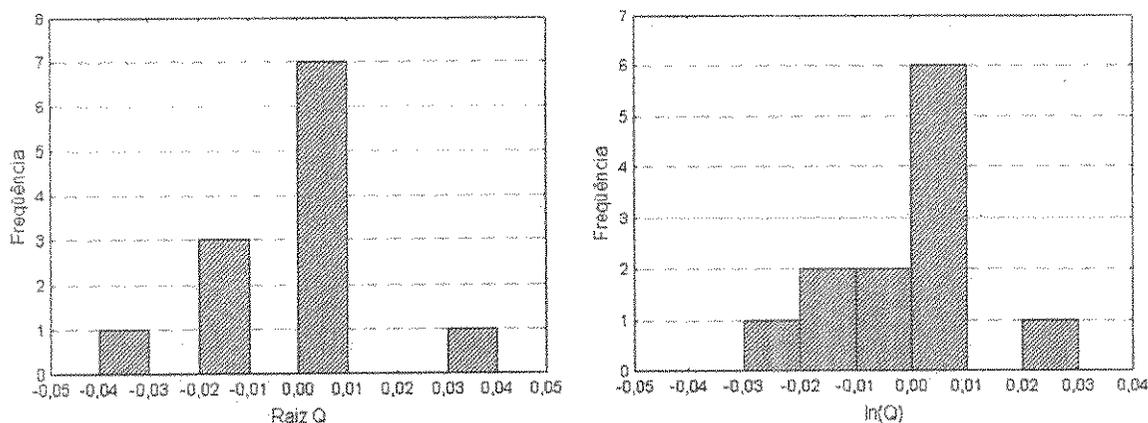


Figura 4.23: Histograma dos resíduos do modelo cúbico especial

Portanto, para a escolha entre a transformação de raiz quadrada e logaritmo, foi efetuada uma ANOVA de ambas, cujos resultados estão nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4.7: ANOVA para o modelo cúbico especial ajustado a  $\sqrt{Q}$

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{CALC}$	$F_{TAB}$
Regressão	0,183727	6	0,030621	46,87448	4,95
Resíduos	0,003266	5	0,000653		
-Falta de ajuste	0,001789	3	0,000596		
-Erro puro	0,001477	2	0,000739		

Tabela 4.8: ANOVA para o modelo cúbico especial ajustado a  $\ln(Q)$

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{CALC}$	$F_{TAB}$
Regressão	0,125916	6	0,020986	53,15048	4,95
Resíduos	0,001974	5	0,000395		
-Falta de ajuste	0,001107	3	0,000369	0,85136	19,16
-Erro puro	0,000867	2	0,000434		

Houve uma leve melhora na predição usando o logaritmo no ajuste do modelo cúbico à quantidade total de remoção.  $F_{CALC}$  foi cerca de 11 vezes superior ao tabelado usando o logaritmo, já usando a raiz quadrada foi cerca de 9,5 vezes superior, sem avanços na falta de ajuste que permaneceu praticamente inalterada.

Os valores de cada um dos fatores codificados com seu respectivo erro estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Fatores codificados do modelo cúbico especial ajustado a  $\ln(Q)$

Coef.	Valor	Erro Padrão	Coef	Valor	Erro Padrão
$b_1$	1,562711	0,019191	$b_{13}$	0,593790	0,096635
$b_2$	1,796956	0,019191	$b_{23}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_3$	1,918141	0,019191	$b_{123}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_{12}$	0,335256	0,096635			

A Equação 4.1 apresenta o modelo proposto com base nestes resultados.

$$\ln(Q) = b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{12} \cdot X_1 X_2 + b_{13} \cdot X_1 X_3 + b_{23} \cdot X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 + \xi \tag{4.1}$$

Os valores de  $X_i$  estão relacionados com a concentração de íons metálicos segundo a Equação 4.2.

$$X_i = \frac{[componente_i]}{[total]} \quad (4.2)$$

É importante notar, que os coeficientes de interação terciária assim como um dos coeficientes de interação binária, não apresentaram significância a 95% de confiança. Sendo assim, os parâmetros ajustados foram baseados no modelo cúbico especial, no entanto o modelo resultante acabou sendo o modelo quadrático.

Eliminando os coeficientes inexpressivos da Equação 4.1 e usando a relação dada pela Equação 4.2 chegou-se à Equação 4.3.

$$\ln(Q) = \frac{b_1 \cdot C_1}{90} + \frac{b_2 \cdot C_2}{90} + \frac{b_3 \cdot C_3}{90} + b_{12} \cdot \frac{C_1 C_2}{90^2} + b_{13} \cdot \frac{C_1 C_3}{90^2} + \xi \quad (4.3)$$

Efetuada os respectivos cálculos, foi possível chegar à forma final do modelo quadrático aplicado ao logaritmo da resposta conforme Equação 4.4 em conjunto com o respectivo erro de cada coeficiente.

$$\begin{aligned} \ln(Q) = & \frac{0,01736 \cdot C_1}{(\pm 0,00021)} + \frac{0,01997 \cdot C_2}{(\pm 0,00021)} + \frac{0,02131 \cdot C_3}{(\pm 0,00021)} + \frac{4,14 \cdot 10^{-5} C_1 \cdot C_2}{(\pm 1,19 \cdot 10^{-5})} + \frac{7,33 \cdot 10^{-5} C_1 \cdot C_3}{(\pm 1,19 \cdot 10^{-5})} \\ & + \frac{7,33 \cdot 10^{-5} C_1 \cdot C_3}{(\pm 1,19 \cdot 10^{-5})} + \xi \end{aligned} \quad (4.4)$$

### 4.2.5. Modelagem da Quantidade Útil de Remoção ( $Q_U$ )

Da mesma forma feita com a quantidade total de remoção, foram efetuados os cálculos dos modelos linear, quadrático e cúbico especial, com a quantidade útil de remoção ( $Q_U$ ). Ela representa a quantidade de remoção antes da ruptura do leito, em outras palavras, antes da solução de saída do leito atingir 5% da concentração inicial.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados observados para os três modelos analisados no *Statistica for Windows*®.

Para este caso, no entanto, nem mesmo o modelo cúbico especial apresentou-se com ajuste satisfatório (próximo da unidade).

Tabela 4.10: Ajuste de modelos a  $Q_U$  no planejamento de Mistura

Modelo	$R^2$	$R^2$ ajustado
Linear	0,825693	0,786959
Quadrático	0,913713	0,841806
Cúbico Especial	0,932911	0,852405

Houve fortes evidências que efeitos de competitividade determinaram o ponto de ruptura do leito, dado que este foi o fator de influência no valor da quantidade útil de remoção, que por sua vez não conseguiu um ajuste tão significativo com o modelo cúbico especial, quanto foi possível para a quantidade de remoção total.

Cornell (1990) sugere o uso do modelo quártico especial no caso de planejamentos de mistura simplex-centróide com três pontos interiores adicionais igualmente espaçados. Esse tipo de planejamento possui uma distribuição mais uniforme de misturas. Considerando que cada componente é estudado em seis níveis de frações, o uso do modelo quártico especial pode ser usado e está apresentado na Equação 4.5.

$$y = b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{12} \cdot X_1 X_2 + b_{13} \cdot X_1 X_3 + b_{23} \cdot X_2 X_3 + b_{1123} X_1^2 X_2 X_3 + b_{1223} X_1 X_2^2 X_3 + b_{1233} X_1 X_2 X_3^2 + \xi \quad (4.5)$$

Este modelo é especialmente recomendado para detecção de curvaturas na superfície interior do triângulo que não podem ser identificadas usando o modelo cúbico especial. Assim, a aplicação do modelo quártico especial ofereceu um caminho para se obter um modelo capaz de representar os efeitos envolvidos na competitividade dos metais, durante a etapa de remoção útil de metais em misturas e leito fixo.

Entretanto, o programa *Statistica for Windows*® não efetua esse tipo de ajuste e, duas alternativas foram encontradas para se buscar um ajuste quártico especial: efetuar os cálculos manualmente ou buscar outro programa capaz de modelar até o nível quártico especial.

Foi constatado que o programa *Minitab14*® permite modelagem computacional até o modelo quártico.

Considerando que, na análise da quantidade total de remoção a aplicação da raiz quadrada, ou do logaritmo, na variável de resposta, minimizou efeitos prejudiciais à modelagem, foi efetuada a modelagem neste programa a partir da variável de resposta  $Q_U$  e das duas transformações:  $\sqrt{Q_U}$  e  $\ln(Q_U)$ .

A Tabela 4.11 apresenta os valores de  $R^2$  obtidos.

Tabela 4.11: Ajuste do modelo quártico em  $Q_U$ ,  $\sqrt{Q_U}$  e  $\ln(Q_U)$

Modelo	$R^2$	$R^2$ ajustado
Quártico Especial ( $Q_U$ )	0,9748	0,9076
Quártico Especial ( $\sqrt{Q_U}$ )	0,9777	0,9182
Quártico Especial ( $\ln(Q_U)$ )	0,9809	0,9299

Os três modelos apresentaram ajustes próximos entre si. Para se avaliar dentre eles qual possuiu uma representatividade mais significativa de ajuste aos dados, uma análise dos resíduos foi realizada de forma similar à efetuada anteriormente cujos resultados estão apresentados nas figuras 4.24 e 4.25.

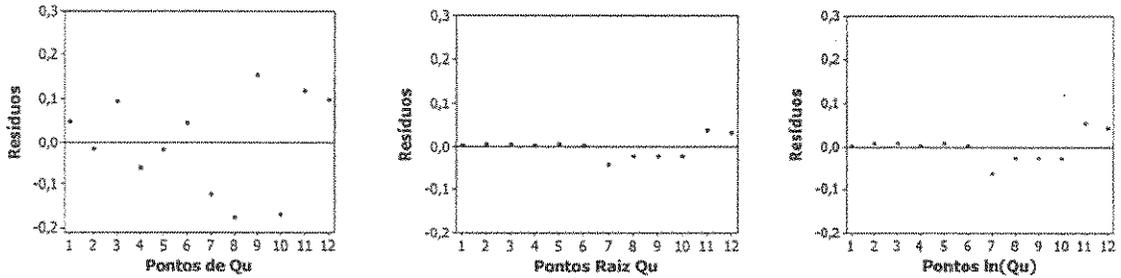


Figura 4.24: Resíduos do modelo quártico especial

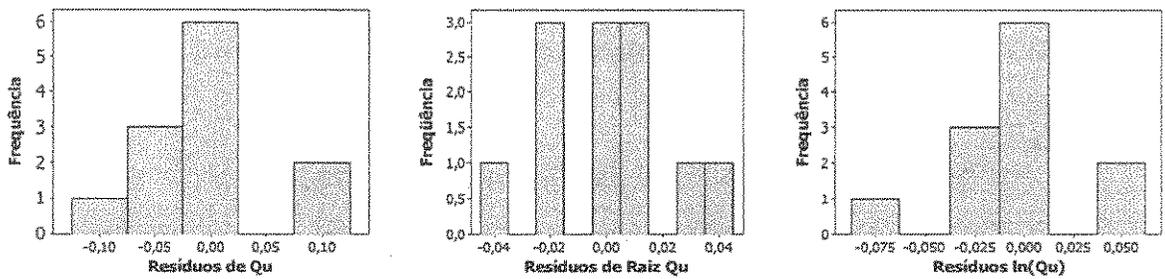


Figura 4.25: Histograma dos resíduos do modelo quártico especial

Esse modelo, se comparado com o cúbico especial, possuiu dois graus de liberdade a mais na regressão, o que evidenciou a capacidade de prever curvaturas no interior do triângulo, o que não acontecia no modelo anterior. Por outro lado, o grau de liberdade dos resíduos foi reduzido de 5 a 3, o que pode ter dificultado a obtenção de resíduos aleatórios na distribuição normal. Portanto, uma análise do resíduo foi fundamental, neste caso, para assegurar distribuição normal nestes resíduos, apesar da perda de dois graus de liberdade. Tanto o histograma quanto a distribuição dos resíduos evidenciaram que a normalidade não foi prejudicada na modelagem e que, portanto, esse modelo apesar da perda de graus de liberdade possuiu um ajuste adequado.

Então, foram calculados os parâmetros de ajuste do modelo escolhido pela ANOVA para o fator de resposta nas três configurações analisadas conforme Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14.

Tabela 4.12: ANOVA para o modelo quártico especial ajustado a  $Q_U$

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{CALC}$	$F_{TAB}$
Regressão	2,00969	8	0,25121	16,60	8,85
Resíduos	0,04541	3	0,01514		
-Falta de ajuste	0,01421	1	0,01421	0,91	18,51
-Erro puro	0,03120	2	0,01560		

Tabela 4.13: ANOVA para o modelo quártico especial ajustado a  $\sqrt{Q_U}$

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{CALC}$	$F_{TAB}$
Regressão	0,270749	8	0,033844	16,43	8,85
Resíduos	0,006181	3	0,002060		
-Falta de ajuste	0,001865	1	0,001865	0,86	18,51
-Erro puro	0,004316	2	0,002158		

Tabela 4.14: ANOVA para o modelo quártico especial ajustado a  $\ln(Q_U)$

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{CALC}$	$F_{TAB}$
Regressão	0,599583	8	0,074948	19,24	8,85
Resíduos	0,011683	3	0,003894		
-Falta de ajuste	0,002817	1	0,002817	0,64	18,51
-Erro puro	0,008867	2	0,004433		

Os resultados apontaram para um ajuste mais adequado dado pela transformada de  $\ln(Q_U)$ , já que ao mesmo tempo em que o fator  $F_{CALC}$  da regressão aumentou, não houve aumento na falta de ajuste, mantendo válida a hipótese nula neste último caso.

É importante ressaltar, no entanto, que ainda assim,  $F_{CALC}$  foi apenas 2,17 vezes o tabelado, o que corresponde a uma predição mais qualitativa do que

quantitativa. Em outras palavras, com o modelo proposto seria possível prever a tendência do comportamento da curva, mas não valores muito precisos de  $Q_U$  na superfície de resposta.

Esse resultado evidenciou que antes da ruptura os efeitos de competitividade e sinergia foram mais significativos e o número de pontos explorados na superfície triangular provavelmente deixou de cobrir pontos suficientes para a obtenção de um modelo que previsse com precisão a quantidade de remoção nesta etapa do processo.

Tendo isso em mente, o modelo que melhor se ajustou à quantidade útil de remoção pode ser escrito conforme a Equação 4.6.

$$\ln(Q) = b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{12} \cdot X_1 X_2 + b_{13} \cdot X_1 X_3 + b_{23} \cdot X_2 X_3 + b_{1123} X_1^2 X_2 X_3 + b_{1223} X_1 X_2^2 X_3 + b_{1233} X_1 X_2 X_3^2 + \xi \quad (4.6)$$

A Tabela 4.15 apresenta os valores codificados para cada um dos fatores do ajuste com seu respectivo erro.

Tabela 4.15: Fatores codificados do modelo quártico especial de  $\ln(Q_U)$

Coef.	Valor	Erro Padrão	Coef	Valor	Erro Padrão
$b_1$	0,286	0,062	$b_{23}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_2$	0,656	0,062	$b_{1123}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_3$	1,006	0,062	$b_{1223}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_{12}$	-0,997	0,305	$b_{1233}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_{13}$	Não significativo a 95% de confiança				

É possível notar que os fatores de interação de quarta ordem foram todos inexpressivos no intervalo de confiança considerado e que o único fator de interação significativo foi o de interação binária dos íons de níquel com os de zinco que se apresentou com influência negativa. A quantidade útil de remoção ainda

ficou com menor número de efeitos de interação se comparada com a quantidade de remoção total e, portanto, a constatação de que efeitos de interação eram maiores após a saturação observada na análise dos efeitos foi coerente. No entanto, antes da ruptura do leito, os íons de níquel competiram com os íons de zinco, prejudicando a remoção total de íons metálicos. Dessa forma, na etapa inicial do processo em que a adsorção removeu todos os íons metálicos da mistura presente, concentrações maiores de combinação de íons de níquel com íons de zinco tenderam a reduzir a remoção, situação exclusiva desta faixa do processo.

Efetuando os cálculos se chegou à forma final do modelo dada pela Equação 4.7 em conjunto com o respectivo erro de cada coeficiente.

$$\ln(Q_v) = \frac{0,00318 \cdot C_1}{(\pm 6,89 \cdot 10^{-4})^+} + \frac{0,007289 \cdot C_2}{(\pm 6,89 \cdot 10^{-4})^+} + \frac{0,01118 \cdot C_3}{(\pm 6,89 \cdot 10^{-4})^-} - \frac{12 \cdot 10^{-5} C_1 \cdot C_2}{(\pm 3,8 \cdot 10^{-5})} + \xi \quad (4.7)$$

Vale ressaltar aqui também que o modelo obtido foi um modelo quadrático dado que não apresentou coeficientes de interação de quarta ordem para classificá-lo como modelo quártico.

#### 4.2.6. Modelagem da ZTM

Seguindo o procedimento das análises anteriores, foram efetuados os cálculos dos modelos linear, quadrático e cúbico especial para a zona de transferência de massa (ZTM) que quantifica a resistência a transferência de massa do leito no processo de adsorção.

A Tabela 4.16 apresenta os resultados observados para os três modelos analisados no *Statistica for Windows*®. Era de se esperar que não fosse possível um ajuste nestes modelos, dado que a ZTM é função tanto da quantidade útil quanto da quantidade total de remoção de metais pesados.

Tabela 4.16: Ajuste de modelo à ZTM no planejamento de Mistura

Modelo	$R^2$	$R^2$ ajustado
Linear	0,642955	0,563611
Quadrático	0,869347	0,760469
Cúbico Especial	0,892511	0,763524

A Tabela 4.17 apresenta os resultados obtidos para o modelo quártico ajustado para ZTM,  $\ln(ZTM)$  e  $\sqrt{ZTM}$ .

Neste caso, o modelo quártico especial foi capaz de descrever os dados experimentais na mesma ordem de precisão que o modelo cúbico especial para os dados experimentais de quantidade útil de remoção. Uma análise dessa modelagem foi feita para averiguar se esse modelo pode ser considerado preditivo.

Tabela 4.17: Ajuste do modelo quártico especial à ZTM

Modelo	$R^2$	$R^2$ ajustado
Quártico Especial (ZTM)	0,9599	0,8528
Quártico Especial ( $\sqrt{ZTM}$ )	0,9023	0,8108
Quártico Especial ( $\ln(ZTM)$ )	0,9623	0,8618

Dentre os fatores de resposta ajustados, a ZTM e o  $\ln(ZTM)$  foram os fatores de resposta mais próximos de um ajuste. As Figuras 4.26 e 4.27 apresentam a distribuição e o histograma de resíduos respectivamente para cada um desses dois casos.

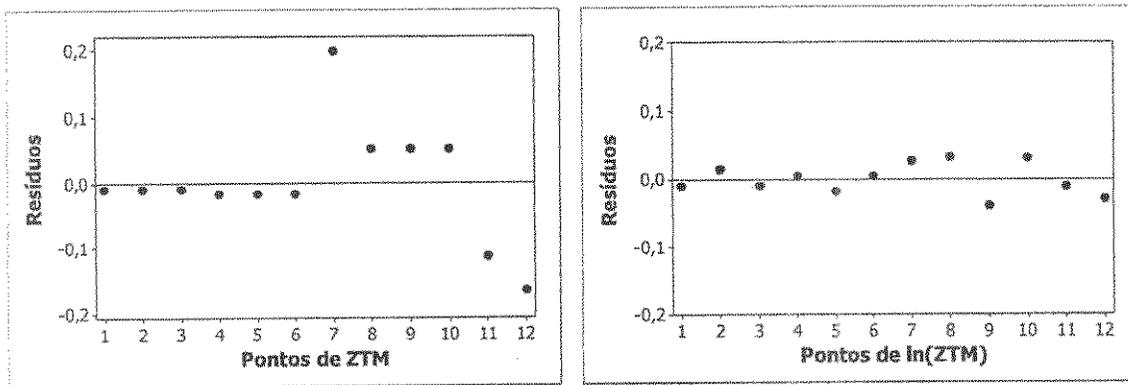


Figura 4.26: Resíduos do modelo quártico especial

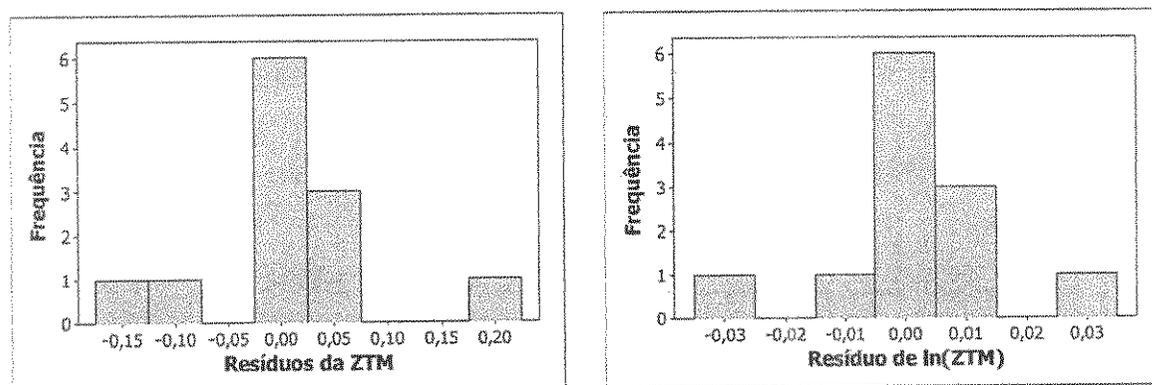


Figura 4.27: Histograma dos resíduos do modelo quártico especial

Com relação à curva normal dos resíduos no histograma, ambos os fatores apresentaram comportamentos muito semelhantes. Na distribuição dos resíduos a aplicação do logaritmo neperiano tornou os desvios mais próximos da homoscedasticidade, ou em outras palavras, tornou a variância mais constante.

Com isso foi possível dizer que a variável de resposta  $\ln(ZTM)$  forneceu o ajuste mais adequado dentre as três propostas. A Tabela 4.18 apresenta os valores de ajuste da ANOVA para o fator  $\ln(ZTM)$

Tabela 4.18: ANOVA para o modelo quártico especial ajustado a  $\ln(ZTM)$ 

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{CALC}$	$F_{TAB}$
Regressão	0,050655	8	0,006332		
Resíduos	0,005456	3	0,001819	9,57	8,85
Falta de ajuste	0,000295	1	0,000295		
Erro puro	0,001689	2	0,000844	0,35	18,51

A hipótese nula da falta de ajuste foi válida ou, em outras palavras, não houve falta de ajuste no modelo proposto. A capacidade de predição, por sua vez, não foi alta o suficiente, dado que  $F_{CALC}$  foi ligeiramente superior ao tabelado. Portanto, no caso da zona de transferência de massa, o modelo não foi capaz de descrever os dados quantitativamente. Foi possível obter uma tendência, mas recomenda-se um estudo mais aprofundado para essa variável para se garantir uma modelagem mais preditiva sob o ponto de vista estatístico.

A

Tabela 4.19 apresenta os valores codificados para cada um dos fatores do ajuste com seu respectivo erro. Considerando os parâmetros codificados significativos e aplicando o mesmo procedimento de modelagem da quantidade de remoção, obteve-se a forma final da modelagem para a ZTM apresentada pela Equação 4.8.

Tabela 4.19: Fatores codificados do modelo quártico especial de  $\ln(ZTM)$ 

Coef.	Valor	Erro Padrão	Coef	Valor	Erro Padrão
$b_1$	2,147	0,0256	$b_{23}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_2$	2,086	0,0256	$b_{1123}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_3$	1,962	0,0256	$b_{1223}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_{12}$	0,477	0,1257	$b_{1233}$	Não significativo a 95% de confiança	
$b_{13}$	Não significativo a 95% de confiança				

$$\ln(ZTM) = \frac{0,023856 \cdot C_1}{(\pm 2,84 \cdot 10^{-4})^+} + \frac{0,023178 \cdot C_2}{(\pm 2,84 \cdot 10^{-4})^+} + \frac{0,0218 \cdot C_3}{(\pm 2,84 \cdot 10^{-4})^+} + \frac{5,89 \cdot 10^{-5} \cdot C_1 \cdot C_2}{(\pm 1,55 \cdot 10^{-5})^2} + \xi \quad (4.8)$$

O modelo quártico foi capaz de descrever o comportamento da ZTM nas misturas de metais estudadas, mas em um nível de confiança não tão significativo quanto o obtido nas outras duas variáveis. Suspeita-se que essa variável sofreu maiores influências em função da composição de mistura que as outras duas variáveis. Pontos experimentais adicionais na superfície do triângulo de mistura poderiam melhorar os parâmetros do modelo de modo a descrever mais consistentemente as variações de ZTM em misturas.

#### 4.2.7 Superfícies de Resposta das Modelagens

O programa Minitab® ainda oferece a possibilidade de apresentar os gráficos das superfícies de resposta e curvas de nível com base na modelagem efetuada. Essas curvas são capazes de fornecer dados adicionais para uma análise do comportamento observado das misturas nas respectivas variáveis de resposta.

A Figura 4.28 apresenta a superfície de resposta em conjunto com a curva de nível para a quantidade total de remoção.

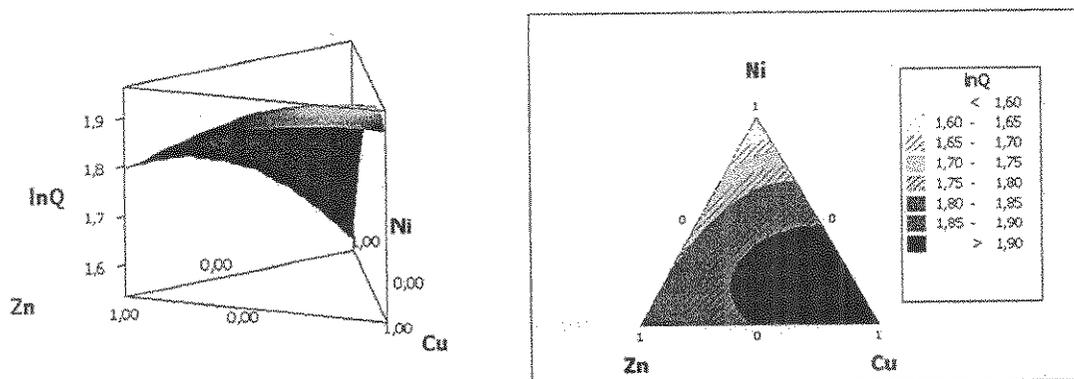


Figura 4.28: Superfície de tendência e curva de nível para  $\ln(Q)$ .

Os íons de cobre claramente apresentaram maior influência na remoção em condições de mistura. A concentração de íons de cobre influenciou

positivamente em um gradiente que cresceu de modo bastante acentuado até atingir um patamar cerca de  $\ln(Q)=1,90$  a partir do qual, continuou a subir mas não ultrapassou o valor de 1,95 para a formação de uma nova sub-divisão na escala. Portanto, a partir de  $Q = 6,69 \text{ mg/g}$  aumentos na concentração de íons de cobre apresentou uma tendência a não gerar grandes variações na quantidade de remoção total, evidenciando o comportamento não linear dessa mistura de íons metálicos sobre esta quantidade de remoção.

Outro aspecto que pôde ser observado é que altas concentrações de íons de níquel na mistura levaram a um decréscimo mais acentuado do que aquele observado pelas altas concentrações de íons de zinco na mistura. Tanto no caso dos íons de níquel quanto no caso dos de zinco, essas reduções foram reflexos de menores valores da quantidade de cobre na mistura, já que todos os metais proporcionaram uma influência positiva na quantidade de remoção total conforme foi analisado na seção 4.2.3. O fato as remoções terem apresentado patamares diferentes sugere a afinidade do adsorvente pelos íons zinco frente aos íons de níquel.

Abollino et al. (2003) estudou o efeito do pH na adsorção dos metais pesados usando montmorilonita. Ele obteve a ordem crescente para uma condição de  $\text{pH} \leq 3,5$ :  $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \leq \text{Mn}^{2+} = \text{Cr}^{3+} = \text{Ni}^{2+}$ . Vengris et al. (2001), por sua vez, estudou uma argila de composição mista (50-55% de illita, 30-35% de montmorilonita e 10-15% de clorita) modificada quimicamente e calcinada para analisar a remoção de Ni, Zn e Cu. Este estudo apresentou a seguinte ordem de afinidade para as soluções monocomponentes:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$ .

Contrariamente ao estudo de Abollino et al. (2003) o adsorvente em estudo apresentou em termos de quantidade de remoção total, a ordem de afinidade  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ . Isto pode ter ocorrido devido ao pH usado (5,0) ter sido maior do que o pH usado por Abollino et al. (2003).

Comparando a ordem de afinidade de Vengris et al. (2001) com a ordem obtida pelo presente estudo em condições monocomponente, houve uma divergência entre os íons de níquel e de zinco. Pode-se dizer, portanto, que a

composição da argila bem como o tratamento ao qual ela foi submetida determinam a afinidade entre os íons de níquel e os de zinco.

A Figura 4.29 apresenta a superfície de resposta em conjunto com a curva de nível para a quantidade útil de remoção.

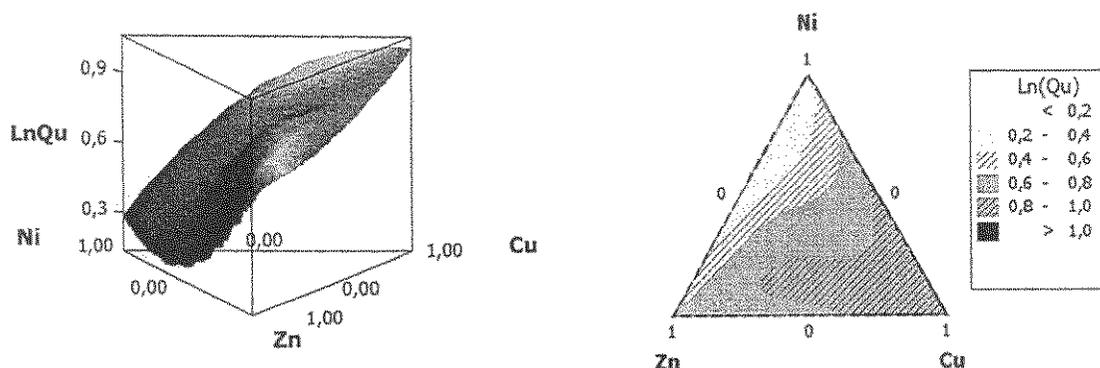


Figura 4.29: Superfície de tendência e curva de nível para  $\ln(Q_u)$

Nesta superfície de resposta, notou-se um ponto de mínimo local na superfície entre os íons de zinco e os de cobre, além de uma maior acentuação na curvatura interna da superfície do triângulo de mistura que deslocou a condição de maiores valores para a quantidade útil de remoção em direção à combinação binária de íons de zinco e cobre. Este ponto de mínimo evidenciou a competitividade dos íons de zinco com os de níquel, visto que a redução de qualquer um destes dois componentes nesta região levou a um aumento do fator de resposta. Na faixa de altas concentrações de íons de níquel, houve uma alta dependência da condição binária de íons de níquel e de zinco no sentido de causar o efeito contrário àquele observado na mistura binária de íons de zinco e de cobre. No caso, quanto maior a fração desses dois metais, menores foram os valores de quantidade útil de remoção. Este comportamento evidenciou novamente a competitividade destes dois tipos de íons na quantidade útil de remoção.

Foi possível concluir também, para a quantidade útil de remoção, que a ordem de afinidade do adsorvente pelos íons metálicos na mistura foi:  $Cu > Zn > Ni$ . Neste caso, também se observou alta competitividade de íons de níquel e zinco,

dado que um aumento gradativo de frações de Ni/Zn em conjunto levou a reduções na quantidade útil de remoção no processo.

Finalmente, a Figura 4.30 apresenta a superfície de resposta e as curvas de nível para a ZTM.

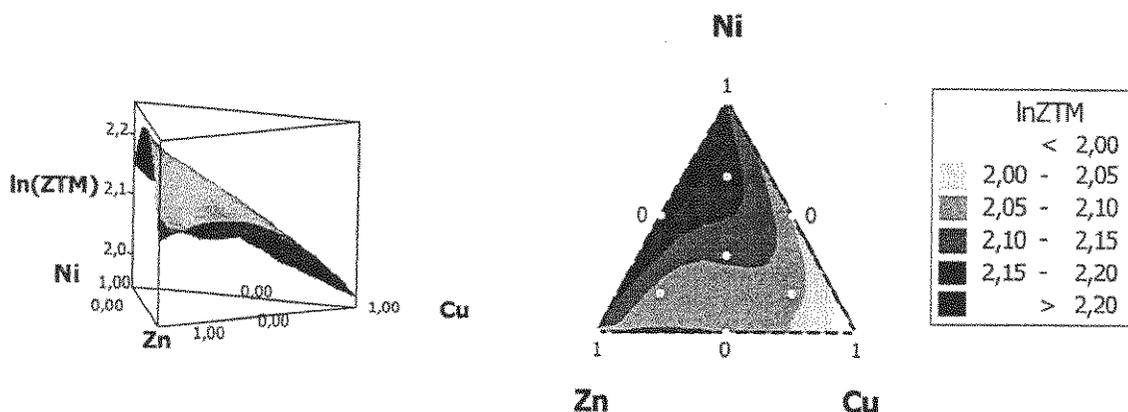


Figura 4.30: Superfície de tendência e curva de nível para  $\ln(ZTM)$

A resistência à transferência de massa foi mais alta para frações crescentes de mistura de íons de níquel e de zinco e minimizada em frações crescentes de concentração de íons de cobre. A curvatura em concentrações elevadas de íons de níquel não foi tão evidente na superfície triangular quanto a observada em concentrações elevadas de íons de cobre na quantidade útil de remoção. Isso foi uma indicação de que a afinidade dos íons de cobre era superior à resistência à transferência de massa resultante da presença dos íons de níquel. Os íons de zinco e de cobre conseguiram reduzir a resistência à transferência de massa quando em conjunto, o que foi evidenciado pelo ponto de mínimo local encontrado na direção de maior concentração de íons de zinco. Nos três vértices, observou-se um comportamento decrescente na superfície de resposta, evidenciando uma significativa redução de resistência à transferência de massa conforme a solução passou de mistura para a condição de monocomponente. Esta última constatação comprovou a competitividade dos diferentes íons metálicos no processo de difusão do seio da solução em direção à superfície do adsorvente.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

- A argila bentonítica de procedência de Pernambuco calcinada a 500°C apresentou maior estabilidade em sua estrutura morfoquímica, sendo mais adequada para utilização como adsorvente no processo de remoção de metais pesados em leito fixo;
- Através da caracterização do adsorvente, verificou-se a predominância de mesoporos e macroporos e que a calcinação expandiu os poros do adsorvente, assim como, liberou água de ligação da sua estrutura apesar de não provocar nenhuma outra alteração significativa na composição química do material;
- Tanto a vazão do processo, quanto o diâmetro de partícula da bentonita apresentaram grande influência na remoção das soluções monocomponente estudadas e a vazão de 5 mL/min, assim como diâmetro de partícula de 0,545 mm foram tidos como favoráveis ao processo de adsorção no leito fixo e usados no estudo de mistura;
- Os estudos de mistura mostraram que a argila bentonítica apresentou afinidade na ordem Cu>Zn>Ni. Também evidenciou fortes efeitos de competitividade entre os íons de níquel e de zinco na quantidade de remoção útil;
- As curvas de ruptura de mistura, assim como as quantidades de remoção dos íons individuais nos experimentos de mistura evidenciaram que os íons de níquel competiam com os íons de zinco mais fortemente do que com os de cobre em misturas binárias. Em misturas ternárias, a adsorção sofreu influência significativa apenas dos íons de cobre. No caso das misturas ternárias frações maiores dos íons de níquel foram as que mais reduziram as quantidades de remoção nas diferentes frações de misturas estudadas;
- Para todos os fatores de resposta foi constatado, que os modelos mais adequados foram aqueles baseados no logaritmo neperiano,  $\ln(Q)$ ,  $\ln(Q_U)$  e  $\ln(ZTM)$ . O modelo cúbico especial foi capaz de descrever de modo

altamente preditivo e sem falta de ajuste o fator  $\ln(Q)$ . No entanto, apenas fatores quadráticos tiveram efeito estatisticamente significativo. Já no caso da quantidade útil de remoção o modelo quártico especial foi necessário para um ajuste parcialmente preditivo e sem falta de ajuste de  $\ln(Q_U)$ . Novamente, apenas fatores quadráticos tiveram efeitos estatisticamente significativos. Esse resultado evidenciou que antes da ruptura efeitos de competitividade e sinergia são os mais significativos e o número de pontos explorados na superfície triangular provavelmente deixou de cobrir pontos suficientes para a obtenção de um modelo que previsse com precisão a quantidade de remoção nesta etapa do processo. O modelo quártico especial prediz sem falta de ajuste, porém com preditividade questionável o  $\ln(ZTM)$ . Novamente apenas os fatores quadráticos tiveram efeitos estatisticamente significativos.

- As superfícies de resposta, obtidas com base nos modelos propostos, evidenciaram que tanto para  $Q$  quanto para  $Q_U$  a ordem de afinidade do adsorvente é  $Cu > Zn > Ni$ . Elas também evidenciaram a competitividade mais forte antes da ruptura do leito. A superfície de resposta da ZTM evidencia que a resistência à transferência de massa foi mais alta para frações crescentes de mistura de íons de níquel e de zinco. No caso dos íons de cobre a ZTM foi minimizada em frações crescentes.

### **Sugestões de trabalhos futuros**

- Simulações das curvas de ruptura experimentais usando modelos matemáticos cinéticos apropriados;
- Avaliar sistema operando em recirculação;
- Estudo do ciclo de reuso do adsorvente;
- Estudo comparativo com outros adsorventes economicamente viáveis tais como carvão ativado de bagaço de cana e algas marinhas;
- Avaliar adsorção de metais na argila bentonítica em efluentes reais com e sem reciclo.

## 6. REFERÊNCIAS

ABNT, "NBR 10.004 - Resíduos Sólidos – Classificação". (2004) Rio de Janeiro, Brasil, 63 p.

ABOLLINO, O; ACETO, M; MALANDRINO, M; SARZANINI, C; MENTASTI E; "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances", *Water Research* (2003), volume 37 1619-1627 pp.

ABREU, S. F; "Recursos Minerais do Brasil", Editora Edgard Blücher. Segunda edição (1973), Volume 1, São Paulo -SP.

AFONSO, J. C; NORONHA, L. A; FELIPE, R. P; "Laboratory waste management: recovery of elements and final disposal", *Química Nova*, July/Aug. 2003, volume 26, n° 4, 602-611 pp. ISSN 0100-4042.

ALEXANDRE, J; TOLEDO, R; SABOYA F; PEREIRA M; "Utilização de planejamento em rede Simplex na previsão de propriedades mecânicas de peças cerâmicas vermelhas", *Cerâmica* (2001), São Paulo, volume 47, número 303.

ALLOWAY, B. J; "Heavy metals in soil", Glasgow: Chapman & Hall, (1990), 339 p.

ALVAREZ, V. H; SCHAEFER, C. E. G. R; BARROS, N. F; MELLO, J. W. V; COSTA, L. M; "Tópicos em ciência do Solo", Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (2002), Capítulo 3, 103-142 pp.

ANA, "A Evolução da gestão dos Recursos Hídricos no Brasil / The evolution of Water Resources Management in Brazil", Edição Comemorativa do dia mundial das águas, Brasília, (2002) 44-45 pp. Disponível em:

<[http://www.ana.gov.br/AcoesAdministrativas/CDOC/biblioteca\\_CatalogoPublicacoes.asp](http://www.ana.gov.br/AcoesAdministrativas/CDOC/biblioteca_CatalogoPublicacoes.asp)>. Acesso em: 30/11/2006.

ARRIGADA, R; GARCÍA, R; CID, R; "Retención de Cromo y Mercurio com zeolitas naturales y sinteticas", *Catalizadores para la Protección Ambiental*, (1998), 207-212 pp. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/>>. Acesso em: 14/12/2006.

AVERS, D. M; DAVIS, A. P; GIETKA, P. M; "Removing Heavy Metals from Wastewater", *Engineering Research Center Report, University of Maryland- USA*, (1994). Disponível em:

<[http://www.mtech.umd.edu/MTES/docs/PMG\\_metal\\_precip\\_man-1.pdf](http://www.mtech.umd.edu/MTES/docs/PMG_metal_precip_man-1.pdf)>

BAILEY, S. E; OLIN T. J; BRICKA, R. M; ADRIAN. D. D; "A Review Of Potentially Low-Cost Sorbents For Heavy Metals", *Water Research*, (1999) volume 33, nº11, 2469-2479 pp.

BARAÚNA, O. S; "Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe", UFPE, Recife, 1991, 172 p.

BARNETT, W. B; "A calibration Algorithm for Atomic Absorption", *Spectrochim. Acta* 39B (1984), 829-836 pp.

BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F., et al., *Problemas Ambientales cón Soluciones Catalíticas*, CYTED – *Ciência y Tecnología para el Desarrollo*, 1ª Edición, Madrid, Espanã, (2001) 185p.

BISWAS, A. K; apud TUNDISI, J. G; "Recursos Hídricos", *Multiciência - O futuro do Recurso*, Outubro 2003. Número 1. 1 p. Disponível em:

< <http://www.multiciencia.unicamp.br/art03.htm>>. Acesso em 30/11/2006.

BROWNLEE, K. A; "Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc. (1960), New York, 236 p.

BRUNAUER, S; EMMETT, T.H; TELLER, F. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *J. American Chemical Society*, Easton (1939), v.60, n.2, 309-319 pp.

CADENA, F; RIZVI, R; PETERS, R. W; "Feasibility studies for removal of heavy metals from solution using tailored bentonite", *Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Twenty-Sencond Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, Drexel University (1990), 77 p.

CESAR, T. B; WADA, S. R; BORGES, R. G; "Zinco plasmático e estado nutricional em idosos", *Revista de Nutrição*, Campinas, Maio/Junho, 2005, volume 18, número 3, 357-365 pp.

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

CHU, K. H; "*Improved fixed bed models for metal biosorption*", *Chemical Engineering Journal* (2004), volume 97, 233-239 pp.

CONAMA, nº357, Diário Oficial da União, 17/04/2005, 23f.

CORNELL, J. A; "*Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data*". Segunda Edição, New York: John Wiley and Sons (1990).

DARCY, H; "*Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*", Dalmont, Paris (1856).

DELBIANCO, G. A. B; "Propriedades físico-químicas de vidrados cerâmicos preparados com rejeitos galvânicos atuando como corantes". Dissertação de mestrado em Física Aplicada - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro (2003), 97f.

FALKENMARK, M; LINDH, G (1974a); apud TUNDISI, J. G., Recursos Hídricos, Multiciência - O futuro do Recurso, n 1, Outubro 2003, 5 p. Disponível em: <<http://www.multiciencia.unicamp.br/art03.htm>>. Acesso em: 30/11/2006.

FILHO, A. P. C; GOMES, A. S; LUCAS, E. F; "Preparação e Caracterização de Organobentonita Modificada com Ionenos Alifáticos", *Polímeros Ciência e Tecnologia*, (2005), vol. 15, nº3, 212-217 pp.

GLEICK, Peter H; "*Water in Crisis: A guide to the world's Fresh Water Resources*", Oxford University Press, 1993.

GREGG, S. J; SING, K. L; "*Adsorption surface area porosity*", Academic Press, (1982), London.

- HAWLEY GG; "*The condensed chemical dictionary*". New York, NY (1981): Van Nostrand Reinhold Company. 273-274 pp.
- HOMEM, E. M; "Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita utilizando sistema de leito fluidizado". Dissertação de mestrado em Engenharia de Processos - Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas (2001).
- IUPAC; <<http://www.iupac.org/goldbook/M03853.pdf>> Acesso: 08/11/2005.
- KITTEL, C; "*Introduction to Solid State Physics*", John Wiley & Sons Inc., 6<sup>th</sup> edition, (1986), New York.
- KLUCAS, V. R; HANUS, F. J; RUSSELL, S. A; EVANS, H. J; "*Nickel: A micronutrient element for hydrogen-dependent growth of Rhizobium japonicum and for expression of urease activity in soybean leaves*", Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, (1983) Vol. 80, 2253-2257 pp.
- LANGMUIR, I; "*The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*", *Journal of the Am. Chem. Soc.*, (1918), 40 (9) 1361-1403 pp.
- LIDE, R. D; Handbook of Chemistry and Physics, 85th edition, CRC Press, 2004.
- LOWELL, S; SHIELDS, J. E; "*Powder Surface Area and Porosity*", Chapman & Hall Third Edition, (1991).
- MCCABE, W.L; SMITH, J.C; HARRIOT, P; "*Unit Operations of Chemical Engineering*", 1985.
- MELLAH, A; CHEGROUCHE, S; "*The Removal of Zinc from Aqueous Solutions by Natural Bentonite*" *Water Research*, 1997, volume 31, número 3, 621-629 pp.
- MELLANBY, K; "*Biologia da Poluição*", Temas de Biologia. São Paulo. Editora Universidade de São Paulo, 1982. Volume 28.
- MONSER, L; ADHOUM, N; "*Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater*", *Separation and Purification Technology*, (2002), volume 26, 137-146 pp.

- MOORE, J. W; RAMAMOORTHY, S; "*Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*", Editora Springer-Verlag, 1984, 268 p.
- NETO, B. B; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R. E; "Como Fazer Experimentos, Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria", Editora da UNICAMP (2001), Campinas, SP.
- NOGUEIRA, J. M; "Remoção de Cobre (Cu) em Argila Nacional", Relatório de pesquisa apresentado ao CNPq. FEQ/Unicamp. Campinas Julho, 2006, 18 f.
- OELME, F. W; "*Toxicity of heavy metals in the environment*". New York, M. Dekker, (1979), 970 p.
- PHS; "Toxicological Profile for Copper", US Department of Health and Human Service - Public Health Service (2004). Disponível em:  
<<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.html>>
- PRADAS, E. G; SANCHEZ, M. V; CRUZ, F. C; VICIANA, M. S; PEREZ, M. F; "*Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite*", *Journal of Chemical. Technology & Biotechnology* (1994), 289-295 pp.
- REIS, T. C., "Distribuição e Biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como NiCl<sub>2</sub> e biossólido", tese de doutorado. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" USP. Piracicaba, dezembro 2002, 118 f.
- RUPP, M.T.C; "Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos", tese de Doutorado, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1996.
- RICHTER, C. A; NETTO, A. M. J; "Tratamento de água", Ed. Edgard Blücher, 1991, São Paulo – SP.
- ROCCA, et al., "Resíduos Sólidos Industriais", CETESB, 1993, apud OLIVEIRA, S; PASQUAL A; "Avaliação de Parâmetros Indicadores de Poluição Por Efluente Líquido de Um Aterro Sanitário", *Engenharia Sanitária Ambiental*, (2004), volume 9 número 3 240-249 pp.

- ROUQUEROL, F; ROUQUEROL J; SING, K; "Adsorption by Powders and Porous Solids", Academic Press, London, 1999.
- RUTHVEN, D.M; "Principles of Adsorption and Adsorption Process", Editora John Wiley&Sons, New York, 1984, 29-30 pp.
- SANTOS, P. S.; "Ciência e Tecnologia de Argilas", Edgard Blücher, Segunda Edição, São Paulo, 1989. Volume 1.
- SANTOS, R. M., SILVA, M. G. C., "Remoção de Chumbo e Cádmio em Argila", Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas-SP, 2005.
- SEET, R. C. S. S; JOHAN, A; TEO, C. E. S; GAN, S. L; CHEST, K. H. L; "Inhalational Nickel Carbonyl Poisoning in Waste Processing Workers", ProQuest Medical Library (2005), 424 p.
- SILVA, G. L; ALCÂNTARA, C. V; SILVA, M. G. C; SILVA, V. L; MOTTA, M; "Avaliação da remoção de cor dos efluentes de indústrias testeis em colunas empacotadas com argilas esmectitas da região do Araripe / PE", Anais do 23º Congresso da ABES, Campo Grande-PA, 2005.
- SILVA, M. L. P; SOUSA, B. V; RODRIGUES, M. G. F; SEBOK, C. F; KLEINÜNBBING, S. J; SILVA, M. G. C; "Estudo da Remoção de íons Cádmio em Efluente Sintético pela Argila Bentonítica de Pernambuco", Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Santos-SP, 2006. 1271-QM2.
- SUMÁRIO MINERAL (2005), 2 f. Disponível para "download" em:  
<[http://www.dnpm.gov.br/mostra\\_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=536](http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=536)>  
Acesso em: 20/12/2006.
- TREYBAL, R. E; "Mass Transfer Operations", New York, McGraw-Hill, 1955.
- TRUMBO, P; YATES, A. A; (2001), apud KOURY, J. C; DONANGELO, C. M; "Zinco, estresse oxidativo e atividade física", Revista de Nutrição, Outubro/Dezembro 2003, volume16, número.4, 433-441 pp.

TUNDISI, J. G., Recursos Hídricos, Multiciência - O futuro do Recurso, número 1. Outubro 2003, 1p. Disponível em: <<http://www.multiciencia.unicamp.br/art03.htm>>. Acesso em: 30/11/2006.

UNVALA, H. A.; *US Patent 4, 238,830. December 9, 1980.*

U.S.G.S. – United States Geological Survey, Mineral Commodities Summaries, January, 2005. 114-115 p. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2005/mcs2005.pdf>>. Acesso em 13/03/2007.

VACCARI, A; “*Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays*”, *Catalysis today* (1998), volume 31, 53-71 pp.

VALENZUELA-DIAZ, F. R.; SANTOS, P. de S; SANTOS, H. S; “A importância das argilas industriais brasileiras”. *Química Industrial*, 1992.

VENGRIS, T., BINKIENÉ, R., SVEIKAUSKAITÉ, A., “*Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent*”, *Applied Clay Science* (2001), 18, 183-190 pp.

WEBB, P. A., ORR, C. O., *Analytical Methods in Fine Particle Technology* Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1997.

WELLS, C. M; PATEL, K; LYDDIATT, A; “*Liquid fluidized bed absorption*”, In: *Verral MS Hudson MJ. Editors. Separations for Biotechnology, London, Ellis Horwood*, 1987, 217-224 pp.

WHO, “*Trace elements in human nutrition and health*”. Geneva, 1996.

WILSON, K; (1912) apud BRITO, J C. F; COUTINHO, M. A. P; ALMEIDA, H. J. F; NÓBREGA, P. V; “Doença de Wilson: diagnóstico clínico e sinais das “faces do panda” à ressonância magnética. Relato de caso”, *Neuro-Psiquiatria* (2005), volume 63 número 1, São Paulo.

WRI, et al., apud REVENGA, C. "*Will there be enough water?*". *Pilot Analysis of Global Ecosystems: Freshwater Systems*, Greg Monk, Outubro, 2000, 3p.

Disponível em:

[http://earthtrends.wri.org/features/view\\_feature.php?theme=2&fid=17](http://earthtrends.wri.org/features/view_feature.php?theme=2&fid=17)

Acesso em 30/11/2006.

ZAMBON, G. A; "Remoção de Chumbo (Pb<sup>2+</sup>) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita", tese de mestrado em Engenharia Química , FEQ/Unicamp. Campinas, março 2003. 121f.

# APÊNDICES

Apêndice 1: DADOS DA ISOTERMA DE FISSORÇÃO

Bentonita natural		Bentonita Calcificada	
Pr	V.A. (cm <sup>3</sup> /g)	Pr	V.A. (cm <sup>3</sup> /g)
0,005	7,659	0,005	7,56
0,01	9	0,01	9,063
0,02	10,209	0,0201	10,231
0,0401	11,356	0,0401	11,264
0,0702	12,375	0,0702	12,332
0,1003	13,157	0,1005	13,103
0,1304	13,995	0,1306	13,79
0,1622	14,53	0,1608	14,437
0,2009	15,154	0,2009	15,258
0,2306	15,713	0,2315	15,856
0,2606	16,181	0,2614	16,434
0,3008	16,752	0,3019	17,22
0,3508	17,433	0,3522	18,18
0,401	18,083	0,4023	19,158
0,5013	19,321	0,5027	21,128
0,6014	20,511	0,6035	23,136
0,7017	21,715	0,7063	25,534
0,8021	22,942	0,8052	28,175
0,903	24,321	0,9045	31,896
0,9822	25,439	0,9829	36,491

### MÉTODO-t

Bentonita natural		Bentonita calcificada	
Vol. Microporo	0,004939 cm <sup>2</sup> /g	Vol. Microporo	0,002692 cm <sup>3</sup> /g
Área microporo	9,7673 m <sup>2</sup> /g	Área microporo	5,6702 m <sup>2</sup> /g
Área Externa	47,3673 m <sup>2</sup> /g	Área Externa	147,7531 m <sup>2</sup> /g
Fração microporo	19%	Fração microporos	11%

Apêndice 2: DADOS DISTRIBUIÇÃO DE POROS OBTIDO DA FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Argila bentonítica "in natura"		Argila bentonítica calcificada	
Diâmetro (Å)	D.V. (cm <sup>3</sup> /g.Å)	Diâmetro (Å)	D. V. (cm <sup>3</sup> /g.Å)
236,7	2,35576E-06	239,6	9,24995E-06
122	2,56632E-05	123,7	6,62338E-05
77,5	7,20845E-05	78,5	0,000145125
55,2	0,000144918	55,5	0,000263105
41,9	0,000242301	41,8	0,000370696
32,8	0,00037025	32,7	0,000535185
28,1	0,000492188	27,9	0,000671563
25,1	0,000575862	24,9	0,000718276
22,7	0,000667619	22,5	0,00080381
20,9	0,000780667	20,7	0,000804
19,4	0,001060714	19,2	0,000809333

Argila bentonítica "in Natura"		Argila bentonítica Calcinada	
<i>D</i> (Å)	<i>D.V.</i> (cm <sup>3</sup> /g.Å)	<i>D</i> (Å)	<i>D.V.</i> (cm <sup>3</sup> /g.Å)
858135	4,56258E-09	356143	1,30722E-08
718200	7,28546E-09	326832	1,23887E-08
509496	1,01027E-08	268305	2,61345E-08
381616	1,35716E-08	225143	2,75544E-08
309237	1,60589E-08	191197	3,29916E-08
267190	2,6569E-08	154932	4,16857E-08
224612	2,32553E-08	125788	5,57039E-08
191064	2,74037E-08	101671	6,8948E-08
154945	3,47699E-08	81401	2,30893E-08
125711	3,98327E-08	66357	0
101622	3,9501E-08	52613	0
81384	5,96562E-08	40201	0
66343	0	32635	0
52746	0	26825	0
40582	0	21952	0
33084	5,88986E-08	17860	0
27120	9,14715E-08	14313	0
22098	1,24084E-07	11637	3,62008E-07
17966	1,86502E-07	9284	3,81193E-07
14368	2,08749E-07	7420	3,53733E-07
11651	3,33932E-07	6064	6,77548E-07
9301	4,54727E-07	4879	4,07302E-06
7454	6,04194E-07	3671	8,1312E-07
6077	1,38259E-06	2958	3,96707E-06
4841	1,83327E-06	2472	3,69751E-06
3681	2,45294E-06	1926	6,10605E-06
2980	3,95798E-06	1591	6,41679E-06
2434	5,55915E-06	1312	1,17494E-05
1943	7,76452E-06	1064	2,52694E-05
1627	1,25811E-05	842	3,43817E-05
1305	1,9602E-05	683	8,21262E-05
1057	3,10354E-05	563	0,000143719
848	4,88247E-05	453	0,000357857
689	8,83673E-05	362	0,00051096
565	0,000161345	294	0,000530261
454	0,000310063	237	0,000515597
364	0,000310525	191	0,0006858
294	0,000290954	155	0,000727445
237	0,00036982	124	0,00074889
191	0,000353606	100	0,001257826
154	0,00037784	82	-0,002027757
124	0,000475662	66	-0,00032517
101	0,000685119	63	0,000126984
82	0,000636421		

## Apêndice 4: TESTE HIDRODINÂMICO DO LEITO FIXO

Para as vazões mais baixas (até 10 mL/min) tetracloreto de carbono foi usado como fluido manométrico. A partir daí mudou-se para mercúrio para que fosse possível mensurar a queda de pressão ao longo de toda a faixa de vazão desejada.

$W$ (mL/min)	$\Delta P$ (Pa)	$W$ (mL/min)	$\Delta P$ (Pa)	$W$ (mL/min)	$\Delta P$ (Pa)
0	0	14	781,16	40	1938,26
2	48,82	16	976,46	50	2153,08
4	97,65	18	1171,75	60	2221,44
6	195,29	20	1318,21	70	2338,61
8	292,94	22	1415,86	80	2353,26
10	488,23	24	1464,68		
12	634,70	30	1567,21		

Apêndice 5: DADOS DAS CURVAS DE RUPTURA DA BENTONITA COM ÍONS DE NÍQUEL NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2<sup>2</sup>

1: $C_0=10$ ppm; $W=5$ mL/min		2: $C_0=30$ ppm; $W=5$ mL/min		3: $C_0=10$ ppm; $W=15$ mL/min		4: $C_0=30$ ppm; $W=15$ mL/min	
$t$ (min)	$C/C_0$	$t$ (min)	$C/C_0$	$t$ (min)	$C/C_0$	$t$ (min)	$C/C_0$
0	0	0	0	0	0	0	0
4	0,24	4	0,31	4	0,42	4	0,54
8	0,26	8	0,34	8	0,43	8	0,57
12	0,25	12	0,36	12	0,44	12	0,57
16	0,26	16	0,35	16	0,44	16	0,60
20	0,26	20	0,35	20	0,44	20	0,59
30	0,29	30	0,36	30	0,46	30	0,63
40	0,27	40	0,37	40	0,46	40	0,66
50	0,27	50	0,37	50	0,47	50	0,69
60	0,24	60	0,38	60	0,48	60	0,70
71	0,27	70	0,37	70	0,48	70	0,71
80	0,25	80	0,37	80	0,48	80	0,73
90	0,25	90	0,38	90	0,49	90	0,72
121	0,25	120	0,40	120	0,50	120	0,72

## CONTINUAÇÃO Do Apêndice 5 NOS PONTOS CENTRAIS

Central 1: $C_0=20$ ppm, $W=10$ mL/min		Central 2: $C_0=20$ ppm, $W=10$ mL/min		Central 3: $C_0=20$ ppm, $W=10$ mL/min	
$t$ (min)	$C/C_0$	$t$ (min)	$C/C_0$	$t$ (min)	$C/C_0$
0	0	0	0	0	0
4	0,34	4	0,36	5	0,39
8	0,37	8	0,34	*	*
12	0,37	12	0,38	15	0,41
16	0,39	16	0,40	*	*
20	0,39	20	0,38	25	0,43
30	0,40	30	0,41	35	0,42
42	0,40	40	0,40	45	0,43
50	0,41	50	0,41	*	*
60	0,42	66,25	0,42	60	0,44
70	0,43	70	0,43	*	*
80	0,44	80	0,45	80	0,45
90	0,46	90	0,46	100	0,47
120	0,47	120,17	0,46	120	0,48

Apêndice 6: DADOS DAS CURVAS DE RUPTURA DA BENTONITA COM OS ÍONS DE ZINCO NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2<sup>2</sup>

1: $C_0=10$ ppm; $W=5$ mL/min		2: $C_0=30$ ppm; $W=5$ mL/min		3: $C_0=10$ ppm; $W=15$ mL/min		4: $C_0=30$ ppm; $W=15$ mL/min	
$t$ (min)	$C/C_0$	$t$ (min)	$C/C_0$	$t$ (min)	$C/C_0$	$t$ (min)	$C/C_0$
0	0	0	0	0	0	0	0
4,33	0,25	4	0,27	4	0,46	4	0,48
8,25	0,25	8	0,29	8	0,47	8	0,52
12	0,26	12	0,31	12	0,49	12	0,54
16,68	0,27	16	0,31	16	0,49	16	0,54
20	0,27	20	0,32	20	0,49	20	0,55
30	0,26	30	0,34	30	0,49	30	0,58
40	0,27	40	0,35	40	0,50	40	0,59
50	0,26	50	0,35	50	0,50	50	0,59
60	0,26	60	0,36	60	0,51	60	0,61
71	0,25	71	0,37	70	0,51	70	0,61
80	0,26	80	0,36	80	0,53	80	0,63
90	0,26	90	0,37	90	0,53	90	0,63
120	0,26	120	0,39	120	0,55	120	0,65

## CONTINUAÇÃO DO Apêndice 6 NOS PONTOS CENTRAIS

Central 1: $C_0=20 \text{ ppm}$ , $W=10 \text{ mL/min}$		Central 2: $C_0=20 \text{ ppm}$ , $W=10 \text{ mL/min}$		Central 3: $C_0=20 \text{ ppm}$ , $W=10 \text{ mL/min}$	
$t \text{ (min)}$	$C/C_0$	$t \text{ (min)}$	$C/C_0$	$t \text{ (min)}$	$C/C_0$
0	0	0	0	0	0
4	0,35	4	0,37	5	0,33
8	0,36	8	0,41	*	*
12	0,38	12	0,42	15	0,36
16	0,39	16	0,43	*	*
20	0,39	20	0,43	25	0,37
30	0,40	30	0,44	35	0,38
40	0,41	40	0,46	45	0,39
50	0,41	50	0,45	*	*
60	0,42	60	0,47	60	0,40
70	0,44	70	0,47	*	*
80	0,44	80	0,49	80	0,42
90	0,46	90	0,49	100	0,43
120	0,46	120	0,51	120	0,45

## Apêndice 7: DADOS DAS CURVAS DE RUPTURA DOS ENSAIOS MONOCOMPONENTE DO PLANEJAMENTO DE MISTURA

Experimento Ni (1,0,0)			Experimento Zn (0,1,0)			Experimento Cu (0,0,1)		
$W = 5,1 \text{ mL/min}$			$W = 5,1 \text{ mL/min}$			$W = 5,1 \text{ mL/min}$		
$t_{RES} = 1,8 \text{ min}$			$t_{RES} = 1,8 \text{ min}$			$t_{RES} = 1,8 \text{ min}$		
$t \text{ (min)}$	UVL	$C1/C_0$	$t \text{ (min)}$	UVL	$C2/C_0$	$t \text{ (min)}$	UVL	$C3/C_0$
0	0	1,00	0	0	0,00	0	0	0,00
30	17	0,00	30	16	0,00	30	16	0,00
60	34	0,06	60	31	0,01	60	31	0,00
90	51	0,18	90	47	0,07	110	57	0,05
120	68	0,32	120	63	0,13	120	63	0,08
150	85	0,45	150	78	0,25	150	78	0,19
180	102	0,57	180	94	0,35	180	94	0,31
240	136	0,75	240	125	0,56	241,2	126	0,53
300	170	0,85	305	159	0,72	305	159	0,64
360	204	0,91	360	188	0,81	360	188	0,77
420	238	0,97	420	219	0,86	420	219	0,84
480	272	0,99	480	250	1,00	480	250	0,90
			540	282	1,00	540	282	0,92

## Apêndice 8: DADOS DAS CURVAS DE RUPTURA DAS MISTURAS BINÁRIAS

Experimento Ni/Zn (1/2,1/2,0)					Experimento Ni/Zn (1/2,0,1/2)					Experimento Ni/Cu (0,1/2, 1/2)				
$W = 4,99 \text{ mL/min}$					$W = 4,95 \text{ mL/min}$					$W = 4,9 \text{ mL/min}$				
$t_{RES} = 1,9 \text{ min}$					$t_{RES} = 2,0 \text{ min}$					$t_{RES} = 1,8 \text{ min}$				
$t$ (min)	UVL	$\frac{C_1}{C_1(0)}$	$\frac{C_2}{C_2(0)}$	$\frac{C}{C_0}$	$t$ (min)	UVL	$\frac{C_1}{C_1(0)}$	$\frac{C_3}{C_3(0)}$	$\frac{C}{C_0}$	$t$ (min)	UVL	$\frac{C_2}{C_2(0)}$	$\frac{C_3}{C_3(0)}$	$\frac{C}{C_0}$
0	0	0,00	0,00	0,00	0	0	0,00	0,00	0,00	0	0	0,00	0,00	0,00
30	16	0,00	0,00	0,00	30	15	0,00	0,00	0,00	30	16	0,01	0,00	0,00
60	31	0,11	0,02	0,07	60	31	0,02	0,00	0,01	60	32	0,07	0,00	0,00
90	47	0,19	0,09	0,14	90	46	0,09	0,01	0,05	90	48	0,10	0,00	0,05
120	63	0,27	0,19	0,23	120	62	0,22	0,04	0,13	120	64	0,20	0,02	0,08
150	79	0,39	0,30	0,34	150	77	0,34	0,09	0,22	150	80	0,34	0,08	0,19
180	95	0,51	0,39	0,46	180	93	0,48	0,18	0,33	180	96	0,45	0,16	0,31
210	110	0,62	0,48	0,55	210	108	0,60	0,30	0,45	210	112	0,53	0,25	0,53
240	126	0,67	0,56	0,61	240	124	0,68	0,41	0,54	240	128	0,61	0,36	0,64
300	158	0,74	0,68	0,71	300	154	0,80	0,59	0,70	300	160	0,71	0,54	0,77
360	190	0,84	0,75	0,80	360	185	0,87	0,74	0,80	360	191	0,77	0,65	0,84
420	221	0,90	0,82	0,86	420	216	0,92	0,81	0,87	420	223	0,84	0,74	0,90
480	253	0,91	0,87	0,89	480	246	0,96	0,88	0,92	480	255	0,86	0,77	0,92
536	282	0,94	0,90	0,92	550	282	0,98	0,91	0,94	540	287	0,91	0,86	0,89

## Apêndice 9: DADOS DAS CURVAS DE RUPTURA DAS MISTURAS TERNÁRIAS

Experimento Ni/Zn/Cu (2/3,1/6, 1/6)						Experimento Ni/Zn/Cu (1/6,2/3,1/6)					
$W = 4,98 \text{ mL/min}$						$W = 5,07 \text{ mL/min}$					
$t_{RES} = 1,86 \text{ min}$						$t_{RES} = 1,78 \text{ min}$					
$t$ (min)	UVL	$\frac{C_1}{C_1(0)}$	$\frac{C_2}{C_2(0)}$	$\frac{C_3}{C_3(0)}$	$\frac{C}{C_0}$	$t$ (min)	UVL	$\frac{C_1}{C_1(0)}$	$\frac{C_2}{C_2(0)}$	$\frac{C_3}{C_3(0)}$	$\frac{C}{C_0}$
0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	16	0,00	0,00	0,00	0,00	30	17	0,00	0,00	0,00	0,00
60	32	0,04	0,00	0,00	0,03	60	34	0,04	0,00	0,00	0,01
90	48	0,09	0,03	0,00	0,07	90	51	0,09	0,06	0,00	0,05
120	65	0,20	0,13	0,03	0,16	120	67	0,15	0,15	0,00	0,13
150	81	0,31	0,23	0,04	0,26	150	84	0,29	0,27	0,00	0,23
180	97	0,43	0,36	0,09	0,36	180	101	0,36	0,38	0,03	0,32
210	113	0,54	0,47	0,10	0,46	210	118	0,48	0,50	0,05	0,42
240	129	0,63	0,56	0,15	0,54	240	135	0,54	0,58	0,17	0,51
300	162	0,75	0,69	0,35	0,68	300	169	0,70	0,69	0,29	0,62
360	194	0,82	0,74	0,53	0,76	360	202	0,79	0,78	0,46	0,73
420	226	0,87	0,81	0,71	0,83	420	236	0,84	0,87	0,59	0,82
480	259	0,90	0,85	0,84	0,88	480	270	0,88	0,89	0,70	0,86
540	291	0,90	0,89	0,90	0,90	540	303	0,90	0,91	0,75	0,89

CONTINUAÇÃO DO Apêndice 9: DADOS DAS CURVAS DE RUPTURA DAS MISTURAS  
TERNÁRIAS

Experimento Ni/Zn/Cu (1/6, 1/6,2/3)						Experimento Ni/Zn/Cu (1/3,1/3,1/3)					
$W = 5,08 \text{ mL/min}$						$W = 5,00 \text{ mL/min}$					
$t_{RES} = 1,81 \text{ min}$						$t_{RES} = 1,98 \text{ min}$					
$t$ (min)	UVL	$\frac{C_1}{C_1(0)}$	$\frac{C_2}{C_2(0)}$	$\frac{C_3}{C_3(0)}$	$\frac{C}{C_0}$	$t$ (min)	UVL	$\frac{C_1}{C_1(0)}$	$\frac{C_2}{C_2(0)}$	$\frac{C_3}{C_3(0)}$	$\frac{C}{C_0}$
0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	16	0,00	0,02	0,00	0,00	30	15	0,00	0,00	0,00	0,00
60	33	0,00	0,03	0,00	0,00	60	30	0,03	0,02	0,00	0,02
90	49	0,09	0,10	0,01	0,04	90	46	0,14	0,09	0,00	0,08
120	66	0,21	0,22	0,05	0,10	120	61	0,25	0,21	0,04	0,17
150	82	0,32	0,33	0,12	0,19	150	76	0,35	0,32	0,10	0,26
180	98	0,41	0,47	0,21	0,29	180	91	0,42	0,43	0,17	0,34
210	115	0,53	0,56	0,33	0,40	210	107	0,51	0,52	0,28	0,44
240	131	0,58	0,64	0,42	0,49	240	122	0,59	0,60	0,38	0,52
300	164	0,69	0,70	0,60	0,63	300	152	0,70	0,68	0,51	0,64
360	197	0,75	0,81	0,68	0,71	360	183	0,81	0,75	0,61	0,72
420	230	0,80	0,84	0,79	0,80	420	213	0,86	0,79	0,68	0,78
480	262	0,83	0,87	0,81	0,82	480	244	0,87	0,82	0,71	0,80
540	295	0,90	0,88	0,86	0,87	540	274	0,91	0,83	0,73	0,83
						555	282	0,92	0,84	0,74	0,84

Réplica Experimento Ni/Zn/Cu (1/3,1/3, 1/3)						Tréplica Experimento Ni/Zn/Cu (1/3,1/3, 1/3)					
$W = 5,03 \text{ mL/min}$						$W = 5,02 \text{ mL/min}$					
$t_{RES} = 1,98 \text{ min}$						$t_{RES} = 1,76 \text{ min}$					
$t$ (min)	UVL	$\frac{C_1}{C_1(0)}$	$\frac{C_2}{C_2(0)}$	$\frac{C_3}{C_3(0)}$	$\frac{C}{C_0}$	$t$ (min)	UVL	$\frac{C_1}{C_1(0)}$	$\frac{C_2}{C_2(0)}$	$\frac{C_3}{C_3(0)}$	$\frac{C}{C_0}$
0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	15	0,00	0,00	0,00	0,00	30	16	0,00	0,00	0,00	0,00
60	30	0,02	0,02	0,00	0,01	60	31	0,03	0,01	0,00	0,01
90	45	0,08	0,07	0,00	0,05	90	47	0,09	0,05	0,02	0,05
120	60	0,17	0,18	0,02	0,13	120	62	0,18	0,15	0,03	0,12
153	77	0,28	0,33	0,06	0,23	150	78	0,28	0,27	0,05	0,20
180	90	0,38	0,45	0,11	0,32	180	93	0,36	0,39	0,11	0,29
210	105	0,46	0,57	0,20	0,41	210	109	0,48	0,51	0,19	0,39
240	120	0,51	0,60	0,28	0,47	240	124	0,54	0,59	0,29	0,47
300	150	0,66	0,72	0,47	0,62	300	155	0,70	0,72	0,49	0,63
360	180	0,75	0,80	0,63	0,73	360	186	0,78	0,80	0,64	0,74
420	210	0,79	0,84	0,72	0,79	420	217	0,85	0,84	0,74	0,81
480	240	0,85	0,86	0,78	0,83	480	248	0,88	0,89	0,83	0,87
540	270	0,90	0,87	0,81	0,86	544	281	0,93	0,92	0,89	0,91
590	295	0,95	0,92	0,82	0,90						